



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

---

**FACULTAD DE INGENIERÍA**

**Tercera Ley de la  
Termodinámica y sus  
aplicaciones a las Ciencias de  
la Tierra**

**MATERIAL DIDÁCTICO**

Que para obtener el título de

**Ingeniero Geólogo**

**P R E S E N T A**

Jose Alejandro Mejia Rojo

**ASESOR DE MATERIAL DIDÁCTICO**

Ing. Javier Arellano Gil



**Ciudad Universitaria, Cd. Mx., 2021**



Este trabajo escrito para titulación fue realizado dentro del marco del Programa de Apoyo a Proyectos Para Innovar y Mejorar la Educación, de la UNAM PE101920 (PROYECTO PAPIME PE101920), consistente en la elaboración del libro digital “Termodinámica para Ciencias de la Tierra: Fundamentos y aplicaciones”.

## Contenido

<b>RESUMEN</b> .....	1
<b>ABSTRACT</b> .....	2
<b>I. Introducción</b> .....	3
<b>Antecedentes históricos</b> .....	3
<b>Objetivos</b> .....	4
<b>Problemática de enseñanza</b> .....	4
<b>Metodología</b> .....	5
<b>Material a desarrollar</b> .....	5
<b>II. Conceptos fundamentales de la Tercera Ley de la Termodinámica</b> .....	7
<b>III. Teoremas y enunciados de la tercera ley de la termodinámica.</b> .....	13
<b>a. Teorema de Nernst.</b> .....	13
<b>b. Enunciado de Nernst-Simon.</b> .....	14
<b>IV. Calores específicos y otras propiedades a baja temperatura</b> .....	15
<b>V. Evidencia experimental de la tercera ley de la Termodinámica</b> .....	19
<b>VI. Obtención de las constantes de equilibrio y funciones Termodinámicas</b> 22	
<b>Entropía</b> .....	22
<b>Energía libre de Gibbs</b> .....	23
<b>Constantes de equilibrio</b> .....	24
<b>VII. Cero absoluto</b> .....	26
<b>La inalcanzabilidad del 0 absoluto</b> .....	26
<b>Entropía residual</b> .....	27
<b>VIII. Aplicaciones a las Ciencias de la Tierra de la tercera ley de la Termodinámica.</b> .....	30
<b>Entropía configuracional</b> .....	32
<b>Minerales</b> .....	32
<b>Cristales imperfectos</b> .....	34
<b>Entropía Isotópica</b> .....	34
<b>Entropía Magnética</b> .....	37
<b>Anomalía Lambda</b> .....	39
<b>Relaciones de la termodinámica con respecto al tiempo</b> .....	40

<b>IX. Conclusiones</b> .....	42
<b>Cuestionarios de autoevaluación</b> .....	43
<b>Referencias</b> .....	49
<b>Apéndice 1: Respuesta a los cuestionarios de autoevaluación</b> .....	52
<b>Apéndice 2: Diapositivas</b> .....	67

## RESUMEN

En este trabajo nos ocuparemos de la revisión de la Tercera Ley de la Termodinámica y su papel en las geociencias, particularmente en mineralogía y cristalografía, aunque también ayuda a comprender conceptos importantes de otras áreas de las Ciencias de la Tierra.

La Tercera Ley de la Termodinámica es un componente fundamental en el estudio de la termodinámica pues nos permite calcular, entre otras variables, la entropía de las sustancias únicamente a partir de datos calorimétricos. Su concepción se debe a Walther Nernst quien en 1905 publicó sus investigaciones sobre la aproximación de la Entalpía y la Energía libre de Gibbs a un mismo valor conforme las sustancias se aproximan al 0 absoluto, implicando que la entropía también se vuelve 0 a 0 K. Este concepto fue más tarde ampliado por Simon ante las críticas que enfrentó el Teorema de Nernst debido a sus limitaciones. El Teorema de Nernst vio la luz en un período donde las investigaciones sobre las propiedades de las sustancias a baja temperatura eran escasas, poco a poco se presentó información sobre el comportamiento de la capacidad calorífica y por tanto la entropía con la disminución de temperatura. Eventualmente la validez de la tercera ley o el Teorema de Nernst fue demostrada mediante diferentes trabajos, particularmente a través de los esfuerzos de William Giauque, mismos que le valieron el Premio Nobel de Química en 1949.

Gracias a la Tercera Ley de la Termodinámica podemos predecir la entropía de las sustancias a determinadas temperaturas, lo que nos permite realizar cálculos y predicciones de las sustancias que de otro modo no serían posibles, a saber: nos permite obtener constantes de equilibrio y valores de la energía libre de Gibbs únicamente a partir de datos calorimétricos. Una de las principales limitaciones de la tercera Ley fue la imposibilidad de alcanzar el 0 absoluto y por tanto la imposibilidad de determinar si las sustancias puras en realidad alcanzan una entropía de 0, por ello es necesario analizar la imposibilidad de alcanzar 0°K. La otra limitación es planteada por la imposibilidad de encontrar una sustancia que verdaderamente se encuentre en equilibrio químico conforme a lo sugerido por Simon, por ello hemos de analizar la estructura cristalina de los materiales para determinar si existen imperfecciones, isótopos, mezclas de otras sustancias y entropía magnética. Una vez que hemos comprendido la entropía como algo más que solo una magnitud o un concepto vagamente relacionado con el orden, entonces podemos aventurarnos a explorar su papel en el destino final de nuestro universo y en el avance del tiempo.

## ABSTRACT

This work reviews the Third Law of Thermodynamics and explores its role in geosciences, in particular that which concerns mineralogy and crystallography, it will also serve as a tool to comprehend intricacies of said earth sciences subjects.

The Third Law of Thermodynamics is an important part of any thermodynamics course for it explains the process of estimating the entropy value of substances solely through calorimetric data. We owe its conception to Walther Nernst who in 1905 published his investigations on the approximation of Enthalpy and Gibbs free energy to a same value as temperature decreased implying that entropy would drop to 0 at 0°K, this would come to later be known as the Nernst Heat Theorem. Years later, Simon would build upon this concept stating that the only substances to ever achieve 0 entropy were those that were in equilibrium, therefore effectively silencing those who opposed the NHT. The NHT was published during a period in which low temperature measurements were scarce, time brought more information on the subject and particularly on heat capacity behavior at low temperatures and therefore entropy's. Eventually, the Third Law's or NHT's validity was demonstrated through many works, particularly those published by William Giauque who for his work was awarded a Chemistry Nobel Prize in 1949.

It is thanks to the third law that we are able to calculate and predict entropy of different substances at different temperatures, equilibrium constants and Gibbs' free energy values using solely calorimetric data. One of the main limitations of the third law was the impossibility of reaching 0°K and therefore the impossibility of demonstrating the third law's truthfulness which in turn pushes us to understand the unattainability of absolute 0. The other limitation is the impossibility of obtaining a substance which is in a true equilibrium state as stated by Simon, thus we have to analyze the crystal lattice for imperfections, isotopes, mixtures of other substances and magnetic entropy. Having understood entropy from a point of view and understood it not only as a magnitude or as a concept vaguely related to disorder, it is easier to understand its role on the final fate of our universe and on why time elapses.

## I. Introducción

### Antecedentes históricos

El desarrollo de las primeras dos leyes de la termodinámica propició numerosas investigaciones, entre ellas algunas orientadas a la industria química, las que fueron de gran utilidad para predecir la dirección y la fuerza causante de ciertas reacciones y así mejorar los resultados de estas, con lo que se logró obtener procesos de producción mucho más eficientes. Durante la segunda mitad del siglo XIX Marcellin Berthelot y Julius Thomsen midieron el calor de formación de muchas sustancias y con ello, propusieron ciertos conceptos: Berthelot redactó en 1860, el principio de trabajo máximo, el cual establece que aquellas reacciones químicas que no requirieran energía externa se moverían hacia la producción de la(s) sustancia(s) que produjeran la mayor cantidad de calor posible. Thomsen, por su parte, propuso en 1850 que las reacciones químicas espontáneas generan calor. Sin embargo, basta con observar algunas reacciones endotérmicas para concluir que esto era un error, un ejemplo claro es el hielo cuando se derrite. Alrededor de 1860, August F. Horstmann observó que las reacciones endotérmicas siempre alcanzaban el equilibrio antes de consumir todos los reactivos, pero fue ignorado por Berthelot. Algunos años más tarde, W. Gibbs y H. Von Helmholtz demostraron que la energía libre es la que determinaba la favorabilidad de las reacciones y propusieron la siguiente ecuación:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

Donde

$\Delta H$ : Entalpía

$\Delta S$ : Entropía

$\Delta G$ : Energía Libre

T: Temperatura

Dado que no tenían manera de consultar las tablas de entropía que hoy poseemos gracias al desarrollo de la tercera ley, en aquel tiempo  $\Delta S$  era considerado como una constante de integración y si querían obtener la entropía de una sustancia debían despejarla de la ecuación anterior cuando conocían el resto de los valores.

Después, entre 1880 y 1905 se pretendió calcular la entropía de una reacción, en estos esfuerzos participaron notables químicos como Le Chatelier, Fritz Haber, Theodore Richards y Walter Nernst, hasta que este último resolvió el problema.

## **Objetivos**

Investigar a detalle la Tercera Ley de la Termodinámica, analizarla y describirla enfocando dicho análisis a las Ciencias de la Tierra para producir material didáctico que explique los antecedentes de la ley, sus fundamentos, el concepto central y las implicaciones que tiene. Además de estudiar el papel que desempeñan diversos elementos que constituyen los materiales cristalinos y no cristalinos en la entropía de los materiales, así como el papel que tienen las sustituciones y las implicaciones que presentan las sutiles diferencias que presentan los isótopos.

De manera adicional, el estudio de este material permitirá que los alumnos que deseen profundizar en materia de termodinámica cuenten con material bibliográfico de consulta actualizado y en español, con teoría, ejemplos y aplicaciones de la Tercera Ley de la Termodinámica a las Ciencias de la Tierra.

El material bibliográfico, que será de libre y fácil acceso, formará parte de un capítulo del libro digital “Termodinámica para Ciencias de la Tierra: Fundamentos y Aplicaciones”, que será publicado por la Facultad de Ingeniería de la UNAM; dicho libro constituye el producto principal del proyecto PAPIME: PE101920, para apoyar el mejoramiento de la enseñanza en las carreras de Ingeniería y licenciaturas afines.

## **Problemática de enseñanza**

La materia de Fundamentos de Termodinámica y Electricidad y Magnetismo fue retirada del programa de Ingeniería Geológica en el plan de estudios 2016, por lo que la enseñanza de la Termodinámica ha quedado relativamente dispersa en el temario de varias asignaturas de la carrera. Algunos temas se imparten dentro de los programas de Física, Mineralogía, Geoquímica y Petrologías Ígnea, Sedimentaria y Metamórfica. En lo que se refiere a las ingenierías Geofísica, en Minas y Metalurgia y Petrolera, el programa contempla una materia denominada Termodinámica para la primera y Fundamentos de Termodinámica y Electromagnetismo para las últimas dos, sin embargo, ninguno de los cursos contempla el estudio de la Tercera Ley de la Termodinámica, solo de las dos primeras. Con el estudio de la tercera ley se comprenderán mejor varios procesos naturales que ocurren en el Sistema Tierra y que son importantes en ingeniería.

Gracias a nuestra formación como científicos de la Tierra y particularmente al esfuerzo que se dedica a la comprensión de la estructura cristalina, los alumnos de la División de Ingeniería en Ciencias de la Tierra (DICT) nos encontramos en una posición única y ventajosa para entender la Tercera Ley de la Termodinámica y sus implicaciones; ya que por ejemplo, el estudiar el comportamiento de la entropía no solo puede resultar sencillo, sino que fortalece las bases teóricas de cristalografía que son básicas en Geociencias. De esta manera, el material didáctico puede ser empleado por alumnos, no solo para mejorar las bases obtenidas en el aula, sino también para introducir al alumno al estudio de cuestiones termodinámicas más profundas. Por otro lado, será de utilidad para los profesores de asignaturas

relacionadas con la Termodinámica, ya que contendrá ejemplos y aplicaciones prácticas que pueden ser utilizados para favorecer el proceso de enseñanza-aprendizaje y fortalecer el logro del aprendizaje significativo.

## **Metodología**

Se investigó en diferentes textos que versan sobre la Tercera Ley de la Termodinámica, obteniéndose de esta manera un panorama más completo de los temas desarrollados. Los textos se elaboraron a de varias fuentes, sin embargo, se tomó como punto de partida la bibliografía propuesta para el curso de “Termodinámica Aplicada a Procesos Geológicos” que es impartida en el posgrado en Ciencias de la Tierra, de la Universidad Nacional Autónoma de México.

El proceso puede separarse en:

1. Investigación documental impresa y digital (libros y revistas científicos).
2. Investigación documental en páginas de internet respaldadas por universidades y centros de investigación prestigiados.
3. Elaboración en formato digital de textos claros y concisos para cada uno de los subtemas.
4. Análisis, simplificación y redacción de ejemplos y ejercicios de aplicación a las Ciencias de la Tierra de los capítulos teóricos.
5. Análisis, simplificación y redacción de cuestionarios para la autoevaluación de los capítulos teóricos.
6. Diseño y elaboración de figuras.
7. Diseño y elaboración de gráficas.
8. Elaboración de las soluciones de los ejemplos y ejercicios de aplicación.
9. Elaboración de las soluciones a los cuestionarios de autoevaluación.
10. Integración del borrador final.
11. Revisión, corrección y edición del borrador final.

## **Material a desarrollar**

El material didáctico consiste en textos acompañados por diagramas e imágenes que permiten la comprensión de los temas discutidos, contiene, asimismo, ejercicios para autoevaluarse y poner en práctica lo estudiado en este documento. Se tratan los siguientes temas:

- Teoremas y enunciados de la Tercera Ley de la Termodinámica.
- Evidencia experimental de la Tercera Ley de la Termodinámica.
- Calores específicos y otras propiedades a baja temperatura.

- Obtención de las constantes de equilibrio y funciones Termodinámicas.
- Cero absoluto.
- Aplicaciones de la Tercera Ley de la Termodinámica a las Ciencias de la Tierra.

## II. Conceptos fundamentales de la Tercera Ley de la Termodinámica

Para utilizar y aplicar objetivamente la Tercera Ley de la Termodinámica, debemos conocer antes los conceptos fundamentales que se describen a continuación:

### Presión

Es la fuerza aplicada por unidad de área:

$$p = \frac{f}{A} = \frac{m * g}{A}$$

Donde:

A = área

F = fuerza (dada por: masa \* aceleración)

m = masa

g = aceleración

### Volumen

Se refiere a la extensión en tres dimensiones del elemento de estudio, se puede obtener multiplicando la longitud, el ancho y la altura.

### Temperatura

Más allá de que la temperatura nos hable de que tan caliente se encuentra un cuerpo, está dada por:

$$T = \frac{2}{3} K \frac{1}{k}$$

Donde:

K = energía cinética promedio del cuerpo que a su vez está relacionada con la velocidad de un objeto, dada por:

$$\frac{1}{2} m v^2$$

Donde:

m = masa (kg)

v = velocidad ( $\frac{\text{metros}}{\text{segundo}}$ )

k = constante de Boltzman ( $1.381 \times 10^{23} \text{ J/k}$ )

## **Temperatura absoluta**

Se refiere a los kelvin (K), propuestos en 1848 por Lord Kelvin (William Thompson), son relacionados con los grados Celsius mediante la siguiente ecuación:

$$^{\circ}\text{C} = \text{K} - 273.15$$

## **Energía Interna**

Se refiere a la energía cinética de las partículas que componen un sólido, gas o líquido.

## **Calor**

Se refiere a energía transferida de un sistema a otro mediante un mecanismo diferente al trabajo o a la transferencia de materia.

## **Sistema**

Un sistema contiene la parte del universo que se está estudiando, al resto del universo se le llama entorno o ambiente.

## **Sistema aislado**

Sistema en el cual no se produce intercambio de materia ni de energía con el entorno.

## **Sistema Cerrado**

Posee paredes que impiden el intercambio de materia, pero permiten el intercambio de energía con los alrededores.

## **Sistema Abierto**

El sistema abierto es aquel donde energía y materia pueden entrar o salir del sistema.

## **Energía Libre de Gibbs**

Esta es considerada como la energía disponible para que pueda ocurrir una reacción, se expresa como:

$$\Delta G = \Delta H + T\Delta S$$

Donde:

$\Delta G$ : Energía Libre de Gibbs expresada en kJ/mol

$\Delta H$ : Entalpía

$\Delta S$ : Entropía

T: Temperatura

## Entalpía

Se refiere a la energía que un sistema intercambia con su entorno -generalmente en forma de calor- en condiciones de presión constante, está descrita por la ecuación:

$$H = U + PV$$

La forma diferencial de esta ecuación es:

$$dH = dU + PdV + VdP$$

Donde:

H: Entalpía

U: Energía interna

P: Presión

V: Volumen

A menudo se trabaja en condiciones de presión constante, por lo que la ecuación se reescribe como sigue:

$$dH_p = dU + PdV$$

O bien:

$$\Delta H_p = \Delta U + P\Delta V$$

Es importante señalar que  $H$  es variable, que  $\Delta H$  está definido entre 2 estados y que no es posible medir  $H$  sino  $\Delta H$ .

## Capacidad calorífica

Es una propiedad extensiva que se expresa con la siguiente ecuación:

$$\Delta C_p = \frac{d\Delta H}{dT}$$

Donde:

$\Delta H$ : Entalpía

$T$ : Temperatura

De acuerdo con la última ecuación, es importante señalar que  $H$  cambia conforme  $T$  lo hace pero el cambio no siempre es constante, si tenemos un valor de  $C_p$  muy alto, nos encontramos ante una  $\Delta H_p$  que cambia mucho para un cambio dado en  $T$ . Es posible calcular la capacidad calorífica para condiciones de presión constante

( $C_p$ ) o bien para condiciones de volumen constante ( $C_v$ ). En general en geoquímica se usan condiciones de presión constante, pues permiten calcular  $\Delta H$  para temperaturas muy altas. Una definición sencilla de ambas capacidades caloríficas está dada por:

$C_p$ : es el cambio de entalpía por unidad de temperatura a presión constante.

$C_v$ : es el cambio de energía interna del sistema para un volumen constante.

Si dividimos cada capacidad por el número de moles de la sustancia para la cual están dadas, obtendremos la capacidad calorífica molar, la cual es una propiedad extensiva.

## Entropía

Su expresión matemática más simple está dada por:

$$dS = \frac{dQ}{T}$$

En donde:

$dQ$ : es el calor absorbido por el sistema durante la reacción, lo que puede ser considerado entalpía si la reacción está a una presión constante.

T: Temperatura absoluta

La entropía también puede estar dada por las siguientes ecuaciones:

$$S = \int_0^T \frac{c_v}{T} dT$$

$$S = \int_0^T \frac{c_p}{T} dT$$

Donde:

$c_p$  y  $c_v$  son capacidades caloríficas a presión y temperatura constantes, respectivamente

T: Temperatura

0: El valor de la entropía a 0 absoluto

En la figura 2.1, se muestra de manera gráfica las integrales indicadas previamente.

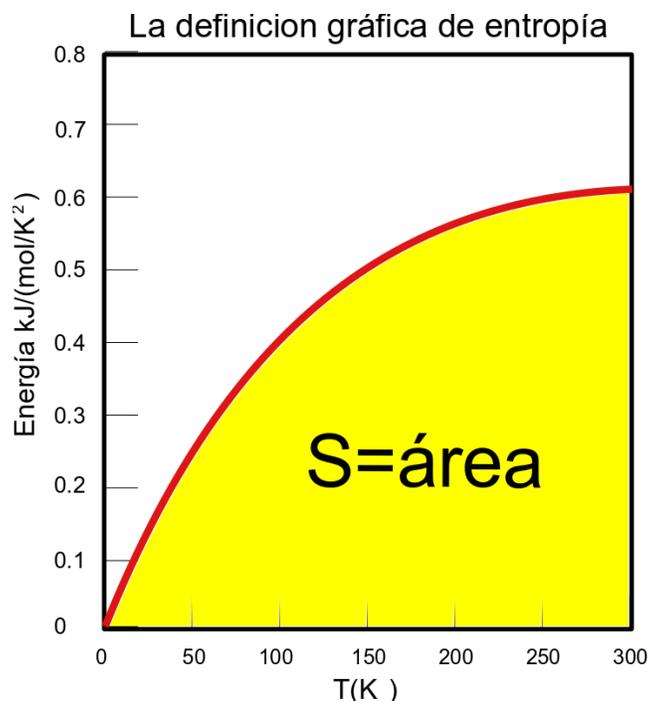


Figura 2.1. Una visualización de la forma de calcular la entropía. La curva roja corresponde a la capacidad calorífica ( $\frac{c_p}{T}$ ) y el área bajo ella corresponde a la entropía.

Donde la función  $S$  está manifestada en el área amarilla y la función  $\frac{c_p}{T}$  es representada por la curva roja.

En este caso, nos encontramos ante un parámetro que se puede medir y que está relacionado con el desorden del sistema, mas no mide directamente el desorden de este; a menudo se considera que la entropía hace lo segundo debido a que los valores de entropía de gases son mayores a los de líquidos y estos a su vez, que los de sólidos. Sin embargo, cuando comparamos cuarzo alfa y beta –por ejemplo-, no podemos determinar esto a partir de su red cristalina, por ello es importante ser cuidadoso en el uso del término.

Para hablar de la entropía como una manifestación física, debemos realizar una aproximación estadística (Cemic, 2005): el macroestado de un sistema está definido por:

$$U, V \text{ y } N$$

Donde:

U: energía intercambiada con el sistema

V: volumen del sistema

N: número de microestados que componen al sistema

Los microestados poseen un arreglo espacial y energético, donde el número de microestados que corresponden con un macroestado son llamados Probabilidad termodinámica ( $W$ ). El macroestado es el microestado más probable de ser encontrado si observáramos uno de los microestados al azar en un momento determinado.

Los microestados son una propiedad multiplicativa de los sistemas: imaginemos que estamos frente a un sistema compuesto por varios subsistemas, cada uno con diferentes microestados. Para describir el número de microestados que presenta el sistema debemos multiplicar el número de microestados de cada subsistema por los de los demás subsistemas, igual que con un problema de combinaciones simple, como se muestra a continuación:

$$W_{1,2\dots n} = w_1 * w_2 * \dots * w_n$$

Para describir la relación entre entropía y microestados empleamos la función logaritmo (Cemic, 2005):

$$\ln W_{1,2\dots n} = \ln w_1 + \ln w_2 + \dots + \ln w_n$$

Para describir de mejor manera la Entropía se introduce la constante de Boltzmann ( $k$ ), que equivale a la constante universal de los gases ideales dividida por el número de Avogadro.

$$S = k \ln W$$

Donde:

$W$  = Número de posibles arreglos distinguibles

$k$  = Constante universal de gases ideales dividida por el Número de Avogadro

### **Probabilidad termodinámica**

Se refiere al número de posibles arreglos que pueden distinguirse en el sistema, la mayoría de los autores la simboliza con la letra  $W$ .

### **Equilibrio interno**

Hablamos de equilibrio interno cuando la presión, temperatura, el número y tipo de partículas determinan completamente el estado de una fase (Simon, 1937).

### III. Teoremas y enunciados de la tercera ley de la termodinámica.

La tercera ley comenzó como un modesto teorema llamado Teorema de Calor de Nernst, luego fue ampliado por Francis Simon y pasó a ser el teorema de Nernst-Simon. Desde su concepción fue recibido con numerosas críticas que condujeron a varias reformulaciones y con los años, cuando los científicos alcanzaron un consenso, pasó a ser la Tercer Ley de la Termodinámica (Kox, 2006). En este trabajo revisaremos los dos aportes más importantes a esta ley.

#### a. Teorema de Nernst.

De manera individual, Theodore W. Richards y Walther Nernst, notaron que al graficar la entalpía y la energía libre de una reacción química con respecto a la temperatura y a una presión constante, estas se aproximaban al disminuir la temperatura (figura 3.1), sin embargo, fue Nernst quien en 1905 dio el paso final al presentar sus resultados como un teorema: “La energía libre y la entalpía de una reacción se aproximan tangencialmente al mismo valor conforme se aproximan al cero absoluto” (Fegley, 2013). En la figura 3.1 observamos una gráfica de los resultados de Nernst extrapolados hasta 0 K.

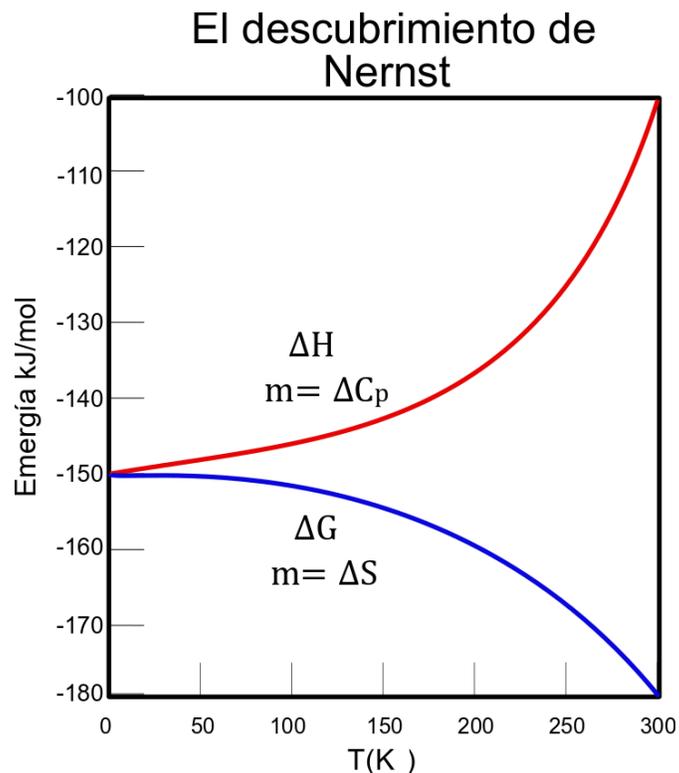


Figura 3.1. La curva superior corresponde a la entalpía y la pendiente en cada punto es la capacidad calorífica, mientras que la curva inferior corresponde a la energía libre de Gibbs y su pendiente es la entropía (Modificado de Fegley, 2013).

De esta gráfica podemos deducir que conforme nos aproximamos a una temperatura de 0 K, la entropía y la capacidad de calor ( $\Delta S$  y  $\Delta C$ ) también se convierten en 0 de ahí la forma más conocida del teorema de Calor de Nernst: "A una temperatura de 0 absoluto, la entropía de una sustancia químicamente pura es 0".

### **b. Enunciado de Nernst-Simon**

Ahora bien, un cristal formado por una mezcla de sustancias poseerá una entropía diferente de 0 cuando alcance la temperatura de 0 absoluto, lo mismo ocurre con un cristal que contiene isótopos diferentes de un mismo elemento si estos tienen un arreglo espacial que presente características de una mezcla. Aun prescindiendo de los isótopos y dejando un solo tipo de núcleo, existen variables que impedirían una entropía de 0 cuando la temperatura sea 0 absoluto. Las dificultades que este enunciado conlleva dividieron prontamente a la comunidad científica en 2 bandos: aquellos que consideraban que esta ley era correcta pero inaplicable y los que consideraban que era aplicable pero incorrecta (Ruhemann, 1937). Ante esta situación, Simon decidió en 1930 emplear una definición diferente para "sustancia químicamente pura" y considerarla como una "sustancia que se encuentra en equilibrio interno" (Simon, 1937).

#### IV. Calores específicos y otras propiedades a baja temperatura

La publicación del Teorema de Nernst en 1905 vio la luz durante un período donde no existía mucha información del comportamiento de las sustancias a bajas temperaturas, casi al mismo tiempo, Sir James Dear publicó estudios sobre la capacidad calorífica del diamante y su variación a bajas temperaturas, incrementando la curiosidad de la comunidad científica en esta área. Pero debemos ir un poco más atrás para entender el desarrollo de las investigaciones a bajas temperaturas.

En 1819, Pierre Dulong y Alexis Petit propusieron la regla que lleva sus nombres para determinar la capacidad calorífica de cualquier sólido, mediante la siguiente fórmula:

$$C_e * P_m = 3R$$

Donde:

$C_e$ : Calor específico

$P_m$ : Masa molar

R = Constante universal de gases ideales

Esta fórmula parecía muy adecuada pues la mayoría de los elementos en estado sólido se adecuaban a ella, con pequeñas variaciones, véase Figura 4.1.

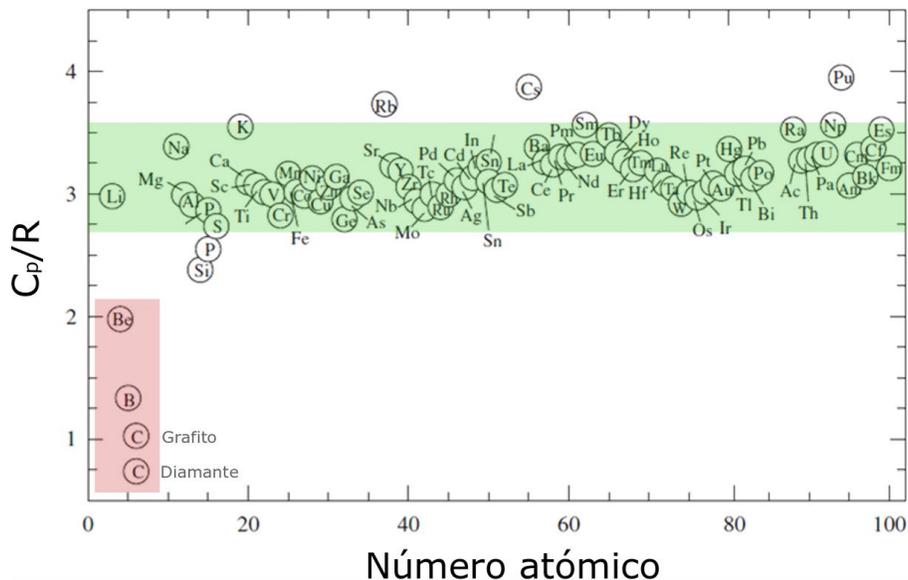


Figura 4.1. Regla de Duolong Petit. Considerando que esta regla toma en cuenta únicamente el peso atómico de los elementos para estimar su calor específico entonces, idealmente, los elementos deberían encontrarse dentro del área verde; hay, sin embargo, algunas excepciones (Modificado de Fegley, 2013).

Por otro lado, en 1875 Heinrich Weber encontró que el diamante aumentaba su calor específico cuando se encontraba a más de 373.15 K, para 1905 James Dewar determinó que cuando un diamante se encontraba a temperaturas inferiores a 273 K, la capacidad calorífica decrecía hasta casi volverse 0 cuando se aproximaba a 0 K. Se consideró entonces que la regla de Dulong-Petit era aproximada solo a temperatura ambiente.

Hoy en día sabemos que la gran mayoría de las sustancias siguen un comportamiento similar al de la figura 4.2:

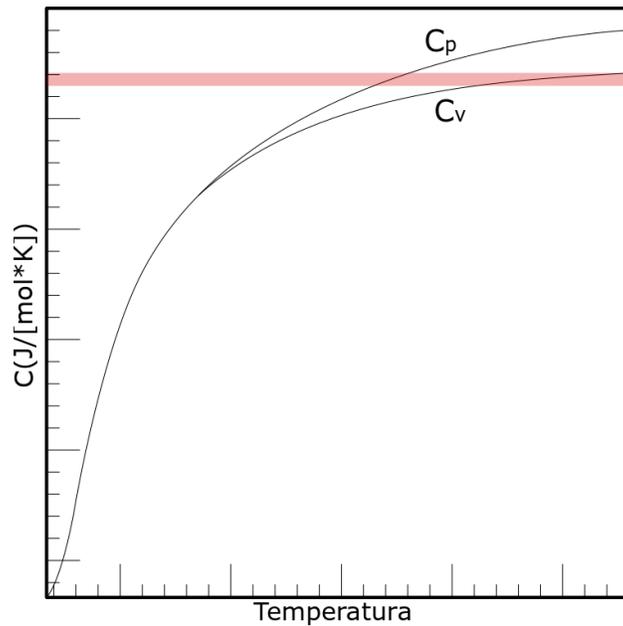


Figura 4.2. Comportamiento típico de la capacidad calorífica de las sustancias ante la variación de temperatura. Los valores de temperatura incrementan hacia la derecha. El área roja representa la porción de la gráfica donde encontraríamos el valor de la capacidad calorífica si empleáramos la regla Duolong-Petit.  $C_p$  y  $C_v$  corresponden a calores específicos.

Por otro lado, Albert Einstein publicó en 1907 un modelo de capacidad calorífica de sólidos a baja temperatura para explicar este fenómeno. Propuso la siguiente fórmula:

$$C_v = 3R \frac{u^2 e^u}{(e^u - 1)^2} = 3R_{fE}$$

Donde:

$C_v$ : Capacidad calorífica a un volumen constante (prácticamente no existe diferencia entre  $C_v$  y  $C_p$  a temperaturas bajas).

$R$ : Número de átomos en el sistema.

$e$ : Función de Einstein ( $fE$ ).

$$u: \frac{h\nu}{kT} = \frac{\theta_e}{T}$$

Donde a su vez:

$h$  = Constante de Planck

$\nu$  = frecuencia vibracional característica

$T$  = temperatura

$k$  = Constante de Boltzman

$\theta_e$  = Temperatura de Einstein

De esta forma, se consiguió explicar las diferencias que existían entre la Regla de Dulong-Petit y los resultados experimentales obtenidos por Sir James Dewar y Heinrich Weber (Véase figura 4.3).

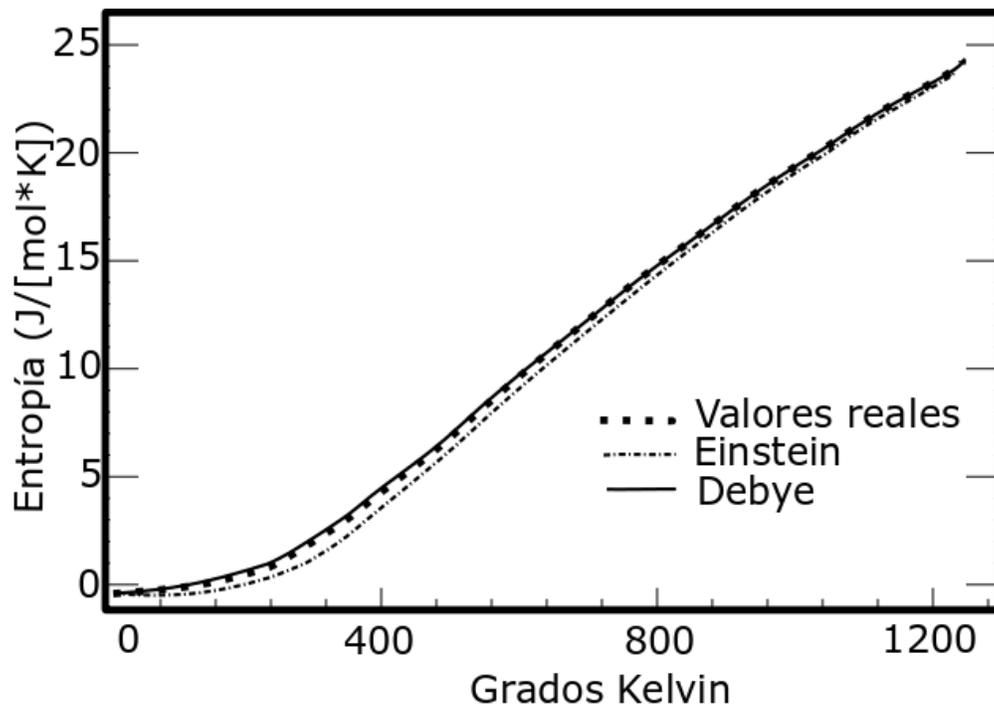


Figura 4.3. Comparación gráfica del modelo de Einstein comparado con valores reales y el modelo de Debye (modificado de Fegley, 2013).

Eventualmente, Debye, Einstein y otros encontraron que, a bajas temperaturas, la fórmula propuesta por Einstein no era del todo correcta: arrojaba valores menores a los que debería (Fegley, 2013), (figura 4.3), por ello Debye realizó en 1912 los siguientes ajustes al trabajo de Albert Einstein:

$$C_v = \frac{12}{x^3} \int_0^x \frac{u^3}{e^u - 1} - \frac{3x}{e^x - 1} = f\left(\frac{T}{\theta_D}\right)$$

Donde:

$C_v$ : Capacidad calorífica a un volumen constante (prácticamente no existe diferencia entre  $C_v$  y  $C_p$  a temperaturas bajas).

$$x: \frac{hv_{max}}{kT} = \frac{\theta_D}{T}$$

$e$ : Función de Einstein ( $fE$ )

$$u: \frac{hv}{kT} = \frac{\theta_e}{T}$$

Donde a su vez:

$h$  = Constante de Planck

$v$  = frecuencia vibracional característica

$T$  = temperatura

$K$  = Constante de Boltzman

$\theta_D$  = Temperatura de Debye

A temperaturas cercanas al cero absoluto, cuando  $T < \frac{\theta_D}{50}$ , la ecuación de Debye se transforma en:

$$C_v = \frac{12\pi^4}{5} R \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 = aT^3 J$$

Donde:

$R$ : Número de átomos en el sistema

$$a: \frac{\frac{12\pi^4}{5} R}{\theta_D^3}$$

$T$  = temperatura

Esta ecuación permitió describir, con mayor exactitud que la de Einstein, el comportamiento de las capacidades caloríficas de los minerales a diferentes temperaturas y observar las variaciones que experimentaban conforme la temperatura aumentaba o disminuía.

## V. Evidencia experimental de la tercera ley de la Termodinámica

Hasta ahora se ha hablado de la tercera Ley de la termodinámica sin presentar muchas pruebas, aparte del comportamiento de la capacidad calorífica de algunos materiales y las evidencias tempranas que presentó Nernst. Durante este capítulo revisaremos algunos métodos para determinar la veracidad de esta ley.

La comunidad científica no aceptó prontamente las propuestas de Nernst y Simon, Falk (1958), Cox (2006) y Stuart (1970) detallan un poco las razones de este rechazo. Pero gracias a los trabajos hechos por Giaque y muchos otros científicos, la tercera ley consiguió probarse.

En 1949 William Giaque recibió el premio nobel por sus trabajos demostrando la veracidad de la Tercera Ley de la Termodinámica, mismos que comenzaron en 1922 con su tesis doctoral y que culminaron en su premio. Algunos ejemplos son Gibson y Giaque (1923), Clayton y Giaque (1932) y Stephenson y Giaque (1937); sus investigaciones continuaron hasta la década de los 70's. Él calculó los valores de entropía de diferentes sustancias a partir de un 0 absoluto y luego comparó los cálculos con la entropía medida, si la estimación teórica coincidía con la medición hecha sobre las sustancias entonces la Tercera Ley de la Termodinámica, es verdadera.

Para determinar el valor medido se realizaron sumas de entropías determinadas a partir de datos calorimétricos de las sustancias estudiadas a diferentes temperaturas.

$$S = S_{0^{\circ}k-\text{l\u00edmite inferior alcanzable}} + S_{\text{s\u00f3lido}} + S_{\text{Punto de fusi\u00f3n}} + S_{\text{l\u00edquido}} + S_{\text{transici\u00f3n real a gas}}$$

Como no es posible alcanzar el 0 absoluto, se debe realizar una aproximaci\u00f3n mediante las ecuaciones propuestas por Debye que revisamos en el cap\u00edtulo anterior.

$$C_v = \frac{12\pi^4}{5} R \left( \frac{T}{\theta_D} \right)^3 = aT^3 J$$

Donde:

R: N\u00famero de \u00e1tomos en el sistema

$$a: \frac{\frac{12\pi^4}{5}R}{\theta_D^3} = \frac{1943.8}{\theta_D^3}$$

T = temperatura

$\theta_D$  = Temperatura de Debye

Además, en cada cambio de fase, es necesario calcular la entropía que corresponde a dicho cambio mediante el valor de la entalpía:

$$\Delta_{fase}S = \frac{\Delta_{fase}H^0}{T}$$

Donde:

$\Delta_{fase}S$ : Entropía del cambio de fase

$\Delta_{fase}H^0$ : Entalpía del cambio de fase

T: Temperatura del cambio de fase

Es decir:

$$S = aT^3J + \int_{\substack{\text{límite inferior} \\ \text{alcanzable}}}^{\text{Punto de fusión}} \frac{\Delta C_p}{T} dT + \frac{\Delta_{fusión}H^0}{T_{fusión}} + \int_{\substack{\text{Punto de} \\ \text{fusión}}}^{\text{Punto de} \\ \text{ebullición}}} \frac{\Delta C_p}{T} dT + \frac{\Delta_{Ebullición}H^0}{T_{Ebullición}} + \int_{298}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT$$

Recordemos la representación gráfica de la entropía que se presentó en los antecedentes de este trabajo (figura 2.1). Esa gráfica presenta la entropía como el área bajo la curva descrita por los valores de calor específico de una sustancia divididos por la temperatura. Ahora, debido a que los límites de integración de cada entropía son la temperatura superior e inferior de la entropía anterior y posterior, el procedimiento empleado por Giauque es representado gráficamente por la figura 5.1.

Tras concluir la medición, se procede a comparar con un valor de oxígeno calculado empleando métodos de mecánica estadística, el resultado es prácticamente igual (Fegley, 2013).

## La definicion gráfica de entropía

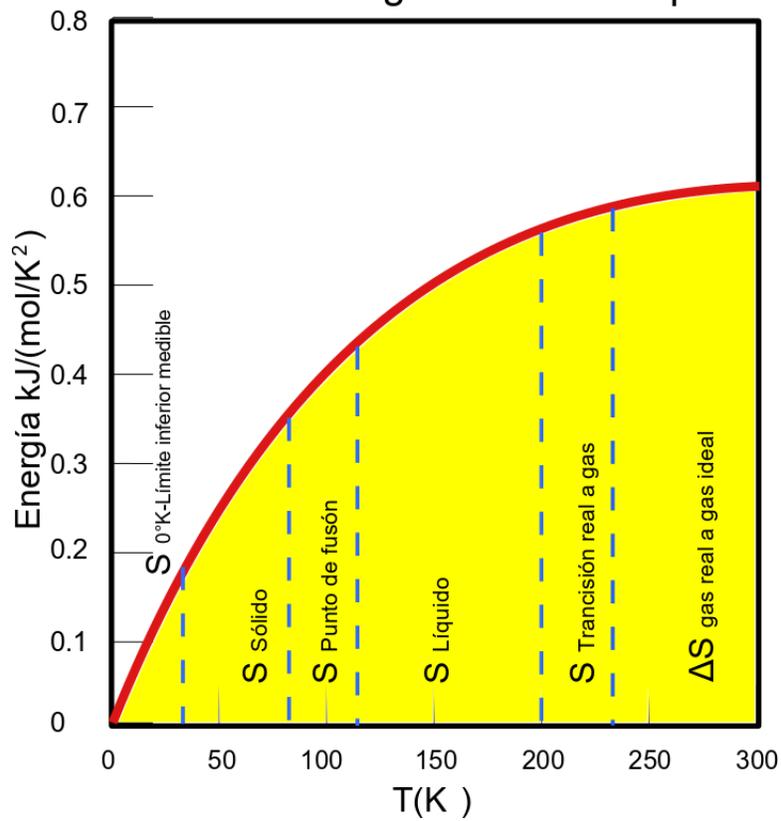


Figura 5.1. Giaque razonó que, si la Tercera Ley de la Termodinámica fuera verdadera, al realizar diferentes mediciones de entropía a diferentes temperaturas la suma de ellas equivaldría al área bajo la curva de la capacidad calorífica de la sustancia y que esta curva tendería a 0 conforme se aproximara a 0 K.

## VI. Obtención de las constantes de equilibrio y funciones Termodinámicas

La tercera ley surge de la necesidad de calcular la entropía sin tener que recurrir a despejar de los valores de la fórmula de la entropía libre de Gibbs, esto permitiría predecir la favorabilidad de las reacciones sin tener que realizar experimentos previos. Hoy por hoy, se conocen más bondades de la Tercera Ley de la Termodinámica, pero antes de revisar sus aplicaciones en las Ciencias de la Tierra, debemos revisar su utilidad en otras disciplinas.

### Entropía

Recordemos que en capítulos anteriores hemos definido la entropía como el área bajo la curva que describen los valores del cociente de la capacidad térmica específica por Temperatura comparados con la temperatura (figura 2.1):

Por lo que empleamos una integral para definir este valor:

$$S = \int_0^T \frac{c_P}{T} dT$$

La Tercera Ley nos permite calcular la entropía pues parte de la premisa de que la entropía y la capacidad térmica caerán a 0 al llegar al 0 absoluto.

Sin embargo: ¿Cómo determinamos la curva que corresponde a la capacidad térmica? Para ello es necesario realizar numerosos experimentos. Para describir esta curva, la comunidad suele emplear la ecuación de Maier y Kelley:

$$C_p = a + bT - cT^{-2}$$

Donde:

T = temperatura

a, b y c= Constantes determinadas experimentalmente

Esta ecuación se emplea no solo en esta forma, sino que puede modificarse para que se ajuste a las necesidades particulares de cada sustancia estudiada. De tal manera que si estamos ante una sustancia de la cual queremos determinar su entropía relativa a 298.15° K entonces la reescribiríamos como:

$$S^{\circ}_T = S^{\circ}_{298} + \int_{298}^T \frac{c_P}{T} dT$$

$$S^{\circ}_T = S^{\circ}_{298} + \int_{298}^T a + bT - cT^{-2}$$

Ahora bien, esta operación no contempla cambios de estado así que si tenemos que evaluar una sustancia que atraviesa cambios debemos realizar la suma de varias entropías cuyos límites son las temperaturas de transición propias de la sustancia. Supongamos que nos encontramos ante una sustancia que al aumentar la temperatura cambia 2 veces su estado de fase sólida, en este caso se utiliza la ecuación:

$$S^{\circ}_T = S^{\circ}_x + \int_x^y \frac{c_P}{T} dT + \frac{\Delta_{trans}H^{\circ}_y}{y} + \int_y^z \frac{c_P}{T} + \frac{\Delta_{trans}H^{\circ}_y}{y}$$

Donde:

S = entropía

T = Temperatura

x, y, z = Valores de temperatura que se evaluarán, donde z representa el límite superior de temperatura que evaluaremos, x y y representan el primer y segundo cambios de fase que atraviesa la sustancia.

### Energía libre de Gibbs

Gracias a la tercera ley podemos calcular la energía libre de Gibbs de una sustancia sin necesidad de realizar los experimentos correspondientes. El cálculo se realiza considerando lo siguiente:

Recordemos la expresión básica de la energía libre de Gibbs:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

Ahora recordemos que:

$$\Delta H = \int \Delta C_p dT$$

Y

$$\Delta S = \int \frac{\Delta C_p}{T} dT$$

Donde los extremos de integración corresponden a los intervalos de temperatura que queremos evaluar.

Entonces podemos reescribir la primera ecuación como:

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta C_p dT - T \Delta S_{298}^0 - T \int_{298}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT$$

O bien:

$$\Delta G_T^0 = \int_0^T \Delta C_p dT - T \int_0^T \frac{\Delta C_p}{T} dT$$

O:

$$\frac{G_T^0 - H_{298}^0}{T} = \frac{H_T^0 - H_{298}^0}{T} - S_T^0 = \frac{1}{T} \int_{298}^T C_p dT - \int_0^T C_p \frac{dT}{T}$$

Vemos entonces que lo único que necesitamos para calcular todos los valores de la ecuación:

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$$

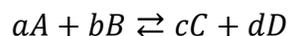
Son los valores de  $C_p$ .

### Constantes de equilibrio

La constante de equilibrio se expresa como la relación entre las concentraciones molares (mol/l) de reactivos y productos. Su valor en una reacción química depende de la temperatura. Esta relación permanece constante, aunque se modifique la cantidad de reactivos o productos en la reacción y es única para cada reacción. La fórmula está dada por:

$$K_{eq} = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

Donde los exponentes son obtenidos de la siguiente ecuación:



Y los términos en corchetes corresponden con la concentración molar de las especies en equilibrio.

A partir de mediciones de entropía podemos obtener la constante de equilibrio que corresponde con una reacción determinada. Para describir la entropía en términos de la constante de equilibrio, primero tenemos que derivar parcialmente la función de la entropía total del sistema con respecto al avance de la reacción (Bindel, 2010), es decir:

$$\frac{\partial \Delta S_{tot, \xi}}{\partial \xi} = \Delta S_{tot}(sys^\circ) - R \ln Q$$

Donde:

$\xi$ : avance de la reacción, es una magnitud que cuantifica la variación de las especies de la reacción, posee valores entre 0 (inicio de la reacción) y 1 (reacción finalizada).

$\Delta S_{tot}$  : Entropía total

( $sys^\circ$ ) :sistema bajo condiciones de estado estándar

$R$  :constante universal de gases ideales

$Q$ :Cociente de reacción

Luego debemos igualar la ecuación obtenida a 0 y despejar:

$$\Delta S_{tot}(sys^\circ) = R \ln Q$$

Debido a que  $Q = K$  en el punto  $\xi_{eq}$  (Bindel, 2010), tenemos que:

$$\Delta S_{tot}(sys^\circ) = R \ln K$$

Donde

$K$ :constante de equilibrio

Una vez alcanzado este punto, es sencillo obtener la constante de equilibrio.

## VII. Cero absoluto

El extremo inferior de temperatura en la escala de la temperatura absoluta corresponde al 0, teóricamente este punto coincide con el nivel más bajo de energía que puede tener un gas ideal, también implica que toda partícula en este punto deja de moverse, incluso los electrones que orbitan a los átomos; de acuerdo con la Tercera Ley de la Termodinámica, la entropía de un sólido en equilibrio alcanzaría 0.

### La inalcanzabilidad del 0 absoluto

Sin embargo, existe un principio llamado el Principio de Incertidumbre de Heisenberg, donde se establece que no es posible conocer la ubicación y la velocidad de una partícula en un momento determinado –por ejemplo, el de un electrón- por lo que si toda partícula deja de moverse conoceríamos tanto su ubicación como su velocidad y ello claramente constituye una violación a dicho principio. Con todo, cada día nos acercamos más y más a ese límite, de tal manera que uno de los récords más impresionantes lo sostiene una cámara en Italia de un metro cúbico de tamaño empleada para realizar mediciones a 0.006 °K.

Otra manera interesante de determinar esta inalcanzabilidad, es mediante la siguiente demostración matemática, que emplea la ecuación que se usa para determinar la eficiencia del refrigerador de Carnot:

$$\beta_C = \frac{q_c}{w} = \frac{T_c}{T_h - T_c}$$

Donde:

$\beta_C$ : Coeficiente de rendimiento del refrigerador de Carnot

$q_c$ : Cantidad de calor que debe ser removida del medio que se está enfriando

$w$ : Trabajo a realizar para retirar el calor

$T_c$ : Temperatura del depósito térmico frío (el que se tiene que enfriar)

$T_h$ : Temperatura del depósito térmico caliente (el medio hacia el que se envía el calor removido)

Podemos evaluar esta ecuación para las siguientes temperaturas:

$$\beta_C = \frac{q_c}{w} = \frac{T_c}{T_h - T_c} = \frac{0.1}{300 - 0.1} = 3.33 \times 10^{-4}$$

De igual manera podemos determinar  $q_c$  empleando los valores de entalpía para Cu en las temperaturas de  $T_h$  y  $T_c$ :

$$H^\circ_{300} - H^\circ_{0.1} = 5052 \text{ J/mol}$$

Ahora que tenemos los resultados de estas dos ecuaciones podemos determinar la cantidad de trabajo que se va a realizar:

$$w = \frac{q_c}{\beta_c} = \frac{5052}{3.33 \times 10^{-4}} = 1.52 \times 10^7 \text{ J/mol}$$

Asumiendo que se realice este trabajo y se consiga la temperatura deseada, nos encontramos con que restan 0.1 grados Kelvin para alcanzar el 0. El calor que falta por retirar se puede determinar con la siguiente integral:

$$\int_0^{0.1} (at^3 + \gamma t) dt = \frac{1}{4} at^4 + \frac{1}{2} \gamma t^2 = 3.41 \times 10^{-6} \text{ J/mol}$$

La entalpía que queda se debe en gran parte a la capacidad calorífica electrónica propia del cobre. Este calor debe ser removido a 0° Kelvin ( $T_c$ ) y movido hacia el reservorio caliente ( $T_h$ , a 300 °K):

$$\beta_c = \frac{q_c}{w} = \frac{0}{300 - 0} = 0$$

Por lo que, si tratamos de determinar el trabajo a realizar para alcanzar esta temperatura nos encontramos que:

$$w = \frac{q_c}{\beta_c} = \frac{3.41 \times 10^{-6}}{0} = \infty$$

Conforme nos aproximamos cada vez más a 0° K se ha encontrado que las propiedades de las sustancias se vuelven muy interesantes, entre otras cosas se pueden volver superconductoras, se convierten en superfluidos, etc.

Ahora estudiaremos la entropía de las sustancias conforme se aproximan al 0 absoluto.

### Entropía residual

Si bien hemos establecido la imposibilidad de alcanzar el 0 absoluto, es importante conocer el comportamiento de las sustancias conforme estas se aproximan a ese límite. Tomemos el ejemplo de vidrio volcánico, que por definición es un sólido sin una estructura atómica definida, evidentemente esto los sitúa muy lejos de un cristal perfecto, para emplear las palabras de Simon, una sustancia en equilibrio interno (del cual hablamos anteriormente) y mismo que en el 0 absoluto alcanzará una entropía de 0, por lo tanto, un cristal que no se encuentra en equilibrio interno

alcanzará una entropía diferente de 0. Las evidencias se sustentan en las siguientes consideraciones:

En 1923 Gibson y Giauque publicaron una investigación donde subenfriando Glicerol -el subenfriamiento consiste en enfriar un líquido muy por debajo de su punto de fusión evitando que se solidifique- consiguieron llevarlo a 159° y 153° K, momento en que la sustancia se vitrificó por completo (aunque este proceso había comenzado en 190° K), continuaron disminuyendo la temperatura hasta casi 70° K y compararon las curvas que describía la gráfica de calor específico contra temperatura para un sólido cristalino que pasó por el mismo proceso de enfriamiento y para el líquido que fue vitrificado. El resultado se presenta en la figura 7.1:

### El experimento de Gibson y Giauque

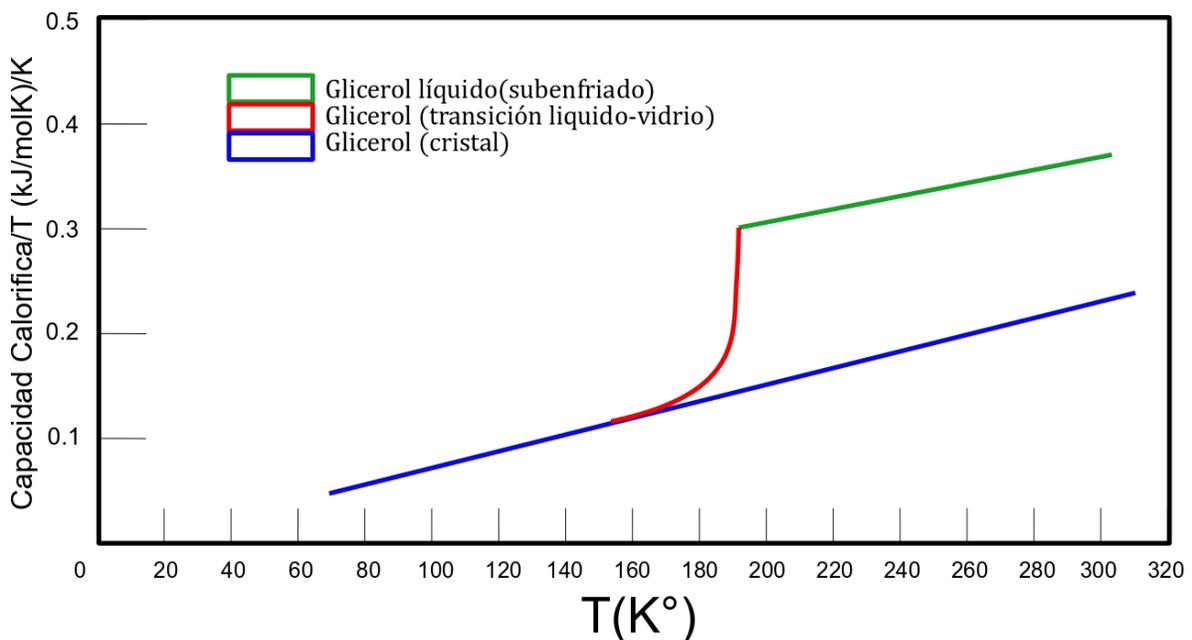


Figura 7.1 La gráfica muestra la aproximación del glicerol vítreo a su contraparte cristalina, es importante tomar en cuenta que, a pesar de la tendencia a semejarse al cristal, el vidrio mantiene una diferencia de entropía que continúa hasta el 0 absoluto (modificado de Gibson y Giauque, 1923).

Al analizar la gráfica podemos observar que la capacidad calorífica de la glicerina superenfriada es mucho mayor que la de su contraparte cristalizada y, por tanto, también la entropía; por otro lado, tenemos que la glicerina vitrificada posee una entropía muy similar a la de los cristales. Para determinar la diferencia de entropía a una temperatura dada se empleó la siguiente ecuación:

$$\Delta s = \frac{\Delta H_{fusión}}{T_{m.p.}} \int_T^{T_{m.p.}} [Cp(vidrio) - Cp(cristal)] \frac{dT}{T}$$

Donde:

$\Delta s$ : Diferencia de entropía

$\Delta H_{fusión}$ : Entalpía de fusión

$T_{m.p.}$ : Temperatura de fusión

$C_p(\text{vidrio})$ : Capacidad calorífica a presión constante del vidrio

$C_p(\text{cristal})$ : Capacidad calorífica a presión constante del cristal

$T$ : Temperatura de evaluación

Gibson y Giauque emplearon esta fórmula para evaluar  $\Delta s$  en 70°K y determinaron que equivalía a 5.6 cal/mol, asimismo, aseguraron que esta diferencia (5.6) no desaparecería al llegar a 0 K. Esto es lo que se llama entropía residual, a menudo se refiere a ella como Energía de punto 0.

## VIII. Aplicaciones a las Ciencias de la Tierra de la tercera ley de la Termodinámica.

El estudio de la Tercera Ley de la Termodinámica tiene importantes e interesantes aplicaciones a las Ciencias de la Tierra, por ejemplo, nos permite predecir la entropía de las estructuras cristalinas y su comportamiento a diferentes temperaturas, además de que es necesario contar con valores de entropía de numerosos minerales, mientras más exactos, mejor.

Es importante entender que las aproximaciones hechas mediante la ecuación de Maier Kelley para estimar la capacidad calorífica de una sustancia no son completamente fiables, como se documentó al estudiar la entropía residual. Esto induce a pensar que tenemos en nuestras manos más elementos que aportan entropía a las sustancias. Entonces hemos de hacernos una pregunta importante: ¿Por qué existe la entropía residual?

Recordemos que la entropía está estrechamente relacionada con el desorden y la aleatoriedad en un sistema, la ecuación de Boltzmann-Planck nos dice que:

$$S = k \ln W$$

Donde:

W = Número de posibles arreglos distinguibles

k = Constante universal de gases ideales/Número de Avogadro (1.3805 J/°K)

Si W fuera 1, nos encontraríamos ante una sustancia que contiene un solo microestado posible y el resultado de realizar la operación sería  $S = 0$ . Una sustancia que no presenta grados de libertad para los microestados es casi imposible de encontrar y en este capítulo explicaremos cuáles son los elementos que contribuyen al desorden en las sustancias.

Para adentrarnos en el tema debemos revisar primero la entropía de mezclas: esta se encuentra en soluciones en fase sólida, líquida y gaseosa donde se dan sustituciones aleatorias. La entropía que se produce aquí se calcula mediante la fórmula:

$$-R \sum_{i=1}^n x_i \ln x_i$$

Donde:

R= Constante del gas ideal

n= Número de componentes en la mezcla

$x_i$  = Fracciones molares de los componentes de la mezcla (expresados en porcentaje)

De tal manera que la fórmula aplicada a una mezcla binaria se expresaría como sigue:

$$-R[(x_1 \ln x_1) + (x_2 \ln x_2)]$$

El valor de entropía que se obtiene mediante esta ecuación es un elemento que permanece constante en la sustancia y no cambia con la temperatura (Fegley, 2013).

Los aportes de las mezclas aleatorias pueden no parecer importantes, sin embargo, al analizar la figura 8.1, vemos cómo se comporta la entropía al variar la cantidad de componentes de la mezcla.

Variación de la Entropía de Mezcla con diferentes proporciones molares para diferentes soluciones de componentes variables

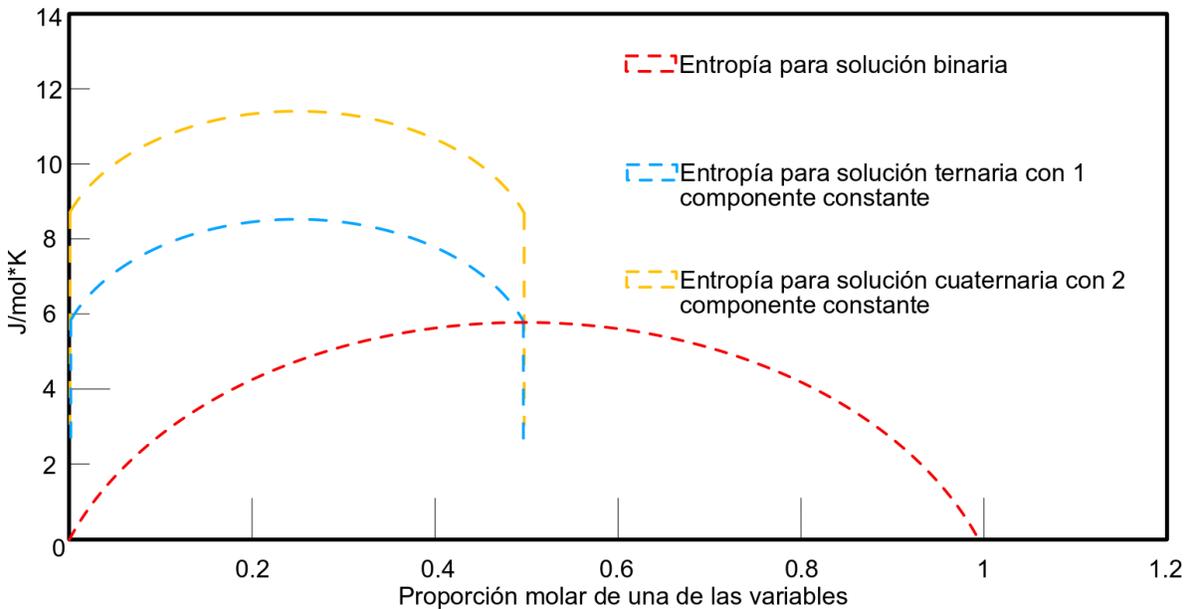


Figura 8.1. Esta gráfica representa la variación de la entropía de mezclas al tomar en cuenta cada vez más componentes. El número de átomos incrementa 1 unidad en cada curva.

La figura 8.1 muestra el comportamiento de diferentes soluciones al variar el número de componentes y al cambiar la proporción de estos, en todas las situaciones se varió únicamente la proporción de un par de componentes y el resto se mantuvo constante a 50% del total de solución en el caso de la solución ternaria y a 25% para ambos en la solución cuaternaria. Es importante notar que la máxima entropía

se alcanza al tener componentes en cantidades iguales, por ello se alcanzará la máxima entropía cuando la solución binaria tenga 50% para cada componente, o cuando la solución ternaria tenga 25% para cada componente.

## Entropía configuracional

La entropía configuracional surge de las mezclas y sustituciones de diferentes átomos en los minerales, estos átomos pueden ser metales en aleaciones, cationes y aniones en diferentes minerales.

### Minerales

Uno de los ejemplos más palpables que existen son las soluciones sólidas donde la posibilidad de encontrar un átomo en distintos sitios cristalográficos hace evidente las múltiples configuraciones cristalográficas que se pueden presentar a lo largo de las series de minerales. Estas configuraciones diferentes se deben a sustituciones en un sitio cristalográfico y el desorden que aportan contribuye a la entropía residual; esta se describe mediante la siguiente fórmula:

$$S = -R \sum_j \sum_i x_{ij} \ln x_{ij}$$

Donde:

R : Constante del gas ideal

j : Sitios cristalográficos donde existe sustitución (M1, M2, M3, T1, T2, etc.)

i : Átomos i que forman parte de las sustituciones

$x_{ij}$  : Fracción molar de los átomos en cada sitio cristalográfico

Veamos como describir las sustituciones mediante un ejemplo:

Analicemos primero la solución sólida del olivino, ésta es representada por dos extremos: Forsterita ( $Mg_2SiO_4$ ) y Fayalita ( $Fe_2SiO_4$ ), alrededor de los cationes observamos dos poliedros de coordinación octahedrales (M1 y M2) que son ocupados indistintamente por Fe y Mg. La figura 8.2 nos ayudará a comprender mejor la estructura de este mineral.

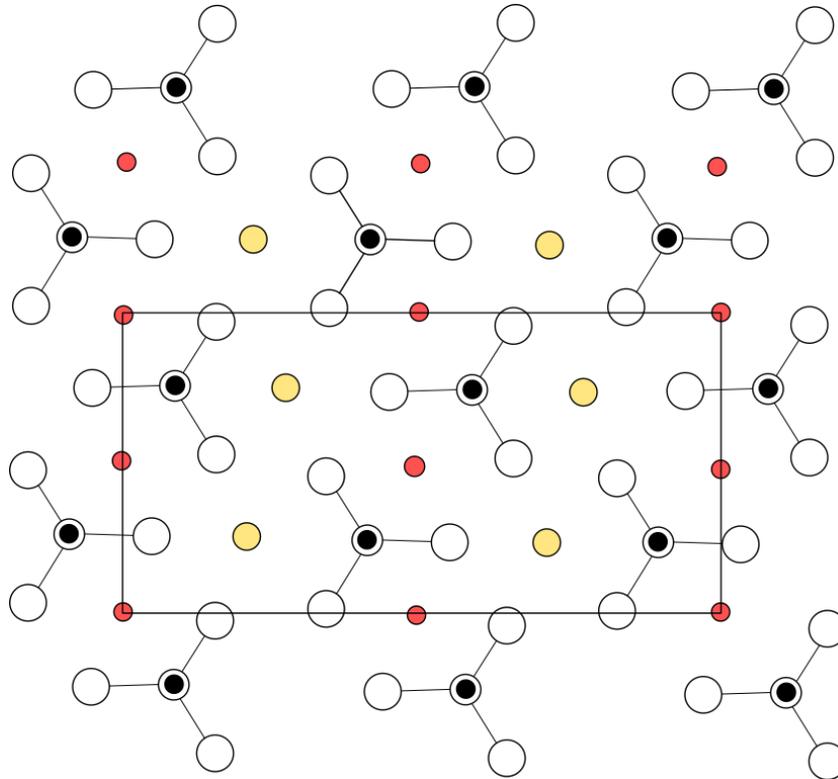


Figura 8.2. Estructura atómica de la forsterita en el plano (100), donde los círculos más grandes corresponden a oxígeno y los círculos negros corresponden a Si, representando el centro de los sitios tetrahedrales de la sílice. Los círculos amarillos y rojos corresponden a sitios octahedrales M1 Y M2 y corresponden a Mg (modificado de Huang, 2005).

Una solución sólida de Fayalita (23%) y Forsterita (77%) sería descrita como:

$$S = -R \sum_j \sum_i x_{ij} \ln x_{ij}$$

$$S = -R[(forsterita \ln forsterita + fayalita \ln fayalita)_{M1} + (forsterita \ln forsterita + fayalita \ln fayalita)_{M2}]$$

$$S = -R[(0.77 \ln 0.77 + .23 \ln 0.23)_{M1} + (0.77 \ln 0.77 + .23 \ln 0.23)_{M2}]$$

$$S = 8.96758596$$

Notemos que al hablar de la sustitución de cationes en sitios cristalográficos estamos hablando en realidad de una mezcla, por ello tenemos una fórmula muy similar a la de entropía de mezclas y por lo tanto hemos de considerar que la entropía máxima será alcanzada cuando los iones tengan proporciones iguales entre sí.

## Cristales imperfectos

Existen sustancias cuyas moléculas pueden presentarse en distintas configuraciones, por lo que surge la pregunta: ¿Cómo influye esto en la entropía? En 1932, Clayton y Giauque publicaron un estudio del monóxido de carbono, con él formaron un cristal casi perfecto de CO, pero tras analizar su entropía y realizar las correcciones pertinentes, notaron que la entropía calculada correspondía a una cantidad menor de la prevista (1 cal/mol K o 4.1868 J/mol K). Esta discrepancia de resultados los llevó a proponer que las moléculas de CO podían presentar dos arreglos, en los cuales los extremos de las moléculas alternaban sus átomos:

CO

OC

El aporte de entropía sería calculado mediante:

$$S = R \ln(2)$$

$$S = 5.77 \text{ J/mol K}$$

Y para otros cristales con diferentes disposiciones, tendríamos que:

$$S = R \ln(n)$$

Donde:

S = entropía configuracional

R = Constante del gas ideal

n = arreglos moleculares posibles

Es importante aclarar que, en el experimento antes mencionado, los resultados del cálculo de la entropía no fueron exactos, la ecuación arrojó un número mayor al esperado, esto puede ser explicado al considerar que los arreglos moleculares poseen cierto grado de certidumbre y su acomodo no es completamente azaroso.

## Entropía Isotópica

Como sabemos, los átomos que componen a los minerales frecuentemente presentan átomos del mismo elemento, pero con diferente cantidad de neutrones, es decir: isótopos. La presencia de isótopos también contribuye a la entropía residual en los minerales.

Cuando tratamos la entropía isotópica debemos analizarla como una mezcla y los componentes de esta son los diferentes isótopos con que se cuenta junto con sus respectivas proporciones molares, es decir:

$$-R \sum_{i=1}^n x_i \ln x_i$$

Donde:

R = Constante del gas ideal

n = Número de componentes en la mezcla

$x_i$  = Fracción de los isótopos de la mezcla (expresados en porcentaje)

Al sustituir esta fórmula en una solución binaria obtenemos:

$$S = -R[x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2]$$

Si nos encontramos ante un mineral con más de un tipo de átomo en su fórmula, la entropía isotópica será igual a la suma de las entropías de cada átomo multiplicadas por los coeficientes estequiométricos que afectan a los átomos en la fórmula del mineral.

Si analizáramos únicamente dos isótopos de un solo elemento, encontraremos que el punto con menos orden resulta cuando los isótopos se encuentran en proporciones de 50% y 50%. En la figura 8.3 se observa como aumenta la entropía conforme se agregan elementos.

A menudo consultamos la entropía de los minerales en tablas basadas en mediciones hechas a condiciones estándar y que pueden acortar enormemente nuestra labor. Sin embargo, es importante notar que durante la historia geológica las proporciones de isótopos presentes en la naturaleza no son constantes, un ejemplo palpable es la variación de  $^{16}\text{O}$  y  $^{18}\text{O}$  en el agua presente en los sedimentos marinos y lacustres que obedece a los cambios en la temperatura global; asimismo, la relación isotópica de los isótopos radiogénicos aumenta en el tiempo en relación con el decaimiento radiactivo de los isótopos padres.

Ulbrich y Waldabum (1975) señalan acertadamente la importancia de tomar en cuenta que el plomo nativo que cristalizó hace 3000 millones de años no poseía la misma entropía en el momento de cristalizar (8.934 J/molK) que un mineral igual que cristalice el día de hoy (8.917 J/molK), la diferencia ciertamente es poca debido a la estabilidad de la relación de átomos de plomo pero si consideráramos al elemento uranio encontraríamos que una muestra de Uranita presentaría 2.285 J/molK hace 3000 millones de años mientras que hoy en día la entropía isotópica que el mineral presenta al formarse se encontraría en el orden de 0.36 J/molK (Ulbrich y Waldabum, 1975). Otro punto importante por entender es el decaimiento

radiactivo de los átomos a otros isótopos radiactivos más estables que modifican la proporción de los isótopos de un elemento y además agrega isótopos de otros elementos a la estructura cristalina.

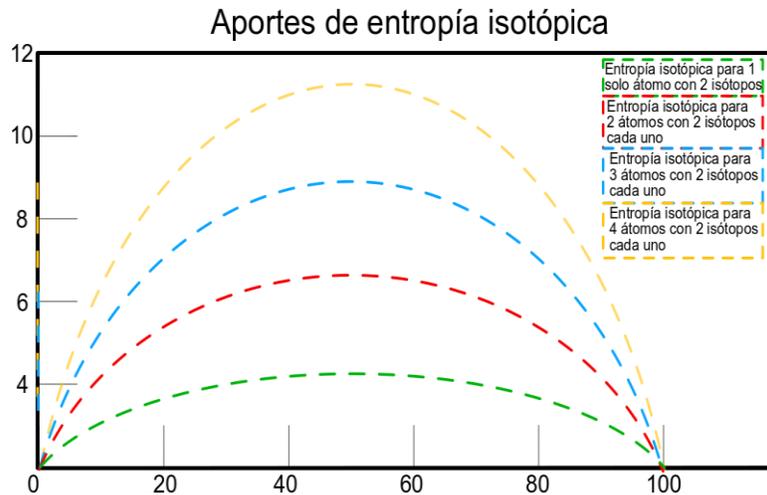


Figura 8.3. Esta gráfica representa la variación de la entropía isotópica al tomar en cuenta cada vez más átomos. El número de átomos incrementa 1 unidad en cada curva y se asume que cada átomo presenta dos isótopos. Nótese que en cada incremento se asume que las proporciones de isótopos son las mismas para cada átomo.

La figura 8.4 puede parecer un tanto compleja a primera vista, pero resulta muy útil para comprender la importancia de tener en cuenta la edad de los minerales que presentan decaimiento radiactivo cuando pretendemos calcular su entropía pues podemos llevarnos sorpresas y realizar cálculos erróneos.

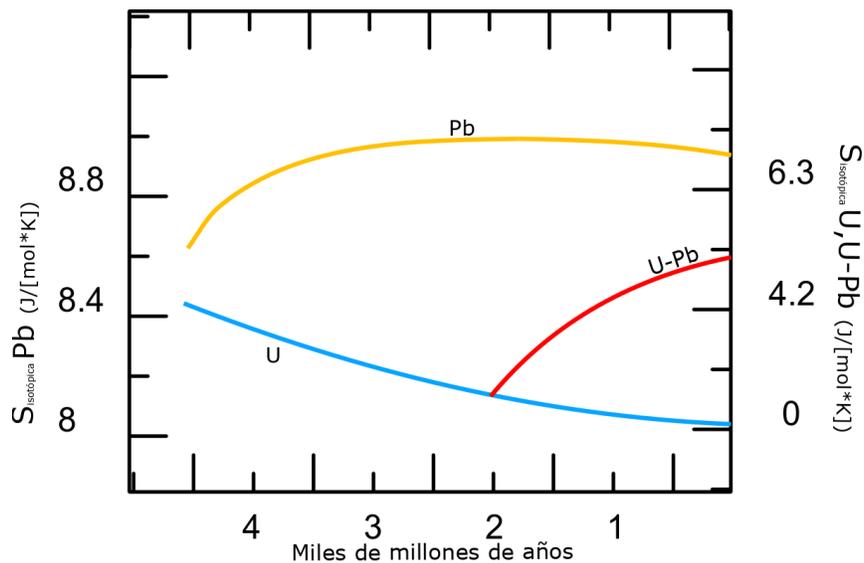


Figura 8.4. Esta gráfica presenta en el eje de las x los miles de millones de años anteriores a nuestros días. En el eje y del lado izquierdo y derecho se presenta la entropía en J/molK. Las curvas Pb y U representan la evolución de la entropía isotópica que presenta el plomo y el uranio de los minerales que han cristalizado durante diferentes períodos de tiempo. La curva U-Pb muestra la evolución de

la entropía isotópica de un mol de uranio que cristalizó hace 2000 millones de años y que decae hacia isótopos estables de plomo (modificado de Ulbrich y Waldabum, 1975).

## Entropía Magnética

Los metales de transición y los lantánidos presentan entropía magnética, esta es producida gracias a electrones desapareados, estos electrones tienen un momento magnético que puede estar desordenado u ordenado con respecto a los momentos de los demás electrones desapareados (Fegley, 2013). La entropía magnética se manifiesta como un aporte de entropía similar a los que hemos revisado.

Antes de revisar la fórmula para determinar la cantidad de entropía aportada, debemos revisar algunos conceptos. La configuración electrónica de los átomos se establece a partir de los cuatro números cuánticos, como se muestra en la tabla 8.1.

Nombre	¿En qué consiste?	Valores	Otros valores
Número principal(n)	Distancia promedio y nivel de energía del electrón al núcleo del átomo	1,2,3,...,n	K,L,M,N,O,P
Número azimutal (l)	Momento angular orbital del electrón, corresponde con los orbitales ocupados por los e <sup>-</sup>	0,1,2,...,n-1	s,p,d,f,g,h
Número cuántico magnético (m <sub>l</sub> )	Describe la energía de un electrón en un campo magnético y está relacionada con la orientación espacial del orbital. Tiene valores de -l a l	±l	
Número cuántico de espín (m <sub>s</sub> )	Relacionado con el momento angular del espín de un electrón	+ $\frac{1}{2}$ , - $\frac{1}{2}$	

Tabla 8.1 Números cuánticos. Para comprender a qué se refieren las fórmulas para calcular los aportes de entropía magnética, debemos entender qué es el número cuántico magnético y el número cuántico de spin y para ello debemos también conocer el resto de los números cuánticos.

La entropía magnética es calculada mediante la siguiente fórmula:

$$S = R \ln(2S + 1)$$

Donde S es determinada a partir de la suma total del momento angular del espín:

$$S = |\sum m_s|$$

Para la entropía de los lantánidos y actínidos se emplea la siguiente ecuación:

$$S = R \ln(2J + 1)$$

Donde J es calculada mediante:

$$J = |L - S| \text{ ó } |L + S|$$

La elección entre usar una suma o una resta dependerá de la órbita externa, si está completa con más de la mitad de los electrones se empleará una suma y si no, una resta.

S corresponde a:

$$S = |\sum m_s|$$

Y L corresponde al momento angular orbital del átomo:

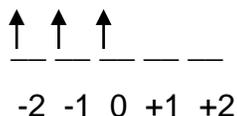
$$L = |\sum m_l|$$

Veamos un ejemplo, calculemos la entropía magnética que aporta el cromo 3+ y los valores que debemos obtener para J, L y S.

Para empezar, debemos revisar el número cuántico



Entonces debemos recurrir a los diagramas de flechas:



Al tener 3 electrones desapareados:

$$S = \left| 3 \left( \frac{1}{2} \right) \right| = \frac{3}{2}$$

Y como esos electrones se encuentran en las posiciones -2, -1 y 0

$$L = |-2 - 1 + 0| = 3$$

Debido a que la órbita externa no está llena con más de la mitad de su capacidad

$$J = |L - S| = \frac{3}{2}$$

Al encontrarnos revisando un metal de transición, los números J y L son irrelevantes, la entropía magnética es:

$$S = R \ln(2S + 1) = 8.314472 * \ln 4 = 11.53$$

Es importante que cuando calculemos la entropía total de un mineral tengamos en cuenta sus propiedades magnéticas y las temperaturas de transición pues pueden afectar considerablemente el cálculo de entropías, particularmente cuando tratamos

de calcular  $\Delta S$  debemos ser cuidadosos de que entre los límites superior e inferior no exista una etapa de transición que pasemos por alto.

### Anomalía Lambda

La anomalía lambda es un fenómeno que aparece como un pico repentino en una curva de capacidad calorífica (figura 8.5) cuando se alcanza una temperatura en la que ocurra una transición magnética, por ejemplo, la temperatura de Curie. Autores como Fegley et al (2013) y Ulbrich & Waldbaum (1976) la consideran como un fenómeno característico de los materiales magnéticos que corresponden con cambios de fase de primer y segundo orden y argumentan que cuando las sustancias alcanzan esta temperatura, el orden que poseían los electrones respecto a los demás es destruido y ocurre un aumento en la entropía; y muchos artículos la toman como un hecho dado pese a que existen numerosas sustancias sin propiedades magnéticas que presentan este tipo de anomalías.

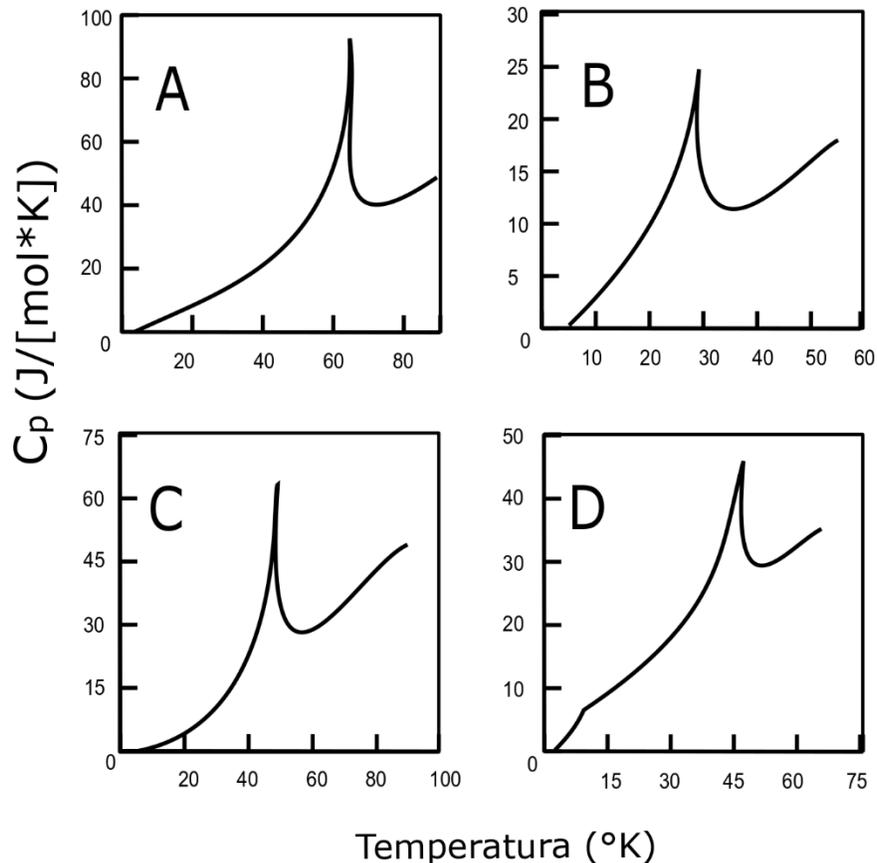


Figura 8.5. Diferentes materiales que muestran aumentos similares de calor específico debido a transiciones magnéticas (Modificado de Fegley et al. 2013).

Sin embargo, Mnyukh (2011) y Vodyanoy & Mnyukh (2010) argumentan que esta anomalía no solo no es exclusiva de las sustancias magnéticas, sino que además se trata de un calor latente resultante de un cambio en la estructura cristalina de las sustancias, asimismo argumentan que esta anomalía también aparece debido al método de medición (Vodyanoy & Mnyukh, 2010).

### **Relaciones de la termodinámica con respecto al tiempo.**

Ahora que hemos estudiado la Tercera Ley de la Termodinámica y sus implicaciones en los minerales y que entendemos un poco mejor la entropía desde un punto de vista atómico y relativamente palpable, procederemos a estudiar sus implicaciones sobre el tiempo, a partir de la siguiente pregunta: ¿Por qué transcurre el tiempo?

Primero debemos considerar cómo percibimos el tiempo. A menudo lo observamos como un elemento cíclico, pues nuestros métodos para medirlo están basados en métodos cíclicos: un reloj cuyas manecillas vuelven al mismo punto cada cierto tiempo -por consiguiente, los días que alternan entre oscuridad y luz-, un año en el que la Tierra completa una órbita alrededor de su estrella, entre otros. Sin embargo, todos los elementos mencionados poseen cierta reversibilidad, de tal manera que podríamos argumentar que si estos ciclos transcurrieran al revés no nos daríamos cuenta y todo seguiría su curso, de hecho, ni siquiera violarían las leyes de Newton (Goldstein, 1995). Sin embargo, al observar una roca ser atacada por el intemperismo y posteriormente disgregada para que después sus partículas sean transportadas podemos concluir que pasó de un estado relativamente ordenado a uno que definitivamente está muy lejos de serlo, al hacer esta distinción también podemos concluir que existe un antes y un después debido a la asimetría de los eventos que analizamos.

Claussius propuso en 1865 el concepto de la flecha del tiempo termodinámica como una consecuencia del teorema de Carnot (Zeh, 2007) y argumentó que el universo se dirigía irremediamente hacia una muerte térmica pues consideró que vivíamos dentro de un sistema aislado que eventualmente alcanzaría una entropía máxima donde el trabajo mecánico ya no sería posible (Goldstein, 1995) debido a que la Segunda Ley de la Termodinámica nos dice que en un sistema aislado la entropía tiende a incrementar y nunca a disminuir.

Si consideramos el universo que habitamos como un sistema aislado, podríamos argumentar que la entropía incrementará cada vez más hasta alcanzar un punto máximo en el cual todo el trabajo mecánico que pudo realizarse ha sido realizado y en su lugar tenemos un universo que cuenta con una temperatura mayor a la que existió cuando empezó su vida, sin embargo, es importante apuntar que no conocemos las fronteras de nuestro universo y que bien podríamos encontrarnos en un universo infinito, por lo que nos enfrentamos también a la incertidumbre de no tener una respuesta para el comportamiento de la entropía en un sistema de

paredes infinitas; aun así existe evidencia que apunta fuertemente a que el universo se calienta en lugar de enfriarse (Chiang et al, 2020), lo que sugiere que por lo menos el incremento de entropía es un elemento real en la evolución del cosmos. Este concepto de direccionalidad del tiempo fue propuesto y explorado por Arthur Eddington en 1928 en su libro *The Nature of the Physical World* y se le conoce como La Flecha del Tiempo.

Hoy en día existen teorías que complementan la teoría del destino final del universo, así como otras que lo refutan, sin embargo, resulta muy interesante comparar esta perspectiva con la que tuvo James Hutton un siglo antes y que a la fecha se considera pilar en las Ciencias de la Tierra: “No encontramos un vestigio del comienzo, no hay perspectiva de un final”.

## IX. Conclusiones

El estudio de la Tercera Ley de la Termodinámica y sus consecuencias para la entropía nos lleva a formular las siguientes conclusiones:

- 1- La entropía es una magnitud medible. Podemos medirla a partir de valores de la capacidad calorífica de las sustancias y la podemos obtener de manera experimental o teórica a partir de datos calorimétricos.
- 2- La Tercera Ley de la Termodinámica es válida y todas las sustancias la siguen. Si bien no existe sustancia que se encuentre en un estado perfecto de equilibrio, la capacidad calorífica tiende a 0 en 0°K
- 3- Sin la Tercera Ley de la Termodinámica no podríamos obtener la energía libre de Gibbs a partir de datos calorimétricos. Esta ley surge como respuesta a la necesidad de predecir la dirección de las reacciones y cumple con su cometido brillantemente.
- 4- Es imposible alcanzar el 0 absoluto. Hasta ahora, no existe sustancia conocida que se encuentre en un estado de equilibrio completo, siempre existe un grado de desorden que nos impide alcanzar el 0 absoluto, pero eso no impide que las sustancias sigan las reglas de la Tercera Ley de la Termodinámica.
- 5- Los materiales no pueden alcanzar el 0 absoluto debido a la falta de equilibrio, la causa de esto es la existencia de la entropía residual, producto de las imperfecciones en la red cristalina, las mezclas de sustancias, iones, isótopos, entre otros.
- 6- Los cálculos de entropía son importantes en las Ciencias de la Tierra para predecir reacciones. Gracias a la Tercera Ley de la Termodinámica podemos recurrir a modelos que provienen de datos de laboratorio pero también podemos recurrir a datos teóricos.
- 7- La comprensión de la falta de equilibrio de las sustancias resulta fácil de comprender para los profesionales de las Ciencias de la Tierra debido al estudio de Cristalografía, Mineralogía y Geoquímica. Y pueden servir como un buen ejercicio de repaso para los alumnos que se encuentren cursando estas materias.

## Cuestionarios de autoevaluación

**Primera parte.** Lea cuidadosamente este cuestionario y para contestarlo marque con una equis (X) la opción correcta que corresponda a la pregunta que se le formula.

1. ¿Cuándo fue publicado el teorema de Nernst?
  - a. 1905
  - b. 1906
  - c. 1923
  - d. 1900
  
2. ¿Quién contribuyó a ampliar el teorema de Nernst?
  - a. Francis Simon
  - b. Albert Einstein
  - c. Sir James Dewar
  - d. William Giauque
  
3. ¿Quién publicó el primer modelo para describir la capacidad calorífica de las sustancias a bajas temperaturas?
  - a. Peter Debye
  - b. Albert Einstein
  - c. Sir James Dewar
  - d. Francis Simon
  
4. ¿Cuándo lo publicó?
  - a. 1905
  - b. 1906
  - c. 1900
  - d. 1907
  
5. ¿Cuál era el problema del modelo anterior?
  - a. Describía la capacidad calorífica únicamente a volumen constante
  - b. No describía ninguna capacidad calorífica
  - c. Solo era exacto a bajas temperaturas
  - d. Solo describía la capacidad calorífica de sustancias a temperatura ambiente
  
6. ¿Quién mejoró este modelo?
  - a. Peter Debye
  - b. Albert Einstein
  - c. James Dewar

- d. Francis Simon
7. ¿Quién probó la veracidad de la Tercera Ley de la Termodinámica?
- a. Peter Debye
  - b. Albert Einstein
  - c. William Giauque
  - d. Francis Simon
8. ¿Quién recibió el premio Nobel por su trabajo con la Tercera Ley de la Termodinámica?
- a. Peter Debye
  - b. Albert Einstein
  - c. William Giauque
  - d. Francis Simon
9. ¿Qué podemos calcular gracias a la Tercera Ley Termodinámica?
- a. Entropía
  - b. Energía libre de Gibbs
  - c. Constantes de equilibrio
  - d. Todas las anteriores
10. ¿Cuál de las siguientes sustancias probablemente tiene mayor entropía residual?
- a. Cristal perfecto
  - b. Vidrio volcánico
  - c. Vidrio monoatómico
  - d. Mineral magnético
11. ¿De acuerdo a Simon, cómo debe encontrarse una sustancia para que pueda alcanzar  $0^{\circ}\text{K}$ ?
- a. En estado puro
  - b. Libre de isótopos
  - c. Como un cristal perfecto
  - d. En equilibrio
12. En la ecuación de Boltzmann-Planck, ¿Qué indica la variable  $W$ ?
- a. La variación de entropía de la sustancia
  - b. La capacidad calorífica de la sustancia
  - c. Los estados observables de la sustancia
  - d. La constante de los gases ideales
13. Para una solución binaria, ¿Qué proporción molar debe existir entre los componentes de la mezcla para alcanzar el de entropía máximo?
- a. .01 y .99

- b. .3 y .7
- c. .5 y .5
- d. .1 y .9

14. ¿Y para una cuaternaria?

- a. .01, .01, .01 y .97
- b. .3, .3, .3 y .1
- c. .5, .25, .12, .03
- d. .25, .25, .25, 25

15. ¿Qué hay de una solución ternaria?

- a. .01, .01, y .98
- b. .333, .333 y .334
- c. .25, .5 y .25
- d. .66, .33, .01

16. Si una molécula puede tener únicamente 1 arreglo espacial en la estructura cristalina, ¿cuál será su valor de entropía configuracional?

- a. 1
- b. Será igual a la Constante de los gases ideales(R)
- c. 0
- d. Será igual a la Constante de Boltzmann

17. ¿Dónde es más probable que se encuentre un alto aporte de entropía isotópica?

- a. Mineral con pocos isótopos y relaciones muy cercanas a 1
- b. Mineral con muchos isótopos y con un isótopo tomando más del 80%
- c. Mineral con pocos isótopos y ratios lejanos a 1
- d. b y c

18. ¿La entropía isotópica puede variar?

- a. Si, con el paso del tiempo
- b. No, los isótopos se mantienen constantes
- c. Si, con la temperatura a la que se realicen las mediciones
- d. Si, de acuerdo con los electrones desapareados de los elementos de transición

19. ¿Qué elementos presentan entropía magnética?

- a. Elementos de transición y lantánidos
- b. Gases Nobles
- c. Todos los metales
- d. Solo las tierras raras

20. Con relación a la entropía magnética, ¿Cuándo debes emplear el valor J y cuando el valor S?
- Quando me encuentro ante un metal de transición y un Lantánido, respectivamente
  - Quando me encuentro ante un Lantánido y un metal de transición, respectivamente
  - Se emplean indistintamente, únicamente representan métodos distintos de calcular la entropía magnética
  - Quando los orbitales están llenos con más de la mitad de su capacidad electrónica puedo emplear J y en caso contrario, S

**Segunda parte.** Responda las siguientes preguntas con textos claros y bien fundamentados.

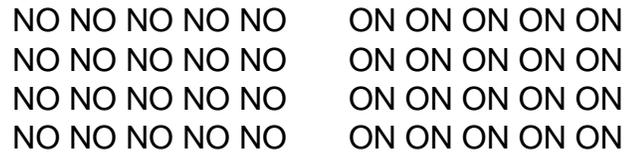
- ¿Quién(es) descubrieron la Tercera Ley de la Termodinámica?
- ¿Quién fue el primero en describir la capacidad calorífica de las sustancias a bajas temperaturas?
- Realiza una línea del tiempo acerca de la historia de la Tercera Ley de la Termodinámica. Debe responder las siguientes preguntas:
  - ¿Quiénes fueron los precursores de la tercera ley?
  - ¿Cuáles son las fechas importantes en que se publicaron trabajos de la tercera ley?
  - ¿Qué científicos participaron?
- ¿Por qué es imposible alcanzar el 0 absoluto?
- ¿Qué cantidad de trabajo se requiere para alcanzar el 0 absoluto? Demuéstralo empleando la ecuación de Carnot.
- ¿Cómo afecta el desorden de un sistema a la entropía de este?
- ¿La entropía es una propiedad? ¿por qué?
- ¿Por qué es importante la Tercera Ley para la Termodinámica en Ciencias de la Tierra?
- ¿Cómo podemos calcular la constante de equilibrio a partir de datos calorimétricos? (presenta la fórmula).

10. En el momento en que fue publicado ¿qué objeciones recibió el teorema de Nernst?
11. Describe de manera sencilla:
- Entropía residual
  - Entropía de mezclas
  - Entropía configuracional
  - Entropía isotópica
  - Entropía magnética
12. Redacta un texto que resuma la Tercera Ley de la Termodinámica, pero hazlo como si te dirigieras a alguien que no está familiarizado con la materia. Procura ser conciso y procura que tu forma de explicar no sea muy compleja.

**Tercera parte.** Lea cuidadosamente cada problema, escriba el desarrollo de la solución y proporcione los resultados en el sistema de unidades internacional.

- Tras analizar una muestra de microclina al microscopio, encuentras que hubo una exsolución peritética de plagioclasa sódica, los análisis geoquímicos indican que la plagioclasa constituye 16% de la fracción molar del sólido que estás estudiando. Calcule la entropía de Mezcla.
- Si en el microscopio encuentras un cristal de forsterita ( $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ ) que tiene un halo de alteración donde el olivino ha sido reemplazado por serpentina y magnesita. Suponiendo que la serpentina representa el 7% de la masa molar y la magnesita 4%, calcula la entropía de mezcla del sólido que estás estudiando.
- Grafica el cambio en la entropía configuracional de una espinela normal con la fórmula  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  que pasa de una inversión de 0 a una de 100%, considera que la fórmula es:  $\text{tet}(\text{A}_{1-x}\text{B}_x)\text{oct}(\text{A}_y\text{B}_{1-y})_2 \text{O}_4$ . Considera que los cationes no tienen ninguna preferencia de sitio octahedral o tetrahedral. Realiza dos gráficas de acuerdo con lo siguiente:
  - Únicamente variando valores del sitio tetrahedral
  - Únicamente variando valores del sitio octahedral
- Grafica el cambio en la entropía configuracional de una solución forsterita-fayalita con la fórmula que pasa de un contenido de forsterita de 0 a uno de 100%, considera que los cationes no tienen ninguna preferencia de sitio M1 o M2.

5. Obtén la entropía magnética que aporta el hierro.
6. Obtén la entropía magnética que aporta el neodimio.
7. La molécula de NO puede presentar las siguientes configuraciones(Lewis et al, 1975):



Calcula la entropía configuracional de un cristal de NO.

8. El N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> puede presentar su molécula de las siguientes maneras (Lewis et al, 1975)



Calcula la entropía configuracional de un cristal de N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

9. El K<sup>41</sup> posee una abundancia de 6.53% en el feldespató potásico (Brewer, 1936). Asume que solo existe otro isótopo (K<sup>39</sup>) en el mineral y calcula el aporte de entropía isotópica que existe.
10. En la superficie existe un ratio de Li<sup>7</sup>/Li<sup>6</sup> = 12.14 (Brewer, 1934). Calcula la entropía isotópica para una muestra de Litiofosfato que cumpla con este ratio.

## Referencias

- Anderson, G. (2017). *Thermodynamics of Natural Systems: Theory and Applications in Geochemistry and Environmental Science*. Cambridge: Cambridge University Press. doi:10.1017/9781316796856
- Bartel, H. G., Huebener, R. P. 1931- (2007). *Walther Nernst: pioneer of physics and of chemistry*. World Scientific, Singapore
- Bindel, Thomas H. (2010). Understanding Chemical Equilibrium Using Entropy Analysis: The Relationship Between  $\Delta S_{tot}(\text{syso})$  and the Equilibrium Constant, *Journal of Chemical Education* 87 (7), 694-699 DOI: 10.1021/ed100192q
- Brewer, A. K. (1936). The Abundance Ratio of the Isotopes of Potassium in Mineral and Plant Sources. *Journal of the American Chemical Society*, 58(2), 365–370. <https://doi.org/10.1021/ja01293a050>
- Brewer, A.K., & Kueck, P.D. (1934). The Relative Abundance of the Isotopes of Lithium, Potassium and Rubidium. *Physical Review*, 46, 894-897.
- Cemic, L. (2005) *Thermodynamics in Mineral Sciences: An Introduction*. Berlin: Springer. 386 p.
- Chiang, Y.; Makiya, R.; Ménard, B. and Komatsu, E. (2020) The Cosmic Thermal History Probed by Sunyaev–Zeldovich Effect Tomography, *The Astrophysical Journal*, Volume 902, Number 1
- Clayton, J.O., & Giauque, W. (1932). THE HEAT CAPACITY AND ENTROPY OF CARBON MONOXIDE. HEAT OF VAPORIZATION. VAPOR PRESSURES OF SOLID AND LIQUID. FREE ENERGY TO 5000°K. FROM SPECTROSCOPIC DATA. *Journal of the American Chemical Society*, 54, 2610-2626.
- Dugdale, J.S. (1996). *Entropy And Its Physical Meaning* (2nd ed.). Taylor & Francis. <https://doi.org/10.1201/9781315274324>
- Einstein, A., Planck's theory of radiation and the theory of specific heat. *Annalen der Physik*. Consultado en The collected papers of Albert Einstein. The Swiss Years: Writings, 1900-1909 (English translation supplement), Volume 2. Consultado el 15/01/2021 en <https://einsteinpapers.press.princeton.edu/vol2-trans/228>
- Falk, G. (1959). *Third Law of Thermodynamics*, Department of Physics, New York University, University Heights, New York, American Physical Society
- Falk, G. (1959). *Third Law of Thermodynamics*. *Physical Review*, 115(2), 249.
- Fegley, B.. (2013). *Practical Chemical Thermodynamics for Geoscientists*. USA: Academic Press Elsevier 10.1016/C2009-0-22615-8.

Gibson, G. E. and Giauque, W. F. (1923). The Third Law Of Thermodynamics. Evidence From The Specific Heats Of Glycerol That The Entropy Of A Glass Exceeds That Of A Crystal At The Absolute Zero, *Journal of the American Chemical Society*, pp 93-104

Goldstein, Martin and Goldstein Inge F. (1995). *The Refrigerator and the Universe: Understanding the Laws of Energy*, Harvard University Press, Cambridge, MA.

Huang, P.M.; Wang, M.K. (2005). MINERALS, PRIMARY, Editor(s): Daniel Hillel, *Encyclopedia of Soils in the Environment*, Elsevier, Pages 500-510, ISBN 9780123485304, <https://doi.org/10.1016/B0-12-348530-4/00464-1>.

Horst H. Ulbrich, David R. (1976), *Waldbaum, Structural and other contributions to the third-law entropies of silicates*, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Volume 40, Issue 1, Pages 1-24, ISSN 0016-7037, [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(76\)90189-7](https://doi.org/10.1016/0016-7037(76)90189-7)

Hemingway, Bruce S.; Robie, Richard A. (1984); Heat capacity and thermodynamic functions for gehlenite and staurolite: with comments on the Schottky anomaly in the heat capacity of staurolite. *American Mineralogist* ; 69 (3-4): 307–318.

Kelley, K. K., King, E. G., (1961). *Entropies of the Elements and Inorganic Compounds*, Bulletin 592 of the Bureau of Mines, US Govt. Print Off., Washington,

Klein, C., Dutrow, B., Dana, J. D., & Klein, C. (2007). *The 23rd edition of the manual of mineral science: (after James D. Dana)*. Hoboken, N.J: J. Wiley

Krauskopf, K. B., & Bird, D. K. (1995). *Introduction to geochemistry*. New York: McGraw-Hill.

Kox, A.J.. (2006). 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. 101-114. [10.1016/j.shpsb.2005.10.001](https://doi.org/10.1016/j.shpsb.2005.10.001).

Lewis, G. N., Randall, M., Pitzer, K. S., & Brewer, L. (1961). *Thermodynamics*. New York: McGraw-Hill.

Merkel, Broder & Planer-Friedrich, Britta & Nordstrom, Darrell. (2008). *Groundwater Geochemistry: A Practical Guide to Modeling of Natural and Contaminated Aquatic Systems*. *Groundwater Geochemistry*, by B.J. Merkel and B. Planer-Friedrich. Edited by D.K. Nordstrom. Berlin: Springer, 2008. ISBN: 978-3-540-74667-6. [10.1007/b138774](https://doi.org/10.1007/b138774).

Mnyukh, Yuri (2011) Lambda- and Schottky-anomalies in solid-state phase transitions. Consultado el 01-02-2021 en <https://arxiv.org/ftp/arxiv/papers/1104/1104.4637.pdf>

Fraser, Donald G (1977). Thermodynamics in geology : proceedings of the NATO Advanced Study Institute held in Oxford, England, September 17-27, 1976. D. Reidel Pub. Co, Dordrecht, Holland

Ruhemann, M. B. (1937). Low Temperature Physics. Pp. ix + 313. Cambridge University Press

Parks G. S. and Kelley K. K.(1928). The Application of the Third Law of Thermodynamics to Some Organic Reactions, The Journal of Physical Chemistry, 734-750 DOI: 10.1021/j150287a006

Simon, F., (1937) On the Third Law of Thermodynamics, Physica IV #10, United Kingdom

Smyth, J.R. and D.L. Bish (1988) Crystal Structures and Cation Sites of the Rock-Forming Minerals. Boston, Allen and Unwin, 332pp.

Staff, S. X. (2014, 21 octubre). Creating the coldest cubic meter in the universe (Update). PhysOrg. <https://phys.org/news/2014-10-absolute-copper-cube-chillingly.html>

Stephenson C. C. and Giauque W. F., (1937). A Test of the Third Law of Thermodynamics by Means of Two Crystalline Forms of Phosphine. The Heat Capacity, Heat of Vaporization and Vapor Pressure of Phosphine. Entropy of the Gas, Journal Article, The Journal of Chemical Physics, 149-158

Stuart, Edward B.; Brainard, Alan J.; Gal-Or, Benjamin (1970). A Critical Review of Thermodynamics, Mono Book Corp., Baltimore,

Ulbrich, Horst H.; Waldbaum; David R. (1976). Structural and other contributions to the third-law entropies of silicates, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Volume 40, Issue 1, 1976, Pages 1-24, ISSN 0016-7037, [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(76\)90189-7](https://doi.org/10.1016/0016-7037(76)90189-7)

Vodyanoy, Vitaly & Mnyukh, Yuri. (2010). The physical nature of "giant" magnetocaloric and electrocaloric effects. Consultado el 01-02-2021 en: [https://www.researchgate.net/publication/47865129\\_The\\_physical\\_nature\\_of\\_giant\\_magnetocaloric\\_and\\_electrocaloric\\_effects](https://www.researchgate.net/publication/47865129_The_physical_nature_of_giant_magnetocaloric_and_electrocaloric_effects)

Zeh, Dieter (2007). The Thermodynamical Arrow of Time. In: The Physical Basis of the Direction of Time. The Frontiers Collection. Springer, Berlin, Heidelberg.

## Apéndice 1: Respuesta a los cuestionarios de autoevaluación

**Primera parte.** Respuestas al cuestionario de opción múltiple.

1. A)

2. A)

3. B)

4. D)

5. D)

6. A)

7. C)

8. C)

9. D)

10. B)

11. D)

12. C)

13. C)

14. D)

15. B)

16. C)

17. A)

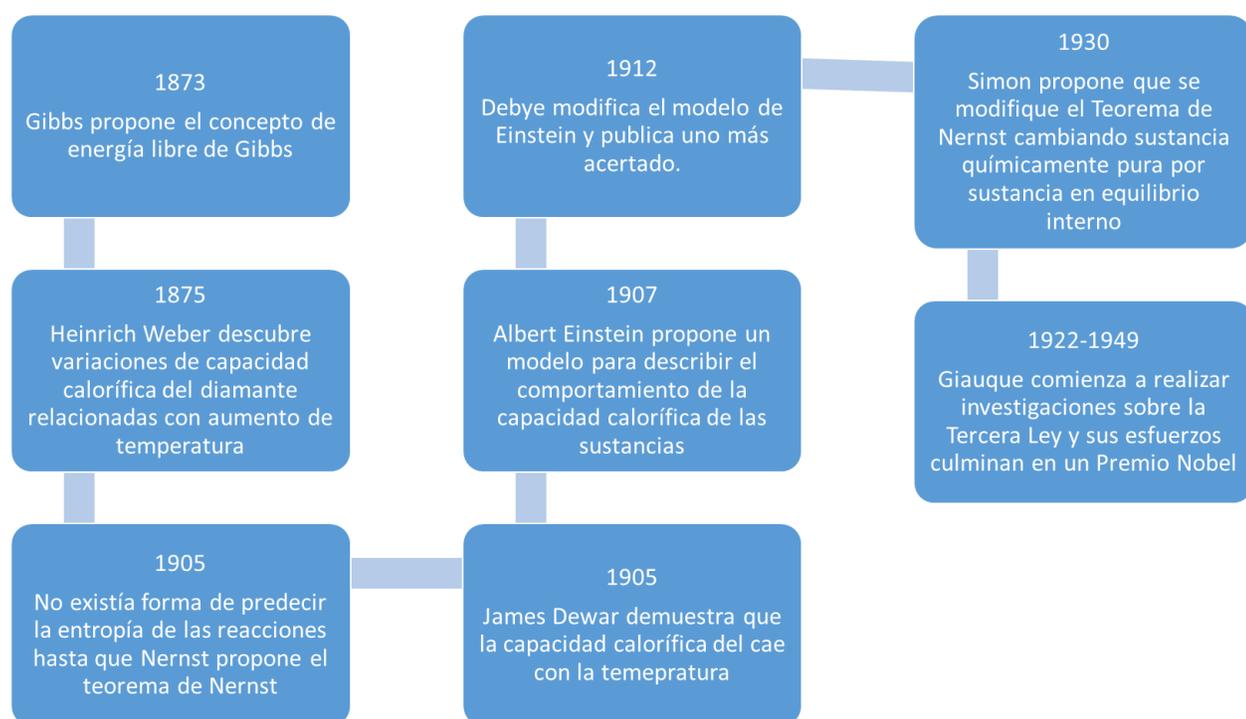
18. A)

19. A)

20. B)

## Segunda parte. Respuestas a las preguntas de desarrollo.

1. W. Richards y Walther Nernst descubrieron la tendencia de la entropía. Nernst y Francis Simon le dieron forma al teorema.
2. James Dear habló de su comportamiento.
3. Ejemplo



4. Una respuesta puede incluir:
  - Descripción del concepto de entropía residual
  - Porqué existe y mencionar los diferentes aportes que existen

### Ejemplo:

Inevitablemente las sustancias cuentan con algún grado de desorden (mezclas, impurezas, isótopos, defectos estructurales, etc.), este tipo de elementos provoca que al aproximarse al 0 absoluto, la entropía solo se acerque a ese valor pero no alcance el 0 debido a los aportes de entropía

que se mantienen. Los aportes de entropía se conocen como entropía residual y no desaparecen a menos que el desorden sea eliminado.

5. ¿Qué cantidad de trabajo se requiere para alcanzar el 0 absoluto? Demuéstralo empleando la ecuación de Carnot

Mediante la ecuación del refrigerador de Carnot la imposibilidad de alcanzar el 0 absoluto:

$$\beta_c = \frac{q_c}{w} = \frac{T_c}{T_h - T_c}$$

$$\beta_c = \frac{q_c}{w} = \frac{0}{300 - 0} = 0$$

$$\beta_c = \frac{q_c}{w} = 0$$

$$w = \frac{q_c}{0} = \infty$$

6. Se debe describir la forma en que el desorden cristalográfico, la presencia de diferentes isótopos, defectos cristalográficos y el desorden de spin electrónico, hacen que aumente la entropía del sistema. Puede incluir también como es que la ecuación de Boltzmann Planck describe la entropía cuando existe un solo grado de libertad en el sistema.

Ejemplo:

El desorden en las sustancias provoca que la entropía aumente, pues la aleatoriedad de las mezclas de sustancias, isótopos, orientaciones de moléculas y electrones contribuyen con aportes de entropía. Mientras más grados de libertad existen en el sistema, mayor será la entropía. Un ejemplo palpable es la ecuación Boltzmann-Planck, donde al sustituir el número de arreglos posibles podemos darnos cuenta de que si contáramos únicamente con 1, el valor de la entropía residual caería a 0.

$$S = k \ln W$$

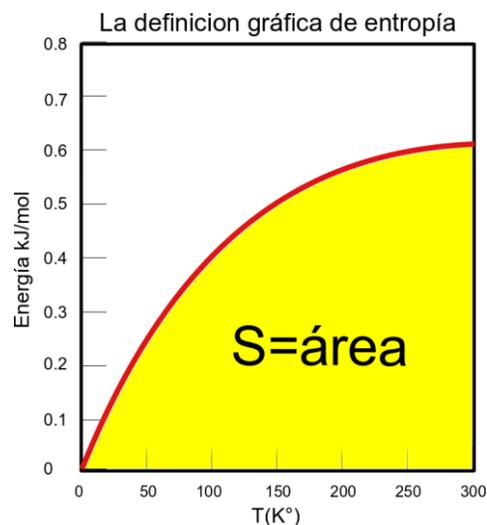
Donde:

W=Número de posibles arreglos distinguibles

7. Se debe explicar que la entropía sí es una magnitud, pues es una cantidad medible, también debe hablar de la forma en que se obtiene la entropía, se sugiere que emplee el gráfico de la definición gráfica de entropía.

Ejemplo:

La entropía es una magnitud que puede medirse al calcular la integral de la capacidad calorífica de las sustancias dividida por la temperatura, es decir:  $\frac{kJ}{molK^2}$ . El hecho de que sea una integral también nos permite estimar  $\Delta S$  cuando pretendemos obtener una diferencia de entropía para sustancias que pasan de una temperatura 1 a una temperatura 2.



8. Se debe de explicar cuáles son las cosas que nos permite calcular la Tercera Ley de la Termodinámica mediante datos calorimétricos: Entropía, energía libre de Gibbs y constantes de equilibrio.

Ejemplo:

La Tercera Ley de la Termodinámica nos ayuda a describir el comportamiento de la entropía a bajas temperaturas por lo que también otorga un método para su estimación a una temperatura dada. Gracias a esta ley, podemos obtener mediante datos calorimétricos Entropías de sustancias, Energía Libre de Gibbs de reacciones y constantes de equilibrio mediante datos calorimétricos. También explica la imposibilidad de alcanzar el 0 absoluto gracias al concepto de entropía residual.

9. .

$$\frac{\partial \Delta S_{tot,\xi}}{\partial \xi} = \Delta S_{tot}(sys^{\circ}) - R \ln Q$$

$$0 = \Delta S_{tot}(sys^\circ) - R \ln Q$$

$$\Delta S_{tot}(sys^\circ) = R \ln Q$$

$$\Delta S_{tot}(sys^\circ) = R \ln K$$

$$\frac{\Delta S_{tot}(sys^\circ)}{R} = \ln K$$

$$e^{\frac{\Delta S_{tot}(sys^\circ)}{R}} = K$$

10. Se puede explicar la dificultad de la época para realizar mediciones a bajas temperaturas, y la imposibilidad de alcanzar el 0 absoluto para comprobar la veracidad de la ley.

Ejemplo:

El teorema de Nernst fue propuesto cuando los estudios a bajas temperaturas eran pocos y la tecnología para llevarlos a cabo era limitada. Debido a que comprobar el teorema implicaba experimentar con tecnología que prácticamente no se conocía, resultaba difícil conseguir probar la veracidad o el error de Nernst. Aún después de numerosos experimentos existía debate al respecto debido a la imposibilidad de alcanzar el 0 absoluto debido a la entropía residual, un elemento que no había sido considerado por Nernst debido a sus limitaciones experimentales.

11. Describe de manera sencilla:

a. Entropía residual

Se debe de explicar que la entropía residual impide a las sustancias alcanzar el 0 absoluto pues es una manifestación de que la sustancia no está en equilibrio, puede incluso hablar de las causas de esto, pero es innecesario pues las respuestas las dará en los siguientes incisos.

Ejemplo:

Son contribuciones de entropía que poseen las sustancias gracias a la falta de equilibrio interno generado por mezclas, isótopos, defectos estructurales, etc. Estas no desaparecen y se mantienen constantes, haciendo imposible alcanzar el 0 absoluto.

b. Entropía de mezclas

Se debe de argumentar como las sustancias que se encuentran mezcladas con otras ocupan lugares de manera aleatoria y como esta incertidumbre se resuelve mediante la ecuación correspondiente.

Ejemplo:

Cuando se tiene una solución de varios componentes, dichos componentes pueden sustituir a los demás en sitios aleatorios, la incertidumbre que genera su disposición provoca un aporte de entropía que es descrito mediante la siguiente ecuación:

$$-R \sum_{i=1}^n x_i \ln x_i$$

Donde:

R = Constante del gas ideal

N = Número de componentes en la mezcla

$x_i$  = Fracciones molares de los componentes de la mezcla (expresados en porcentaje).

### c. Entropía configuracional

Se debe de argumentar sobre la importancia de las redes cristalinas, para ello debe hablar también de los conceptos de cristal y vidrio, hablará de la sustitución de iones en los sitios cristalográficos y también de las diferentes orientaciones que pueden tener las moléculas en una red cristalina. Concluirá hablando de la aplicación de la ecuación correspondiente.

Ejemplo:

Cuando hablamos de entropía configuracional, hablamos de redes cristalinas. Las redes cristalinas son arreglos estructurales en 3D que poseen un orden y simetría espaciales, son opuestas al vidrio pues este es por definición un sólido sin una estructura definida o bien con una estructura atómica amorfa. La entropía configuracional puede dividirse en dos:

1. Surge de sustituciones de iones en sitios cristalográficos de manera aleatoria y que es descrita mediante la siguiente ecuación:

$$S = -R \sum_j \sum_i x_{ij} \ln x_{ij}$$

Donde:

R = Constante del gas ideal

J = Sitios cristalográficos donde existe sustitución (M1, M2, M3, T1, T2, etc.)

I = Átomos i que forman parte de las sustituciones

$x_{ij}$  = Fracción molar de los átomos en cada sitio cristalográfico

2. Surge gracias orientaciones diferentes de las moléculas que se encuentran en un cristal, la orientación de las moléculas no cambia conforma la temperatura desciende y por tanto la entropía que generan es constante. El aporte se calcula mediante la siguiente ecuación:

$$S = R \ln n$$

Donde:

S = entropía configuracional

R = Constante del gas ideal

N = arreglos moleculares posibles

#### d. Entropía isotópica

Se debe de argumentar sobre la importancia de la presencia de isótopos en las sustancias como un elemento que impide alcanzar el 0 absoluto y como calcular sus aportes:

Ejemplo:

Cuando los elementos que constituyen las sustancias tienen isótopos, podemos describir su presencia como una mezcla, al ser una mezcla los isótopos pueden sustituirse entre sí de manera aleatoria, la entropía que este desorden genera es calculada mediante la siguiente fórmula:

$$-R \sum_{i=1}^n x_i \ln x_i$$

Donde:

R= Constante del gas ideal

i= isótopos que forman parte de la sustancia

#### e. Entropía magnética

Se debe de explicar como los electrones desapareados de los metales de transición aportan entropía al sistema al desordenarse, también debe explicar que este fenómeno no es como los anteriores pues solo ocurre a cierta temperatura. Hablará también de la fórmula para realizar estos cálculos

Ejemplo:

Los metales de transición y los lantánidos pertenecen a un grupo de elementos con magnetismo que se caracterizan por sus electrones desapareados, estos electrones tienen un espín que puede estar en armonía o no con el resto de espines, la incertidumbre que genera esto, propicia un aporte de entropía. Este es calculado mediante las siguientes fórmulas:

$$S = k \ln(2S + 1)$$

$$S = k \ln(2J + 1)$$

La fórmula para metales de transición es:

$$S = k \ln (2S+1)$$

Donde:

$$S = |\sum ms|$$

ms: Número cuántico de espín

Y la fórmula para lantánidos es:

$$S = k \ln (2J+1)$$

Donde:

$$J = |L-S| \text{ ó } |L+S|$$

$$S = |\sum ms|$$

ms: Número cuántico de espín

$$L = |\sum ml|$$

ml: Número cuántico magnético

12. Se sugiere redactar un texto que cubriera los temas que se abordaron a lo largo de este capítulo de una manera un poco informal y empleando pocos tecnicismos. La importancia de este ejercicio es el de sintetizar la información y conseguir que el aprendizaje sea significativo.

Ejemplo:

La tercera ley de la termodinámica permite estimar la entropía de las sustancias a cualquier temperatura gracias a que predice el comportamiento de la entropía y del calor específico. También ayuda a entender la imposibilidad de alcanzar el 0 absoluto debido a la entropía residual, esta se manifiesta mediante aportes de entropía que surgen gracias a desequilibrio en las sustancias. Los tipos de aporte son:

1. Entropía de mezclas
2. Entropía configuracional
  - a. Minerales
  - b. Cristales imperfectos
3. Entropía isotópica
4. Entropía Magnética

Cada uno de estos aportes se mantiene al llegar al 0 absoluto y hace imposible alcanzarlo. Calcular la entropía que generan estos elementos nos ayuda a estimar de mejor forma la entropía total de una sustancia.

**Tercera parte.** Respuestas a los problemas.

1. Como nos encontramos ante una mezcla de microclina y plagioclasa, debemos aplicar la fórmula de entropía de mezclas:

$$-R \sum_{i=1}^n x_i \ln x_i$$

Donde:

R = Constante del gas ideal

N = Número de componentes en la mezcla

$x_i$  = Fracciones molares de los componentes de la mezcla (expresados en porcentaje)

Entonces:

$$\begin{aligned} & -R[(x_1 \ln x_1) + (x_2 \ln x_2)] \\ & -R[.16 \ln .16) + (.84 \ln .84)] \\ & S = 3.65 J/mol K \end{aligned}$$

2. Debido a que tenemos una mezcla de microclina y plagioclasa, debemos aplicar la fórmula de entropía de mezclas:

$$-R \sum_{i=1}^n x_i \ln x_i$$

Donde:

R = Constante del gas ideal

N = Número de componentes en la mezcla

$x_i$  = Fracciones molares de los componentes de la mezcla (expresados en porcentaje)

Entonces:

$$\begin{aligned} & -R[(x_1 \ln x_1) + (x_2 \ln x_2) + (x_3 \ln x_3)] \\ & -R[.89 \ln .89) + (.07 \ln .07) + (.04 \ln .04)] \\ & S = 0.54743303 J/mol K \end{aligned}$$

3. Este ejercicio debe resolverse empleando la fórmula que corresponde a la entropía configuracional para sustituciones en sitios cristalográficos:

$$S = -R \sum_j \sum_i x_{ij} \ln x_{ij}$$

Donde:

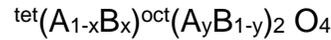
R = Constante del gas ideal

j = Sitios cristalográficos donde existe sustitución (M1, M2, M3, T1, T2, etc.)

i = Átomos i que forman parte de las sustituciones

$x_{ij}$  = Fracción molar de los átomos en cada sitio cristalográfico

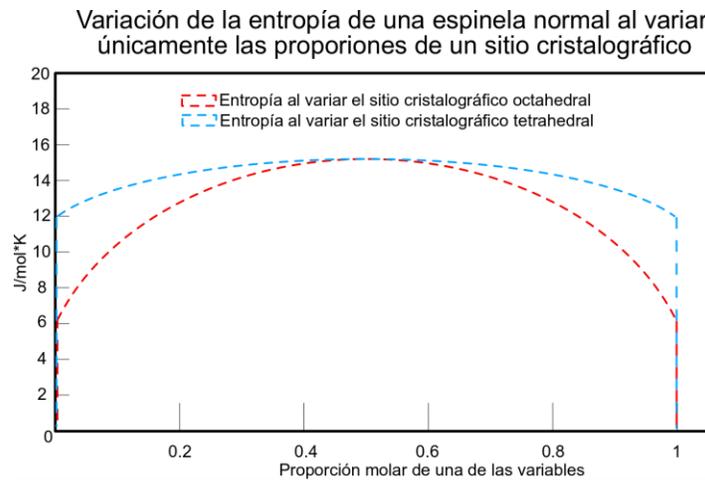
En las espinelas normales el átomo A ocupa los sitios tetrahedrales y el B los octahedrales, se dice que se invierten cuando las posiciones se invierten. La fórmula de las espinelas es:



Entonces sustituiremos en la fórmula

$$-R\left[\left[(x \ln x) + (x - 1 \ln x - 1)\right]_{tetrahedral} + 2\left[(y \ln y) + (y - 1 \ln y - 1)\right]_{octahedral}\right]$$

Acto seguido, sustituimos esta fórmula en el programa de nuestra preferencia. El resultado deberá ser como el de la gráfica siguiente:



4. Nuevamente nos encontramos con sustituciones en sitios cristalográficos:

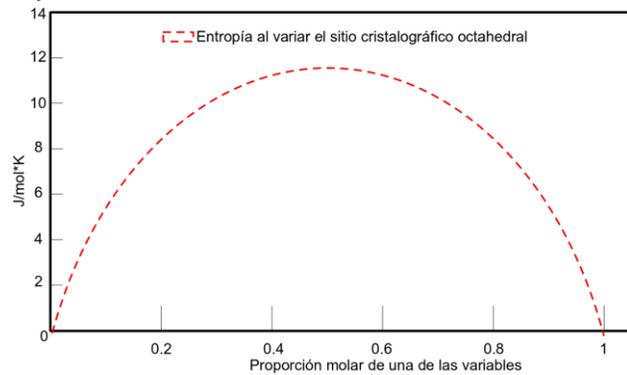
$$S = -R \sum_j \sum_i x_{ij} \ln x_{ij}$$

$$S = -R[(forsterita \ln forsterita + fayalita \ln fayalita)_{M1} + (forsterita \ln forsterita + fayalita \ln fayalita)_{M2}]$$

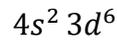
$$S = -R\left[\left[(x \ln x) + (x - 1 \ln x - 1)\right]_{M1} + \left[(x \ln x) + (x - 1 \ln x - 1)\right]_{M2}\right]$$

La gráfica resultante será:

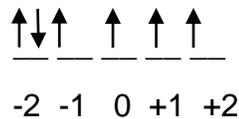
Variación de la entropía configuracional de una solución sólida Fayalita- Forsterita al variar la concentración de los cationes Mg y Fe



5. Lo primero que debemos averiguar es la configuración electrónica del hierro:



Entonces debemos recurrir a los diagramas de flechas:



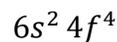
Al tener 4 electrones desapareados:

$$S = \left| 4 \left( \frac{1}{2} \right) \right| = \frac{4}{2}$$

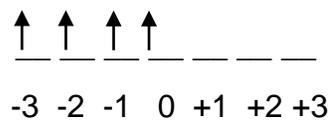
Al encontrarnos revisando un metal de transición, los números J y L son irrelevantes, la entropía magnética es:

$$S = R \ln(2S + 1) = 8.314472 * \ln 5 = 13.38162646 \text{ J/mol K}$$

6. Lo primero que debemos averiguar es la configuración electrónica del Neodimio:



Entonces debemos recurrir a los diagramas de flechas:



Al tener 4 electrones desapareados:

$$S = \left| 4 \left( \frac{1}{2} \right) \right| = \frac{4}{2}$$

Y como esos electrones se encuentran en las posiciones -3, -2, -1 y 0

$$L = |-3 - 2 - 1 + 0| = 6$$

Debido a que la órbita externa no está llena con más de la mitad de su capacidad

$$J = |L - S| = |6 - 2| = 4$$

Al encontrarnos revisando un metal de transición, los números J y L son irrelevantes, la entropía magnética es:

$$S = R \ln(2S + 1) = 8.314472 * \ln 9 = 18.26876223 \text{ J/mol K}$$

7. La molécula de NO puede presentar las siguientes configuraciones (Lewis et al, 1975):

NO NO NO NO NO	ON ON ON ON ON
NO NO NO NO NO	ON ON ON ON ON
NO NO NO NO NO	ON ON ON ON ON
NO NO NO NO NO	ON ON ON ON ON

Calcula la entropía configuracional de un cristal de NO:

$$S = R \ln(n)$$

Donde:

S = entropía configuracional

R = Constante del gas ideal

n = arreglos moleculares posibles

$$S = R \ln(2)$$

$$S = 5.77 \text{ J/mol K}$$

8. El N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> puede presentar su molécula de las siguientes maneras (Lewis et al, 1975)

<b>N = O</b>	<b>O = N</b>
·        ·	·        ·
·        ·	·        ·
·        ·	·        ·
<b>O = N</b>	<b>N = O</b>

Calcula la entropía configuracional de un cristal de N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

$$S = R \ln(n)$$

Donde:

S = entropía configuracional

R = Constante del gas ideal

N = arreglos moleculares posibles

$$S = R \ln(2)$$

$$S = 5.77 \text{ J/mol K}$$

9. El  $K^{41}$  posee una abundancia de 6.53% en el feldespato potásico (Brewer, 1936). Asume que solo existe otro isótopo ( $K^{39}$ ) en el mineral y calcula el aporte de entropía isotópica que existe.

Empecemos por calcular el porcentaje de  $K^{39}$  presente:

$$100 - 6.53 = 93.47$$

Sustituimos en la fórmula de entropía:

$$-R \sum_{i=1}^n x_i \ln x_i$$

Donde:

R = Constante del gas ideal

N = Número de componentes en la mezcla

$x_i$  = Fracción de los isótopos de la mezcla (expresados en porcentaje)

$$S = -R[.9347 \ln .9347 + .0653 \ln .0653]$$

$$S = 2.020660767 \text{ J/molK}$$

10. En la superficie existe un ratio de  $Li^7/Li^6 = 12.14$  (Brewer, 1934). Calcula la entropía isotópica para una muestra de Litiofosfato que cumpla con este ratio.

Empecemos por calcular el porcentaje de  $Li^7$  y  $Li^6$  presente:

$$Li^7 + Li^6 = 100$$

$$\frac{Li7}{Li6} = 12.14$$

$$Li7 = 12.14 * Li6$$

$$12.14Li6 + Li6 = 100$$

$$Li6 = \frac{100}{13.14}$$

$$Li6 = 7.61$$

$$Li7 = 92.39$$

Sustituimos en la fórmula de entropía:

$$-R \sum_{i=1}^n x_i \ln x_i$$

Donde:

R = Constante del gas ideal

N = Número de componentes en la mezcla

$x_i$  = Fracción de los isótopos de la mezcla (expresados en porcentaje)

$$S = -R[.9239 \ln .9239 + .0761 \ln .0761]$$

$$S = 2.16073 \text{ J/molK}$$

## Apéndice 2: Diapositivas



# Tercera Ley de la Termodinámica

“A una temperatura de 0 °K, la entropía de una sustancia químicamente pura es 0”

**Material digital**  
**TERMODINÁMICA PARA CIENCIAS**  
**DE LA TIERRA:**  
**FUNDAMENTOS Y APLICACIONES**

División de Ciencias Básicas  
División de Ingeniería en Ciencias de la Tierra  
Facultad de Ingeniería  
Universidad Nacional Autónoma de México

Proyecto Institucional de Mejoramiento de la Enseñanza (PAPIME PE101920)



## Contenido

- Objetivos
- Conceptos importantes
- Antecedentes
- Teorema de Nernst
- Enunciado de Nernst Simon
- Propiedades de baja temperatura
- Evidencia experimental
- Obtención de constantes de equilibrio y funciones termodinámicas
- Cero absoluto
- Aplicaciones a las Ciencias de la Tierra
- Conclusiones
- Bibliografía

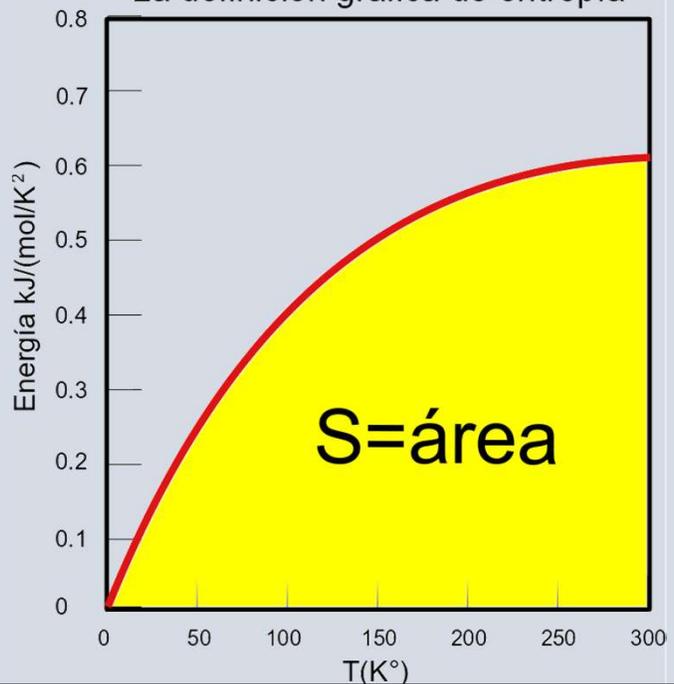
# Objetivos

- Investigar a detalle la Tercera Ley de la Termodinámica, analizarla y describirla enfocando dicho análisis a las Ciencias de la Tierra.
- Explicar los antecedentes de la ley, sus fundamentos, el concepto central y las implicaciones que tiene en las Ciencias de la Tierra.
- Estudiar el papel que desempeñan diversos elementos que constituyen los materiales cristalinos y no cristalinos en la entropía de los materiales, así como el papel que tienen las sustituciones y las implicaciones presentan las sutiles diferencias que provocan los isótopos en las sustancias.

## Conceptos importantes

- Entropía
  - El cálculo de la entropía: la curva roja corresponde a la capacidad calorífica ( $\frac{C_p}{T}$ ) y el área bajo ella corresponde a la entropía.
- Calor específico o capacidad calorífica
  - Energía necesaria para incrementar la temperatura de una sustancia en una unidad

La definición gráfica de entropía



# Conceptos importantes

- Cristal
  - Un sólido que posee un arreglo atómico ordenado
- Vidrio
  - Un sólido de composición variable que no posee un arreglo atómico

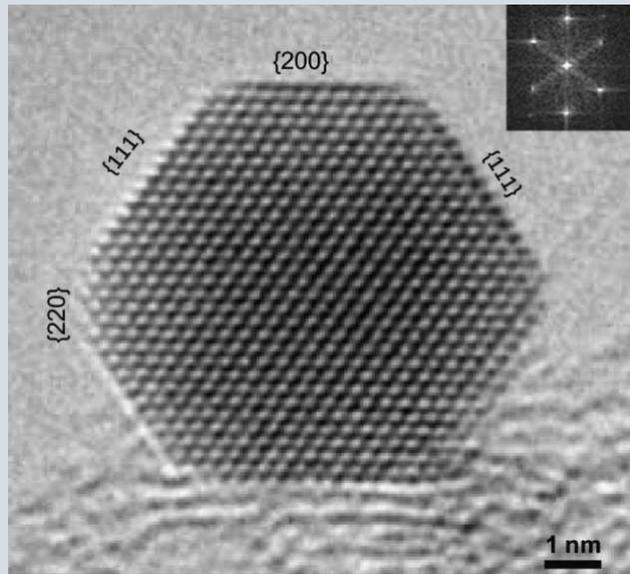


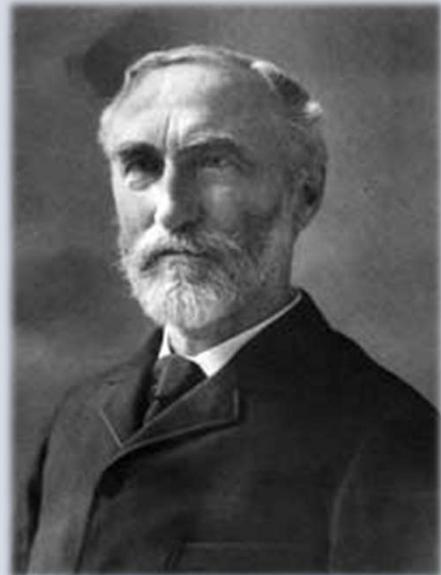
Imagen de un cristal de AgI tomada mediante un microscopio electrónico de alta resolución, los átomos en un cristal poseen un orden mucho mayor a los átomos de un vidrio; imagen tomada de Thomas et al (2013).



# Antecedentes

- Tras la publicación en 1870 de la fórmula de la energía libre de Gibbs surge la necesidad de calcular la entropía de las reacciones mediante un método diferente al de simplemente despejar la entropía de dicha fórmula:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad \Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T}$$



Josiah Willard Gibbs, retrato tomado de Sloane Physics Laboratory, Yale University, (s. f.)

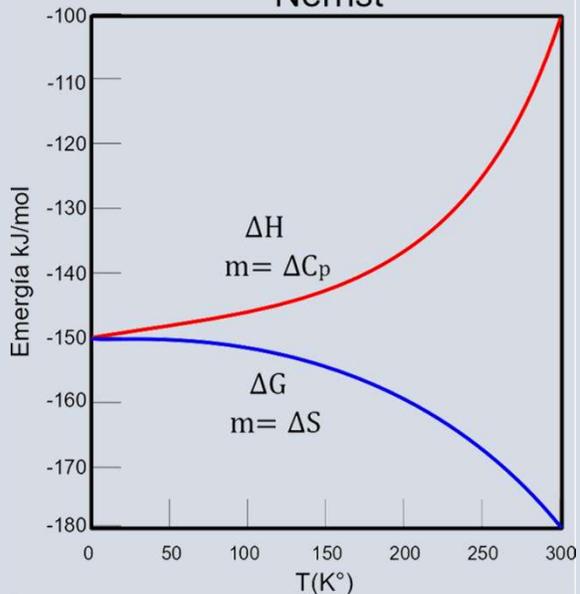


## Teorema de Nernst

- En 1905 Walter Nernst Realiza mediciones de energía libre y entalpía de una reacción, nota que estas se aproximan tangencialmente al mismo valor conforme se aproximan al cero absoluto
- Propone que: **"A una temperatura de 0 absoluto, la entropía de una sustancia químicamente pura es 0"**.



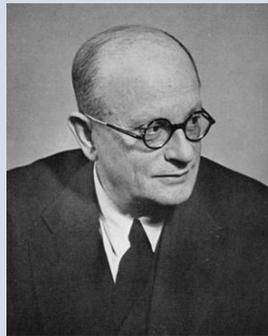
## El descubrimiento de Nernst



Modificado de Fegley, 2013

## Enunciado de Nernst-Simon

- Un cristal formado por una mezcla de sustancias poseerá una entropía diferente de 0 cuando alcance el 0 absoluto
- La pureza de una sustancia no significa que la entropía caerá a 0 en el 0 absoluto pues defectos cristalográficos o bien la presencia de isótopos podrían evitar la llegada al 0 absoluto.
- Ante esta situación Simon decidió emplear una definición diferente para "sustancia químicamente pura" y considerarla como una **"sustancia que se encuentra en equilibrio interno"** (Simon, 1937).



Sir Francis Simon, retrato tomado de JSTOR: Access Check, (s. f.)



Walther Nernst, retrato tomado Nobel Prizes 2020. (s. f.)



# Propiedades a baja temperatura

- En 1819 Dulong y Petit propusieron una regla para determinar la capacidad calorífica de los elementos
- Dicha regla funcionaba a temperatura ambiente y era relativamente precisa, con algunas excepciones

La ecuación está dictada como:

$$C_e * P_m = 3R$$

Donde:

$C_e$ : Calor específico

$P_m$ : Peso molecular

R= Constante universal de gases ideales



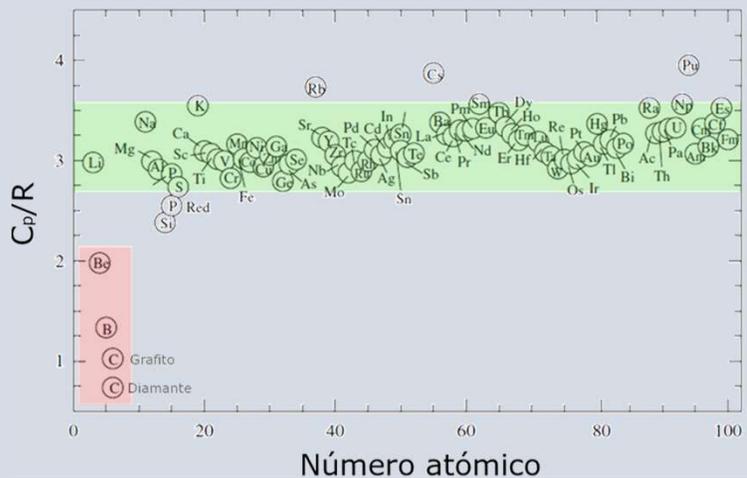
Pierre Louis Duolong retrato tomado de The Editors of Encyclopaedia Britannica. (2021)

Alexis Thérèse Petit, retrato tomado de Rathode, N. (2018)



# Propiedades a baja temperatura

Regla de Duolong Petit. Considerando que esta regla toma en cuenta únicamente el peso atómico de los elementos para estimar su calor específico entonces, idealmente, todos los elementos deberían encontrarse dentro del área verde; hay, sin embargo, algunas excepciones



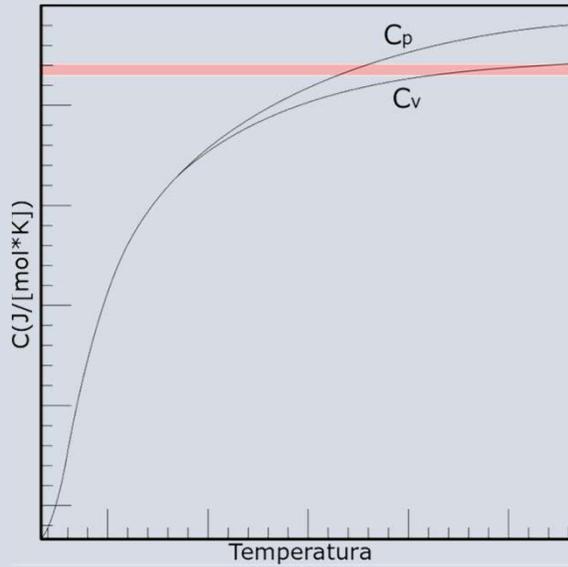
Modificado de Fegley, 2013



# Propiedades a baja temperatura

- Albert Einstein publicó en 1907 un modelo de capacidad calorífica de sólidos a baja temperatura para explicar este fenómeno.

$$C_v = 3R \frac{u^2 e^u}{(e^u - 1)^2} = 3R_{fE}$$



Comportamiento típico de la **capacidad calorífica** de las sustancias ante la **variación de temperatura**. Los valores de temperatura incrementan hacia la derecha. El área roja representa la porción de la gráfica donde encontraríamos el valor de la capacidad calorífica si empleáramos la regla Duulong-Petit.



# Propiedades a baja temperatura

- Los componentes de la ecuación son:

$$C_v = 3R \frac{u^2 e^u}{(e^u - 1)^2} = 3R_{fE}$$

Donde:

$C_v$ : Capacidad calorífica a un volumen constante (prácticamente no existe diferencia entre  $C_v$  y  $C_p$  a temperaturas bajas)

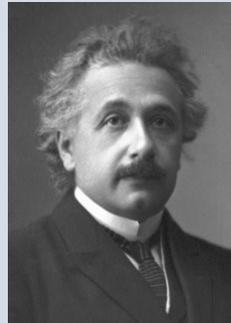
$R$ : Número de átomos en el sistema

$e$ : Función de Einstein ( $fE$ )

$$u: \frac{h\nu}{kT} = \frac{\theta_e}{T}$$

Donde a su vez:

- $h$ =Constante de Planck
- $\nu$ =frecuencia vibracional característica
- $T$ =temperatura
- $K$ =Constante de Boltzman
- $\theta_e$  =Temperatura de Einstein



Albert Einstein, retrato tomado de Nobel Prizes 2020. (s. f).



# Propiedades a baja temperatura

- Eventualmente, Debye y otros encontraron que a bajas temperaturas, la fórmula no era del todo correcta, por ello realizó los siguientes ajustes al trabajo de Albert:

$$C_v = \frac{12}{x^3} \int_0^x \frac{u^3}{(e^u - 1)} - \frac{3x}{(e^x - 1)} = f\left(\frac{T}{\theta_D}\right)$$

Donde las variables de la fórmula representan:  
 $C_v$ : Capacidad calorífica a un volumen constante (prácticamente no existe diferencia entre  $C_v$  y  $C_p$  a temperaturas bajas)

$$x: \frac{h\nu_{max}}{kT} = \frac{\theta_D}{T}$$

$e$ : Función de Einstein ( $fE$ )

$$u: \frac{h\nu}{kT} = \frac{\theta_e}{T}$$

Donde:

$h$  = Constante de Planck

$\nu$  = frecuencia vibracional característica

$T$  = temperatura

$K$  = Constante de Boltzman

$\theta_D$  = Temperatura de Debye

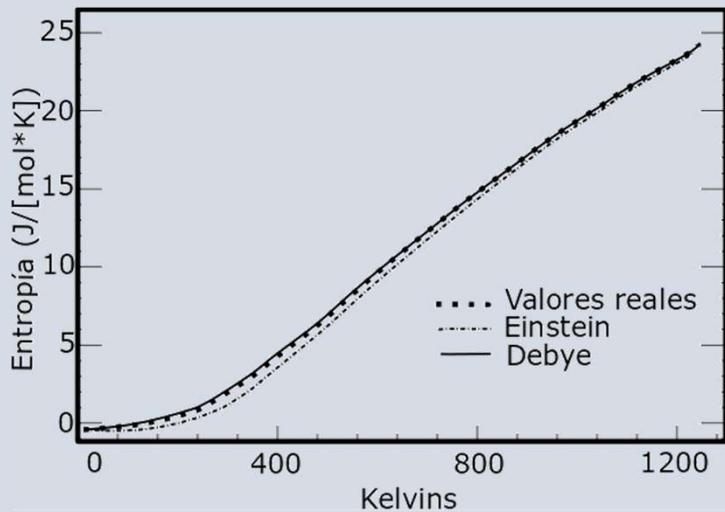
A temperaturas cercanas al cero absoluto, cuando  $T < \frac{\theta_D}{50}$ , la ecuación de Debye se transforma en:

$$C_v = \frac{12\pi^4}{5} R \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 = aT^3 J$$



# Propiedades a baja temperatura

- Finalmente el modelo de Debye probó ser mas acertado que el de Einstein para predecir el comportamiento de la capacidad calorífica de las sustancias, pues el modelo de Einstein presentaba errores a bajas temperaturas.



Comparación gráfica del modelo de Einstein comparado con valores reales y el modelo de Debye (modificado de Fegley, 2013)



# Evidencia experimental

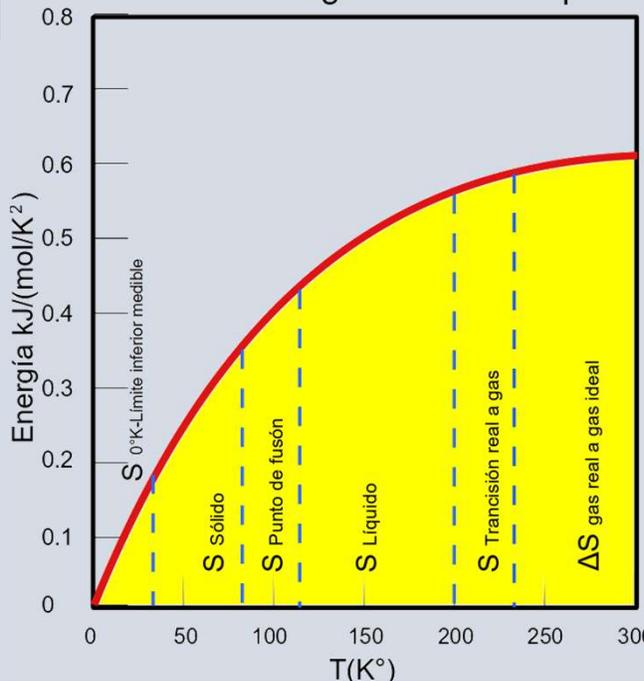
- En 1949 William Giauque recibe el premio Nobel por comprobar la veracidad de la tercera ley de la termodinámica mediante el cálculo de los valores de entropía de una sustancia a partir de 0, de ser correctas las afirmaciones sobre las que se basa la Tercera Ley de la Termodinámica, el valor teórico debe coincidir con la medición hecha sobre las sustancias

Es decir:

$$S_{0^{\circ}K-\text{límite inferior}} + S_{\text{sólido}} + S_{\text{punto de fusión}} + S_{\text{líquido}} + S_{\text{transición real a gas}} + \Delta S_{\text{gas real-gas ideal}}$$



La definición gráfica de entropía



# Cálculo de entropía

¿Cómo determinamos la curva que corresponde a la capacidad térmica? Para ello es necesario realizar numerosos experimentos. Para describir esta curva, la comunidad suele emplear la ecuación de Maier y Kelley:

$$C_p = a + bT - cT^{-2}$$

Donde:

T= temperatura

a, b y c= Constantes determinadas experimentalmente



Si necesitamos determinar la entropía relativa a 298.15° K entonces la reescribiríamos como:

$$S^{\circ}_T = S^{\circ}_{298} + \int_{298}^T \frac{C_p}{T} dT$$

$$S^{\circ}_T = S^{\circ}_{298} + \int_{298}^T (a + bT - cT^{-2}) dT$$

Ahora bien, esta operación no contempla cambios de estado así que si tenemos que evaluar una sustancia que atraviesa cambios debemos evaluarla como la suma de varias entropías cuyos límites son las temperaturas de transición propias de la sustancia. Supongamos que nos encontramos ante una sustancia que al aumentar la temperatura cambia 2 veces su estado de fase sólida

$$S^{\circ}_T = S^{\circ}_x + \int_x^y \frac{C_p}{T} dT + \frac{\Delta_{trans}H^{\circ}_y}{y} + \int_y^z \frac{C_p}{T} dT + \frac{\Delta_{trans}H^{\circ}_y}{y}$$

# Cálculo de Energía libre de Gibbs

La importancia de la tercera ley radica en que nos **permite realizar cálculos empleando únicamente datos calorimétricos**. Surgió de la necesidad de realizar este tipo de cálculos en la ecuación de energía libre de Gibbs:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

Recordemos que:

$$\Delta H = \int \Delta C_p dT$$

Y

$$\Delta S = \int \frac{\Delta C_p}{T} dT$$

Donde los extremos de integración corresponden a los intervalos de temperatura que queremos evaluar.



Entonces podemos reescribir la primera ecuación como:

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta C_p dT - T\Delta S_{298}^0 - T \int_{298}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT$$

O bien:

$$\Delta G_T^0 = \int_0^T \Delta C_p dT - T \int_0^T \frac{\Delta C_p}{T} dT$$

O:

$$\frac{G_T^0 - H_{298}^0}{T} = \frac{H_T^0 - H_{298}^0}{T} - S_T^0 = \frac{1}{T} \int_{298}^T C_p dT - \int_0^T C_p \frac{dT}{T}$$

Vemos entonces que lo único que necesitamos para calcular todos los valores de la ecuación:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

Son los valores de  $C_p$ .

# Cálculo de constantes de equilibrio

$$\frac{\partial \Delta S_{tot, \xi}}{\partial \xi} = \Delta S_{tot}(sys^0) - R \ln Q$$

Donde:

$\xi$  = avance de la reacción, es una magnitud que cuantifica la variación de las especies de la reacción, posee valores entre 0 (inicio de la reacción) y 1 (reacción finalizada)

$$\Delta S_{tot} = \text{Entropía total}$$

( $sys^0$ ) = sistema bajo condiciones de estado estándar

$R$  = constante universal de gases ideales

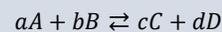
$Q$  = Cociente de reacción,



La constante de equilibrio es un cociente cuyo valor es **único para cada reacción**, está dada por:

$$K_{eq} = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

Donde los exponentes son obtenidos de:



Luego debemos igualar la ecuación a 0 y despejar:

$$\Delta S_{tot}(sys^0) = R \ln Q$$

Debido a que  $Q = K$  en el punto  $\xi_{eq}$  (Bindel, 2010), tenemos que:

$$\Delta S_{tot}(sys^0) = R \ln K$$

Donde

$K$  = constante de equilibrio

Una vez alcanzado este punto, es sencillo obtener la constante de equilibrio.

# Inalcanzabilidad del 0 absoluto

- El Principio de incertidumbre de Heisenberg indica que no es posible conocer al mismo tiempo la ubicación y la velocidad de una partícula en un momento determinado. El 0 absoluto implicaría que se conocería la ubicación y la velocidad (0).
- Otra manera de demostrar la inalcanzabilidad es mediante la ecuación del coeficiente de rendimiento de Carnot:

$$\beta_c = \frac{q_c}{w} = \frac{T_c}{T_h - T_c}$$

Donde:

$\beta_c$ : Coeficiente de eficiencia del refrigerador de Carnot

$q_c$ : Cantidad de calor que debe ser removida del medio que se está enfriando

$w$ : Trabajo a realizar para retirar el calor

$T_c$ : Temperatura del reservorio frío (el que se tiene que enfriar)

$T_h$ : Temperatura del reservorio caliente (el medio hacia el que se envía el calor removido)

$$\beta_c = \frac{q_c}{w} = \frac{T_c}{T_h - T_c} = \frac{0.1}{300 - 0.1} = 3.33 \times 10^{-4}$$

$$\beta_c = \frac{q_c}{w} = \frac{0}{300 - 0} = 0$$

$$w = \frac{q_c}{\beta_c} = \frac{3.41 \times 10^{-6}}{0} = \infty$$



# Entropía Residual

¿Qué ocurre si intentamos llegar a 0°K?

En 1923 Gibson y Giauque subenfriaron Glicerol y consiguieron llevarlo a 159 y 153°K, momento en que la sustancia se vitrificó por completo. Continuaron disminuyendo la temperatura hasta casi 70°K y compararon las curvas que describía la gráfica de calor específico contra temperatura para un sólido cristalino que pasó por el mismo proceso de enfriamiento y para el líquido que fue vitificado.

Gibson y Giauque emplearon una fórmula para evaluar  $\Delta s$  en 70°K y determinaron que equivalía a 5.6 cal/mol, asimismo, aseguraron que esta diferencia (5.6) no desaparecería al llegar a 0°K. Esto es lo que se llama entropía residual, a menudo se refiere a ella como Energía de punto 0.

$$\Delta s = \frac{\Delta H_{fusión}}{Tm.p.} \int_T^{Tm.p.} [Cp(vidrio) - Cp(cristal)] \frac{dT}{T}$$

Donde:

$\Delta s$ : Diferencia de entropía

$\Delta H_{fusión}$ : Entalpía de fusión

$Tm.p.$ : Temperatura de fusión

$Cp(vidrio)$ : Capacidad calorífica a presión constante del vidrio

$Cp(cristal)$ : Capacidad calorífica a presión constante del cristal

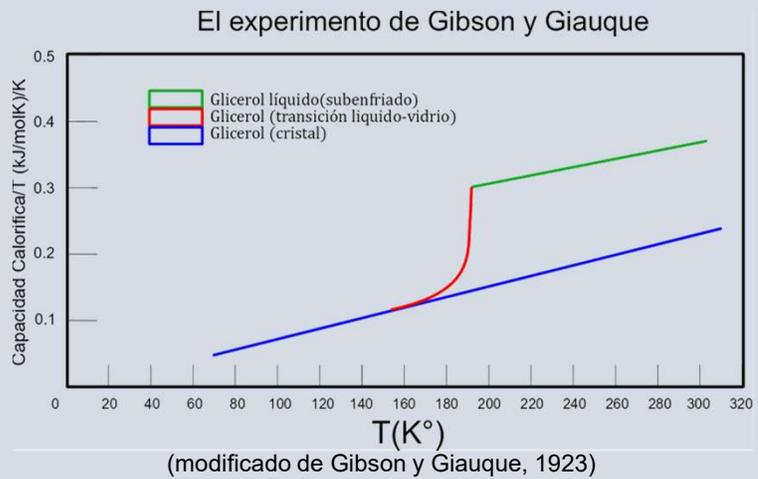
$T$ : Temperatura de evaluación



# Entropía Residual

¿Qué ocurre si intentamos llegar a 0°K?

Al analizar la gráfica podemos observar que la capacidad calorífica de la **glicerina superenfriada** es **mucho mayor** que la de su contraparte cristalizada y, por tanto, también la entropía; por otro lado, tenemos que la **glicerina vitrificada** posee una entropía muy **similar** a la de los cristales. Para determinar la diferencia de entropía a una temperatura dada se empleó la siguiente ecuación:



## Aplicaciones a las Ciencias de la Tierra de la tercera ley de la termodinámica.

- ¿Cuál es la causa de la entropía residual?

Para comprenderla debemos entender que existen varios elementos que aportan entropía y el primero que debemos estudiar es el concepto de la **entropía de mezclas**.

Cuando las sustancias se mezclan, existe un elemento de aleatoriedad pues es **incierto** el lugar que ocuparán en la estructura cristalina, por ejemplo.

La entropía está estrechamente relacionada con el **desorden** en un sistema, por lo que es intuitivo relacionar un aumento de entropía con este fenómeno

El valor de entropía que se obtiene mediante esta **ecuación es un elemento que permanece constante en la sustancia y no cambia con la temperatura** (Fegley, 2013).



# Aplicaciones a las Ciencias de la Tierra de la tercera ley de la termodinámica.

- El cálculo de este aporte entrópico se realiza mediante la siguiente fórmula:

$$-R \sum_{i=1}^n x_i \ln x_i$$

Donde:

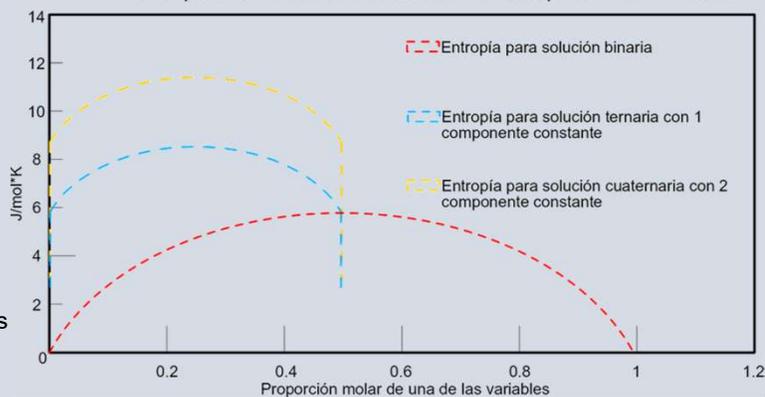
R= Constante del gas ideal

n= Número de componentes en la mezcla

$x_i$ = Fracciones molares de los componentes de la mezcla (expresados en porcentaje)

$$-R[(x_1 \ln x_1) + (x_2 \ln x_2)]$$

Variación de la Entropía de Mezcla con diferentes proporciones molares para diferentes soluciones de componentes variables

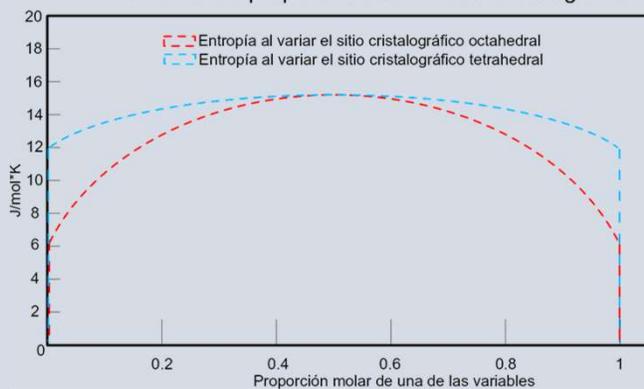


# Entropía configuracional

Uno de los ejemplos más palpables de aportes de entropía que existen son las soluciones sólidas, donde la posibilidad de encontrar un átomo en distintos sitios cristalográficos hace evidente las múltiples configuraciones cristalográficas que se pueden presentar a lo largo de las series de minerales.

Estas configuraciones diferentes se deben a **sustituciones** en un sitio cristalográfico y **el desorden que aportan contribuye a la entropía residual**;

Variación de la entropía de una espinela normal al variar únicamente las proporciones de un sitio cristalográfico



# Entropía configuracional

La entropía configuracional se describe mediante la siguiente fórmula:

$$S = -R \sum_j \sum_i x_{ij} \ln x_{ij}$$

Donde:

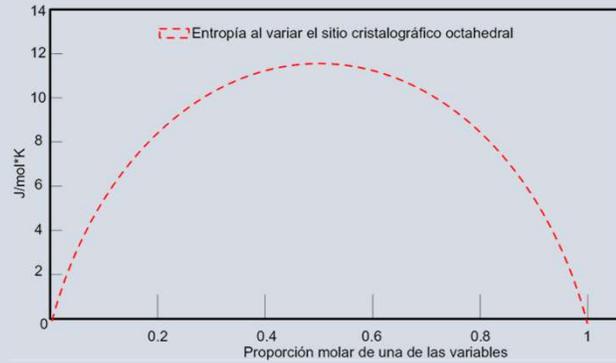
R= Constante del gas ideal

j= Sitios cristalográficos donde existe sustitución (M1, M2, M3, T1, T2, etc.)

i= Átomos i que forman parte de las sustituciones

$x_{ij}$ = Fracción molar de los átomos en cada sitio cristalográfico

Variación de la entropía configuracional de una solución sólida Fayalita- Forsterita al variar la concentración de los cationes Mg y Fe



## Ejemplo

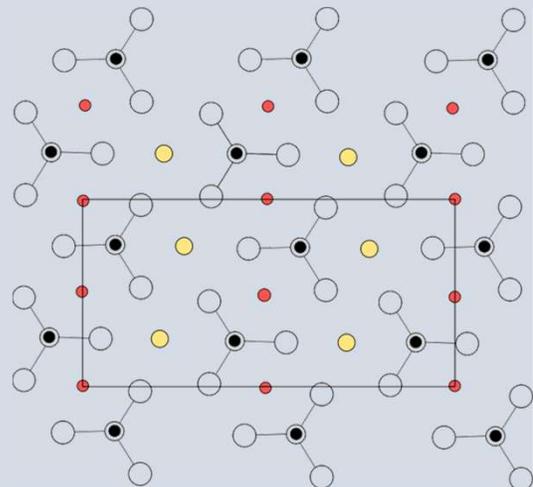
Analicemos la serie del olivino, ésta es representada por dos extremos: Forsterita ( $Mg_2SiO_4$ ) y Fayalita ( $Fe_2SiO_4$ ), alrededor de los cationes observamos **dos poliedros de coordinación octahedrales** (M1 y M2) que son ocupados **indistintamente** por Fe y Mg. Una solución sólida de Fayalita (23%) y Forsterita (77%) sería descrita como:

$$S = -R \sum_j \sum_i x_{ij} \ln x_{ij}$$

$$S = -R[(forsterita \ln forsterita + fayalita \ln fayalita)_{M1} + (forsterita \ln forsterita + fayalita \ln fayalita)_{M2}]$$

$$S = -R[(0.77 \ln 0.77 + .23 \ln 0.23)_{M1} + (0.77 \ln 0.77 + .23 \ln 0.23)_{M2}]$$

$$S = 8.9675859$$



Estructura atómica de la forsterita en el plano (100). Los círculos más grandes corresponden a oxígeno. Los círculos negros corresponden a Si, representando el centro de los sitios tetrahedrales de la sílice. Los círculos amarillos y rojos dentro corresponden a sitios octahedrales M1 Y M2 y corresponden a Mg (modificado de Huang, 2005)



# ENTROPÍA ISOTÓPICA

Cuando tratamos la entropía isotópica debemos analizarla como una **mezcla** y los componentes de esta son los diferentes isótopos con que se cuenta junto con sus respectivas proporciones molares, es decir:

$$-R \sum_{i=1}^n x_i \ln x_i$$

R= Constante del gas ideal

n= Número de componentes en la mezcla

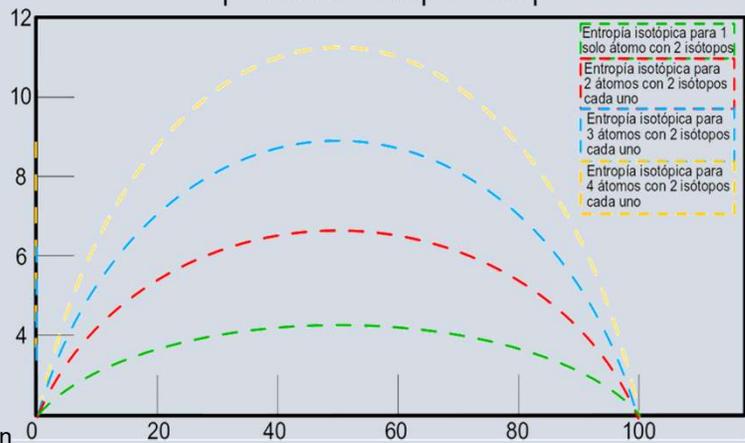
$x_i$  = Fracciones molares de los isótopos de la mezcla (expresados en porcentaje)

Al sustituir la fórmula anterior en una solución binaria obtenemos:

$$S = -R[x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2]$$



## Aportes de entropía isotópica

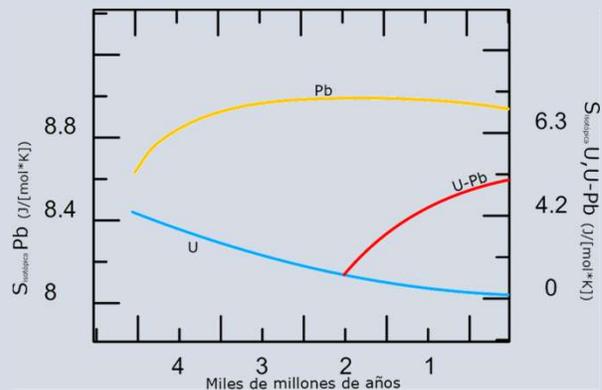


Si nos encontramos ante un mineral con **más de un tipo de átomo en su fórmula**, la entropía isotópica será igual a la suma de las entropías de cada átomo multiplicadas por los coeficientes estequiométricos que afectan a los átomos en la fórmula del mineral.

# La entropía isotópica a través del tiempo

Durante la historia geológica las proporciones de isótopos presentes en la naturaleza **no son constantes**.

El plomo nativo que cristalizó hace 3000 millones de años **no** poseía la misma entropía en el momento de cristalizar (8.934 J/molK) que un mineral igual que cristalice el día de **hoy** (8.917 J/molK), la diferencia ciertamente es poca debido a la estabilidad de la relación de átomos de plomo pero si consideráramos al elemento Uranio encontraríamos que una muestra de Uranita presentaría 2.285 J/molK hace 3000 millones de años mientras que hoy en día la entropía isotópica que el mineral presenta al formarse se encontraría en el orden de 0.36 J/molK.



Miles de millones de años anteriores a nuestros días (eje x) vs entropía en J/molK (eje y). Las curvas Pb y U representan la **evolución** de la entropía isotópica que presenta el plomo y el uranio de los minerales que han cristalizado durante diferentes periodos de tiempo. La curva U-Pb muestra la evolución de la entropía isotópica de un mol de uranio que cristalizó hace 2000 millones de años y que decae hacia isótopos estables de plomo (modificado de Ulbrich y Waldabum, 1975 )



# ENTROPÍA MAGNÉTICA

Los **metales de transición y las tierras raras** presentan entropía magnética, esta es producida gracias a electrones **desapareados**, estos electrones tienen un momento magnético que puede estar **desordenado u ordenado** con respecto a los momentos de los demás electrones desapareados (Fegley, 2013). La entropía magnética se manifiesta como un aporte de entropía similar a los que hemos revisado.

El cálculo de la entropía magnética involucra el entendimiento de la configuración electrónica y los números cuánticos de los elementos.



La entropía magnética es calculada mediante la siguiente fórmula:

$$S = R \ln(2S + 1)$$

Donde S es determinada a partir de la suma total del momento angular del espín:

$$S = |\sum m_s|$$

Para la entropía de los lantánidos y actínidos se emplea la siguiente ecuación:

$$S = R \ln(2J + 1)$$

Donde J es calculada mediante:

$$J = |L - S| \text{ ó } |L + S|$$

La elección entre usar una suma o una resta dependerá de la órbita externa, si está completa con más de la mitad de los electrones (suma) o no (resta)

S corresponde a:

$$S = |\sum m_s|$$

Y L corresponde al momento angular orbital del átomo:

$$L = |\sum m_l|$$

# ENTROPÍA MAGNÉTICA

Calculemos la entropía magnética que aporta el cromo 3+ y los valores que debemos obtener para J, L y S.

Para empezar, debemos revisar el número cuántico:

$$3d^3$$

Entonces debemos recurrir a los diagramas de flechas:

Al tener 3 electrones desapareados:

$$S = \left| 3 \left( \frac{1}{2} \right) \right| = \frac{3}{2}$$

Y como esos electrones se encuentran en las posiciones -2, -1 y 0

$$L = |-2 - 1 + 0| = 3$$



Debido a que la órbita externa no está llena con más de la mitad de su capacidad

$$J = |L - S| = \frac{3}{2}$$

Al encontrarnos revisando un metal de transición, los números J y L son irrelevantes, la entropía magnética es:

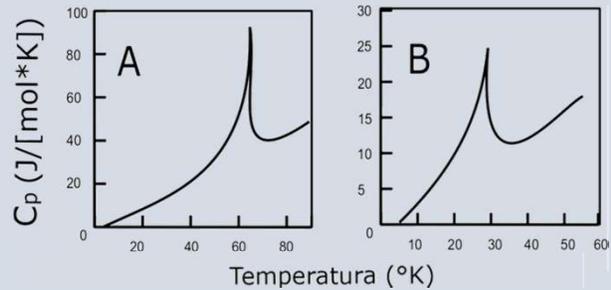
$$S = R \ln(2S + 1) = 8.314472 * \ln 4 = 11.5263056 \text{ J/K}$$

Nombre	¿En qué consiste?	Valores	Otros valores
Número principal(n)	Distancia promedio y nivel de energía del electrón al núcleo del átomo	1,2,3,...,n	K,L,M,N, O,P
Número azimutal (l)	Momento angular orbital del electrón, corresponde con los orbitales ocupados por los e-	0,1,2,...,n-1	s,p,d,f,g,h
Número cuántico magnético (m <sub>l</sub> )	Describe la energía de un electrón en un campo magnético y está relacionada con la orientación espacial del orbital. Puede tener valores de -l a l	± l	-
Número cuántico de espín (m <sub>s</sub> )	Relacionado con el momento angular del espín de un electrón	+ $\frac{1}{2}$ , - $\frac{1}{2}$	-

# Anomalía Lambda

La anomalía lambda es un fenómeno que aparece como un pico repentino en una curva de capacidad calorífica cuando se alcanza una temperatura en la que ocurra una transición magnética, por ejemplo, la temperatura de Curie.

Autores como Fegley et al (2013), Ulbrich y Waldbaum (1976) la consideran como un fenómeno característico de los materiales magnéticos que corresponden con cambios de fase de primer y segundo orden y argumentan que cuando las sustancias alcanzan esta temperatura, el orden que poseían los electrones respecto a los demás es destruido y ocurre un aumento en la entropía.



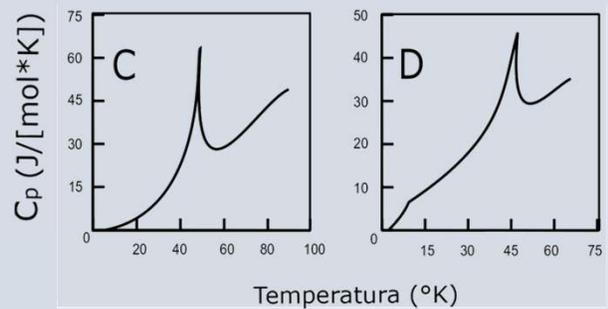
Ejemplos de anomalías Lambda.  
Modificado e Fegley et al, 2013



# Anomalía Lambda

Muchos artículos la toman como un fenómeno magnético pese a que existen numerosas sustancias sin propiedades magnéticas que presentan este tipo de anomalías.

Mnyukh (2011) y Vodyanoy & Mnyukh (2010) argumentan que esta anomalía no solo no es exclusiva de las sustancias magnéticas sino que además se trata de un calor latente resultante de un cambio en la estructura cristalina de las sustancias, además argumentan que esta anomalía también aparece debido al método de medición (Vodyanoy & Mnyukh, 2010).



Ejemplos de anomalías Lambda.  
Modificado e Fegley et al, 2013



# La entropía y el tiempo

¿Cómo consideramos el tiempo? A menudo lo observamos como un **elemento cíclico**, pues nuestros métodos para medirlo están basados en métodos **cíclicos**: un reloj cuyas manecillas vuelven al mismo punto cada cierto tiempo -por consiguiente, los días que alternan entre oscuridad y luz-, un año en el que la Tierra completa una órbita alrededor de su estrella, entre otros.

Sin embargo, todos los elementos mencionados poseen cierta **reversibilidad**, de tal manera que podríamos argumentar que si estos ciclos transcurrieran al revés no nos daríamos cuenta y todo seguiría su curso.

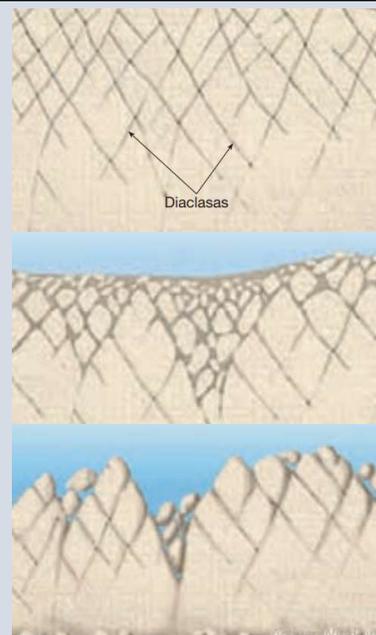


Imagen tomada de Cellini Moonphase (s. f.)



# La entropía y el tiempo

Al observar una roca ser atacada por el intemperismo y posteriormente disgregada para que después sus partículas sean transportadas podemos concluir que **pasó de un estado relativamente ordenado a uno que definitivamente está muy lejos de serlo**, al hacer esta distinción también podemos concluir que **existe un antes y un después** debido a la **asimetría** de los eventos que analizamos.

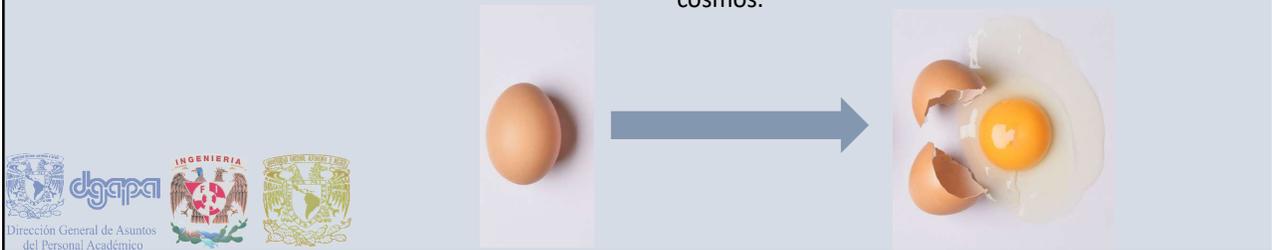


Modificado de Tarbuck, 2002

# La entropía y el tiempo

Claussius propuso en 1865 el concepto de la **flecha del tiempo termodinámica** (Zeh, 2007) y argumentó que el universo se dirigía irremediablemente hacia una muerte térmica pues consideró que vivíamos dentro de un sistema aislado que eventualmente alcanzaría una **entropía máxima** donde el trabajo mecánico ya no sería posible (Goldstein, 1995) debido a que la Segunda Ley de la Termodinámica nos dice que en un sistema aislado la entropía tiende a incrementar y nunca a disminuir.

Sin embargo, es importante apuntar que no conocemos las fronteras de nuestro universo y que bien podríamos encontrarnos en un universo **infinito**, por lo que nos enfrentamos también a la incertidumbre de no tener una respuesta para el comportamiento de la entropía en un sistema de paredes infinitas; aun así existe evidencia que apunta fuertemente a **que el universo se calienta** en lugar de enfriarse (Chiang et al, 2020), lo que sugiere que por lo menos el **incremento de entropía** es un elemento real en la evolución del cosmos.



## Conclusiones

- **La entropía es una magnitud medible.** Podemos medirla a partir de valores de la capacidad calorífica de las sustancias y la podemos obtener de manera experimental o teórica a partir de datos calorimétricos.
- **La tercera ley de la termodinámica es válida y todas las sustancias la siguen.** Si bien no existe sustancia que se encuentre en un estado perfecto de equilibrio, la capacidad calorífica tiende a 0 en  $0^{\circ}\text{K}$
- **Sin la Tercera ley de la Termodinámica no podríamos obtener la energía libre de Gibbs a partir de datos calorimétricos.** Esta ley surge como respuesta a la necesidad de predecir la dirección de las reacciones y cumple con su cometido brillantemente.
- **Es imposible alcanzar el 0 absoluto.** Hasta ahora, no existe sustancia conocida que se encuentre en un estado de equilibrio completo, siempre existe un grado de desorden que nos impide alcanzar el 0 absoluto, pero eso no impide que las sustancias sigan las reglas de la Tercera Ley de la Termodinámica.



## Conclusiones

- **Los materiales no pueden alcanzar el 0 absoluto debido a la falta de equilibrio**, la causa de esto es la existencia de la entropía residual, producto de las imperfecciones en la red cristalina, las mezclas de sustancias, iones, isótopos, entre otros.
- **Los cálculos de entropía son importantes en las Ciencias de la Tierra para predecir reacciones.** Gracias a la Tercera Ley de la Termodinámica no podemos recurrir a modelos que no solamente provienen de datos de laboratorio, sino que también podemos recurrir a datos teóricos.
- La comprensión de la falta de equilibrio de las sustancias resulta fácil de comprender para los profesionales de las Ciencias de la Tierra debido al estudio de Cristalografía, Mineralogía y Geoquímica. Y pueden servir como un buen ejercicio de repaso para los alumnos que se encuentren cursando estas materias.



## Referencias

- Bindel, Thomas H. (2010). Understanding Chemical Equilibrium Using Entropy Analysis: The Relationship Between  $\Delta S_{\text{tot}}(\text{sys})$  and the Equilibrium Constant, *Journal of Chemical Education* 87 (7), 694-699 DOI: 10.1021/ed100192q
- Fegley, B.. (2013). *Practical Chemical Thermodynamics for Geoscientists*. USA: Academic Press Elsevier 10.1016/C2009-0-22615-8
- Gibson, G. E. and Giauque, W. F. (1923). The Third Law Of Thermodynamics. Evidence From The Specific Heats Of Glycerol That The Entropy Of A Glass Exceeds That Of A Crystal At The Absolute Zero, *Journal of the American Chemical Society*, pp 93-104
- Goldstein, Martin and Goldstein Inge F. (1995). *The Refrigerator and the Universe: Understanding the Laws of Energy*, Harvard University Press, Cambridge, MA.
- Huang, P.M.; Wang, M.K. (2005). MINERALS, PRIMARY, Editor(s): Daniel Hillel, *Encyclopedia of Soils in the Environment*, Elsevier, Pages 500-510, ISBN 9780123485304, <https://doi.org/10.1016/B0-12-348530-4/00464-1>. (<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B0123485304004641>)
- Mnyukh, Yuri (2011) Lambda- and Schottky-anomalies in solid-state phase transitions. Consultado el 01-02-2021 en <https://arxiv.org/ftp/arxiv/papers/1104/1104.4637.pdf>
- Simon, F., (1937) On the Third Law of Thermodynamics, *Physica* IV #10, United Kingdom
- Tarbut, Edward J and Frederick K. Lutgens, *Earth: An Introduction to Physical Geology*. Upper Saddle River, N.J.: Prentice Hall, 2002
- Thomas, John & Midgley, Paul & Ducati, Caterina & Leary, Rowan. (2013). Nanoscale electron tomography and atomic scale high-resolution electron microscopy of nanoparticles and nanoclusters: A short survey. *Progress in Natural Science*. 23. 222-234. 10.1016/j.pnsc.2013.04.003.



## Referencias

- Ulbrich, Horst H.; Waldbaum; David R. (1976). Structural and other contributions to the third-law entropies of silicates, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Volume 40, Issue 1, 1976, Pages 1-24, ISSN 0016-7037, [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(76\)90189-7](https://doi.org/10.1016/0016-7037(76)90189-7), [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(76\)90189-7](https://doi.org/10.1016/0016-7037(76)90189-7)
- Vodyanoy, Vitaly & Mnyukh, Yuri. (2010). The physical nature of "giant" magnetocaloric and electrocaloric effects. Consultado el 01-02-2021 en: [https://www.researchgate.net/publication/47865129\\_The\\_physical\\_nature\\_of\\_giant\\_magnetocaloric\\_and\\_electrocaloric\\_effects](https://www.researchgate.net/publication/47865129_The_physical_nature_of_giant_magnetocaloric_and_electrocaloric_effects)
- Zeh, Dieter (2007). *The Thermodynamical Arrow of Time*. In: *The Physical Basis of the Direction of Time*. The Frontiers Collection. Springer, Berlin, Heidelberg.
- Sloane Physics Laboratory, Yale University. (s. f.). American Physical Society. Recuperado 15 de marzo de 2021, de <https://aps.org/programs/outreach/history/historicsites/gibbs.cfm>
- Nobel Prizes 2020. (s. f.). NobelPrize.org. Recuperado 15 de marzo de 2021, de <https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/1920/nernst/biographical/>
- Nobel Prizes 2020. (s. f.-b). NobelPrize.Org. Recuperado 29 de marzo de 2021, de <https://www.nobelprize.org/prizes/physics/1921/einstein/biographical/>
- STOR: Access Check. (s. f.). JSTOR. Recuperado 15 de marzo de 2021, de <https://www.jstor.org/stable/769514?seq=1>
- Rathode, N. (2018, 25 febrero). Alexis Therese Petit. Alchetron.com. <https://alchetron.com/Alexis-Therese-Petit>
- Cellini Moonphase (s. f.) Recuperado el 03-02-2021 en <https://www.rolex.com/es/watches/cellini/m50535-0002.html>
- The Editors of Encyclopaedia Britannica. (2021, 8 febrero). Pierre-Louis Dulong | French scientist. Encyclopedia Britannica. <https://www.britannica.com/biography/Pierre-Louis-Dulong>



Dirección General de Asuntos  
del Personal Académico