

Termodinámica de Procesos Minerales

TEMA 1

Introducción y Conceptos Básicos



Introducción

Objetivos Docentes

- Conocer las bases de la teoría de la termodinámica clásica y diferenciarla de otros rama de la termodinámica. Bosquejo histórico.
- Interés, y limitaciones, de la termodinámica clásica para el estudio de procesos geológicos.
- Dominar la terminología. Concepto básicos en termodinámica: tipos de sistemas, tipos de procesos, etc.
- Habituarse a los diferentes tipos de magnitudes termodinámicas y sus unidades.

Introducción

Termodinámica Clásica

- Seguiremos la aproximación según la termodinámica clásica, derivada por Gibbs, Maxwell, Helmholtz, Kelvin, Clausius, etc...
- Partiremos de las propiedades de los gases, estudiaremos la ecuación de estado y desarrollaremos el concepto de equilibrio químico.
- Estudiaremos las propiedades de la materia, los cambio de energía y la espontaneidad de las transformaciones minerales.

Introducción

Teoría de la Termodinámica

Estudio de las transformaciones de energía y las relaciones entre las propiedades globales de la materia.

TERMODINÁMICA CLÁSICA: Rama de la física que se dedica al estudio de las propiedades de los sistemas macroscópicos en equilibrio.

A theory is the more impressive the greater the simplicity of its premises, the more different are the kinds of things it relates, and the more extended is its range of applicability. Therefore, the deep impression which classical thermodynamics made upon me. It is the only physical theory of universal content which I am convinced, that within the framework of applicability of its basic concepts, will never be overthrown.

Albert Einstein

Termodinámica Clásica y Termodinámica Estadística

Termodinámica Clásica y Estadística

Termodinámica Clásica: Aproximación Macroscópica.

Se interesa en las magnitudes globales que caracterizan el sistema, tales como la temperatura, la densidad, volumen, capacidad calorífica, etc.

No se interesa en cómo estas propiedades están relacionadas con la estructura atómica o molecular de la materia.

En sus inicios se nutrió de datos experimentales. Actualmente utiliza también datos aportados por la Termodinámica Estadística.

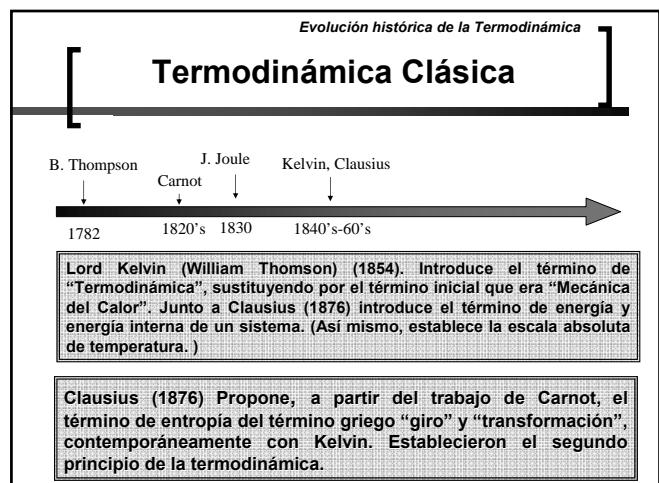
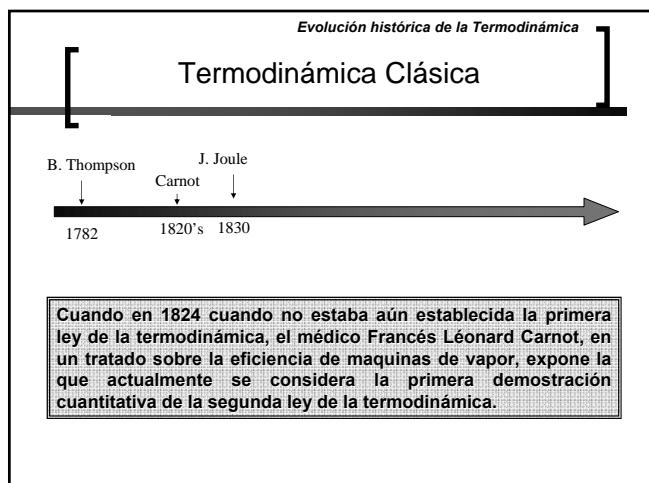
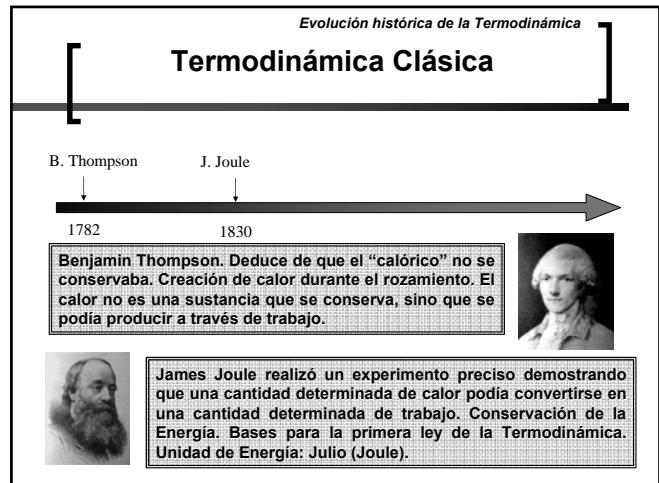
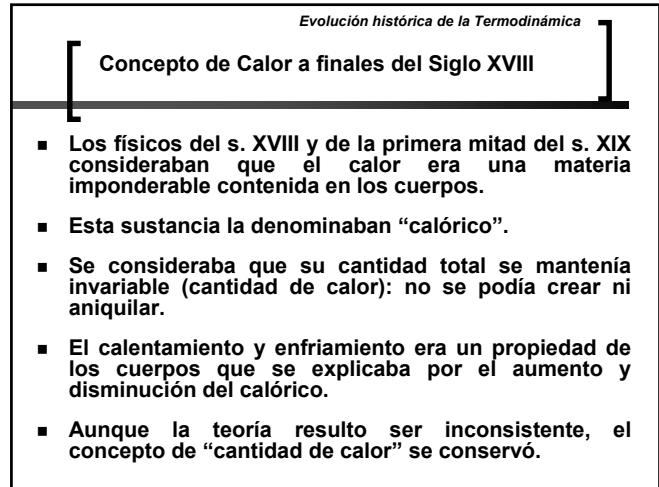
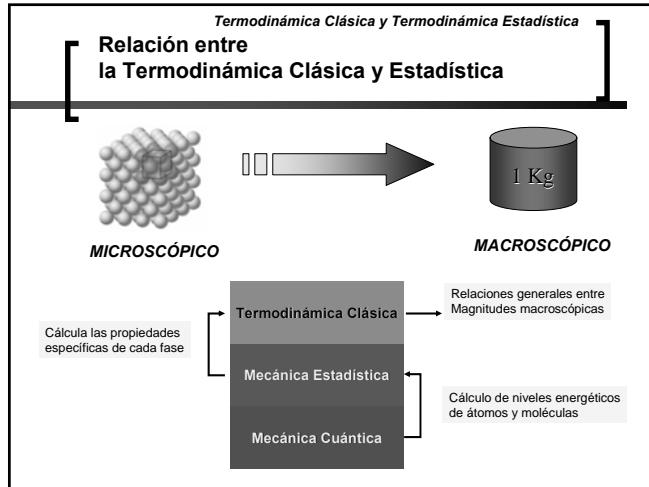
Termodinámica Estadística: Aproximación Microscópica.

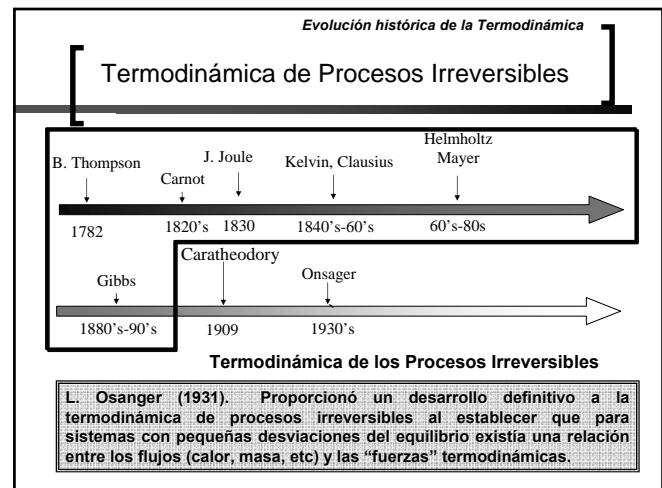
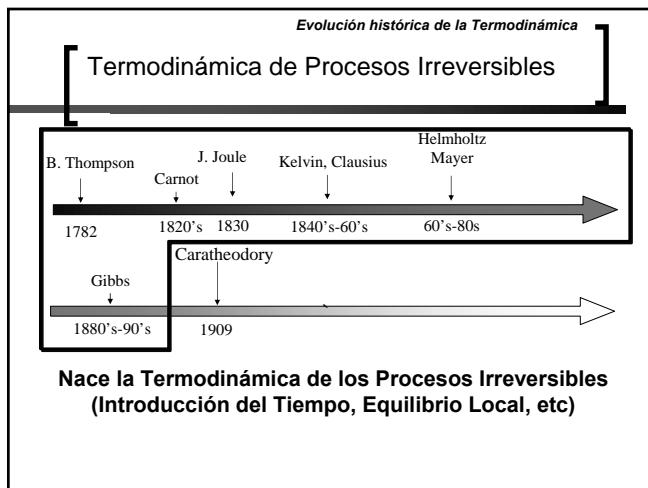
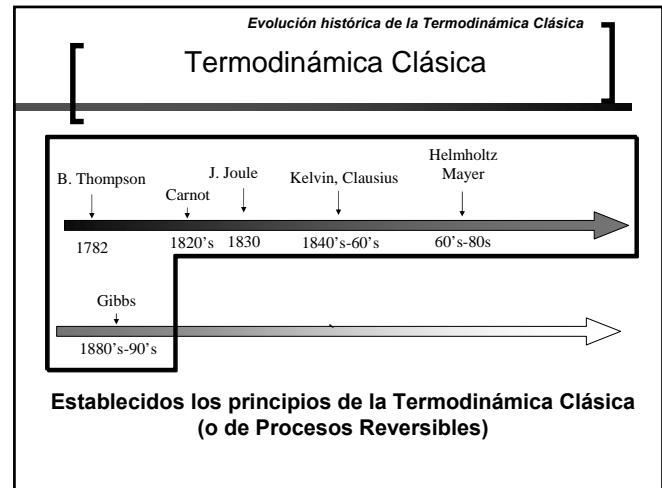
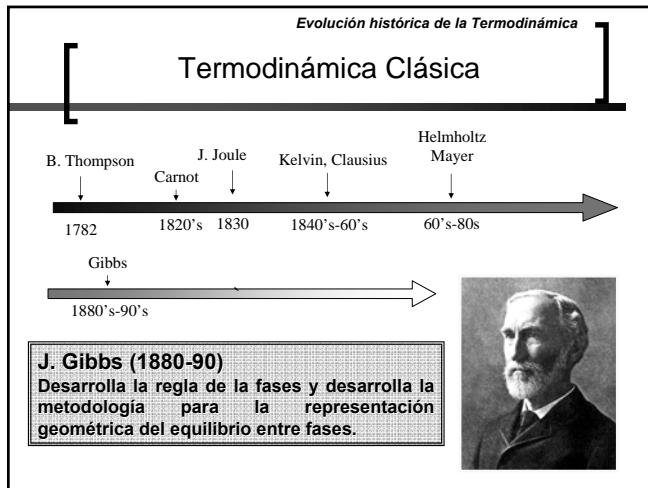
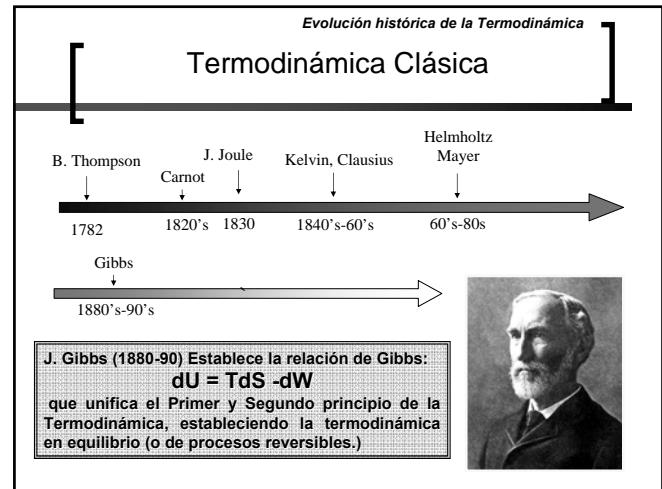
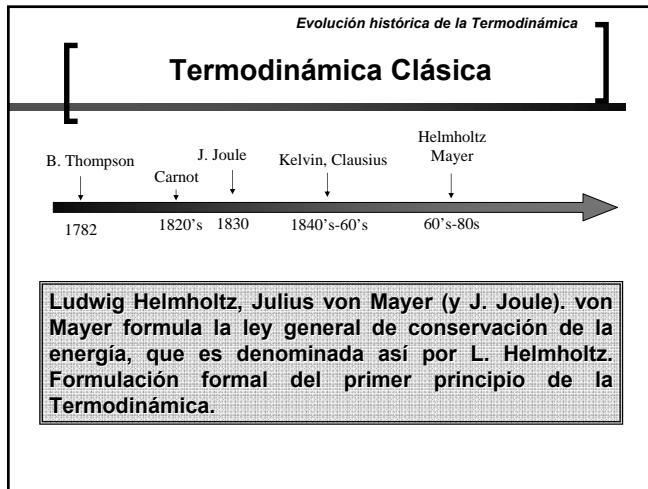
Necesita conocer los niveles energéticos del sistema.

Termodinámica Clásica y Termodinámica Estadística

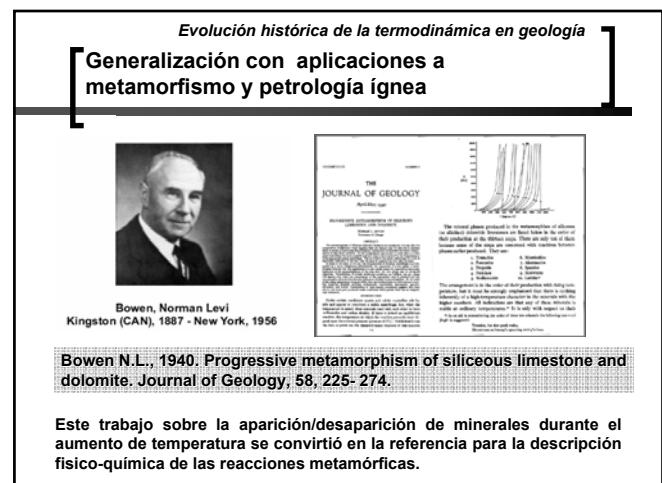
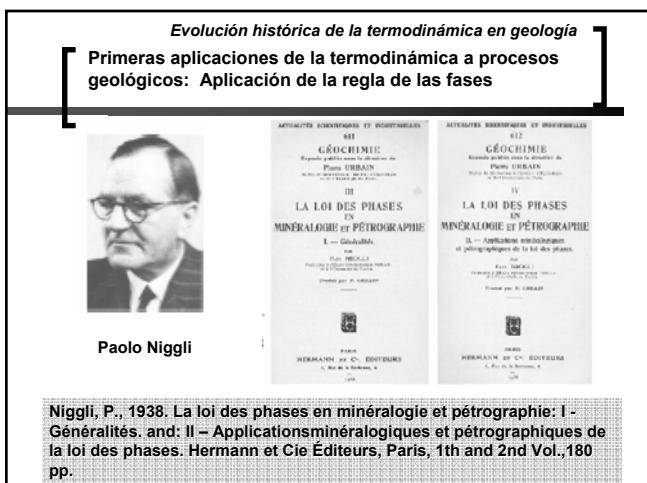
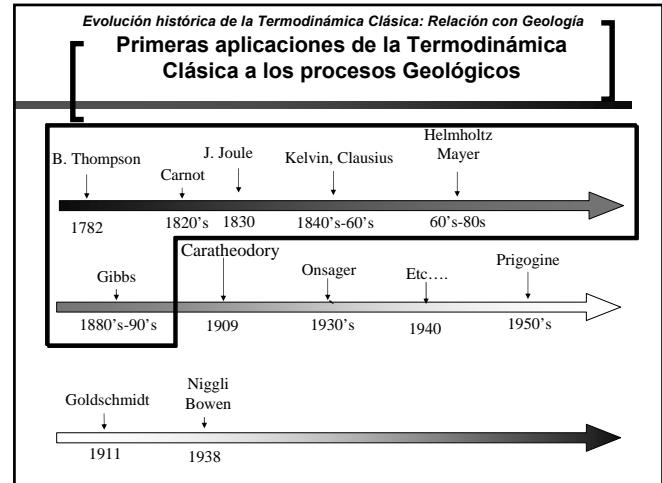
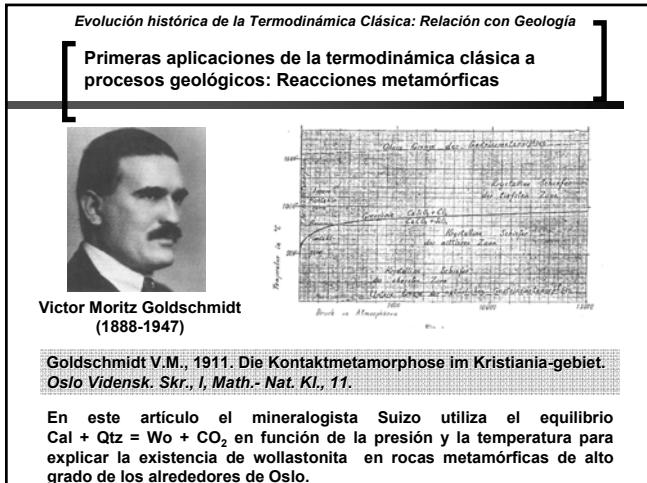
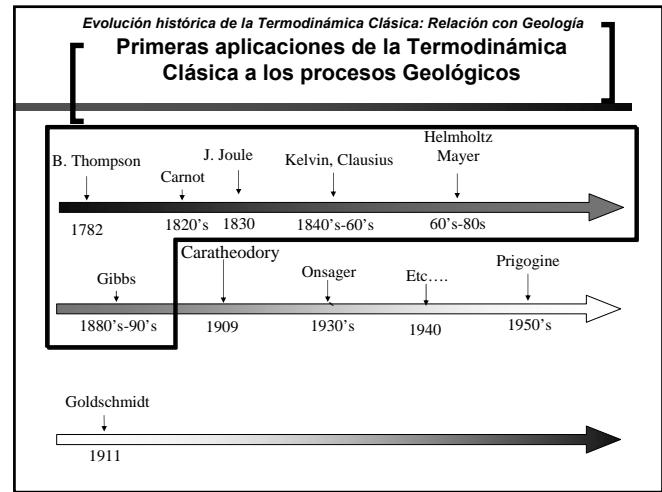
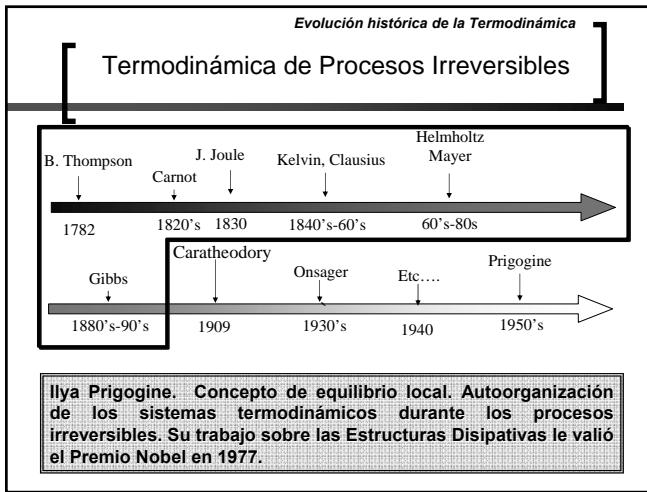
Ventajas de la Aproximación Macroscópica

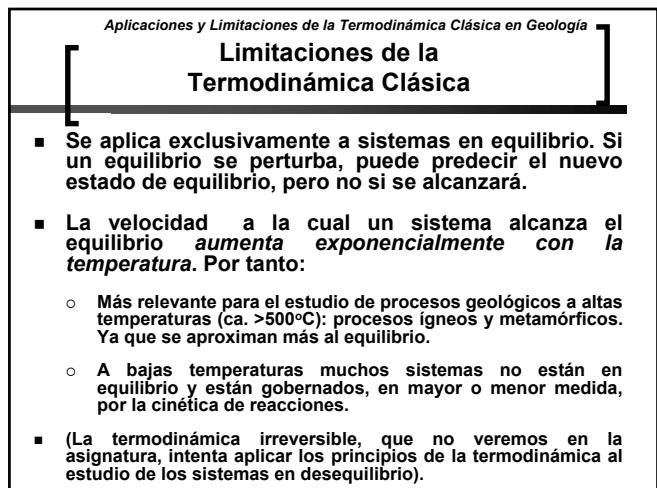
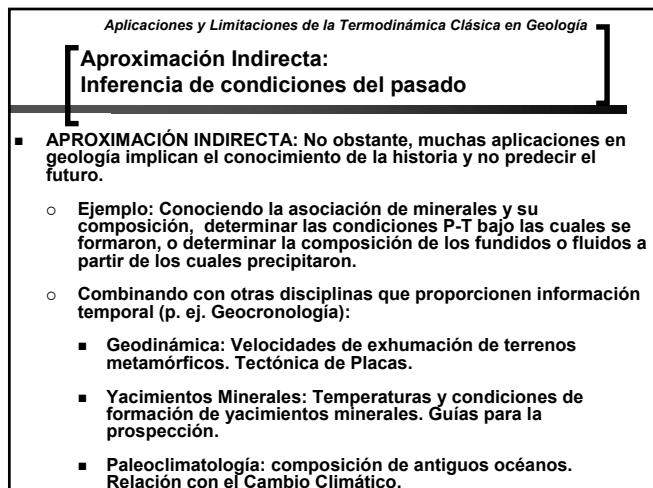
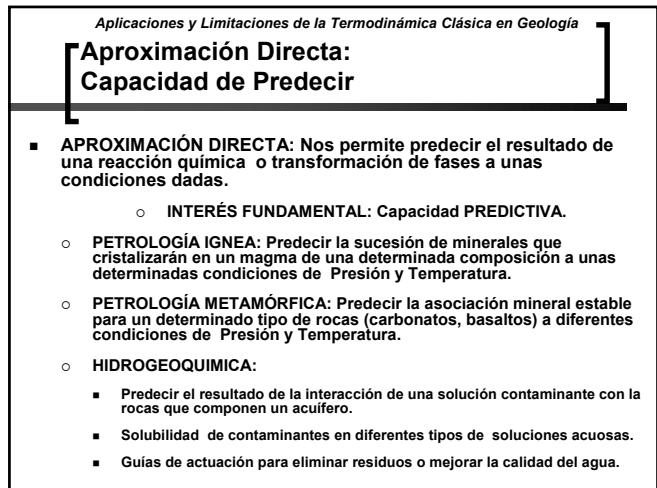
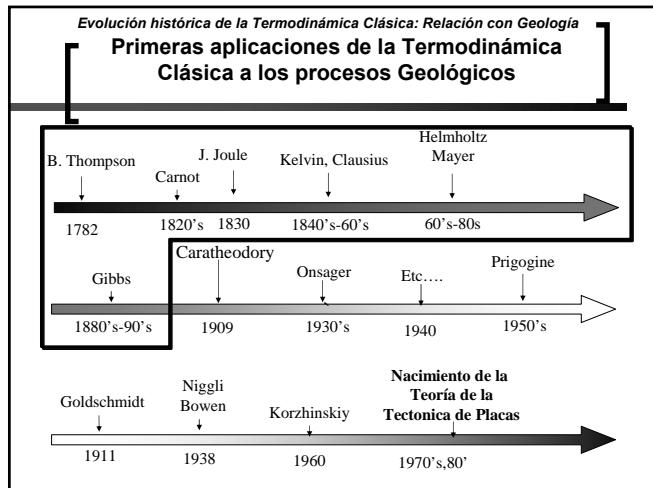
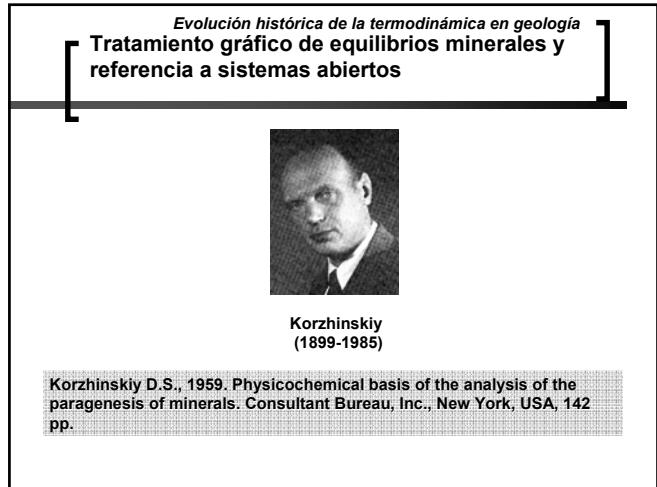
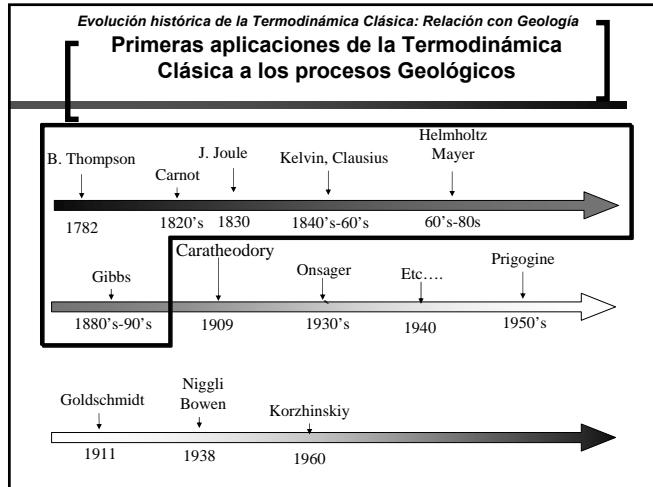
- 1 mol de $H_2O = 6.023 \cdot 10^{23}$ partículas
 $602,300,000,000,000,000,000,000$
- Para describir el estado de 1 mol de agua desde el punto de vista microscópico se necesitaría especificar la energía de cada partícula (velocidad, posición, etc – 6 coordenadas por partícula).
- Para describir el estado de 1 mol de agua en equilibrio necesitamos especificar simplemente dos magnitudes macroscópicas: Presión y Temperatura.





Tema 1 - Introducción y Conceptos Básicos





Conceptos Fundamentales de la Termodinámica: Sistemas

Sistema, pared, ambiente

Para estudiar un fenómeno se aísla la zona del espacio donde tiene lugar. Esta zona se denomina SISTEMA TERMODINÁMICO o simplemente SISTEMA.

SISTEMA : Parte del Universo que es objeto de investigación.

Se define a conveniencia del observador en función de la experiencia y objetivos del estudio.

Los sistemas Naturales (reales) no se comportan necesariamente como un sistema termodinámico.

UNIVERSO



Conceptos Fundamentales de la Termodinámica: Sistemas

Sistema, pared, ambiente

SISTEMA: Parte del Universo que es objeto de investigación.

La idea de sistema termodinámico exige definir un contorno real o hipotético (pared) que lo separe del resto del objeto de interés.

PARED: Contorno real o hipotético que separa el sistema del resto del objeto de estudio.

UNIVERSO



Conceptos Fundamentales de la Termodinámica: Sistemas

Sistema, pared, ambiente

SISTEMA: Parte del Universo que es objeto de investigación.

PARED: Contorno real o hipotético que separa el sistema del resto del objeto de estudio.

El sistema, a través de la pared, interacciona con el medio o ambiente que le rodea.

AMBIENTE O MEDIO: Parte del Universo que rodea al sistema y con el que interacciona a través de la pared

UNIVERSO



Conceptos Fundamentales de la Termodinámica: Sistemas

Sistema, pared, ambiente: Ejemplos

SISTEMA	AMBIENTE	PARED
Mineral	Roca Laboratorio	Borde de Grano Cápsula Experimental
Roca	Unidad geológica Laboratorio	Contacto (o Contacto Hipotético) Cápsula Experimental
Cámara Magmática	Roca encajante	Paredes de la cámara magmática
Hidrosfera	Litosfera y Atmósfera	Superficie del mar, fondos oceánicos, márgenes oceánicos.
Atmósfera	Tierra, Espacio	Superficie terrestre, Hidrosfera, Troposfera
Economía Española	Economía del resto del mundo	Definición de Economía Española

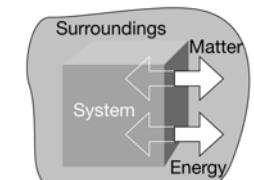
Conceptos Fundamentales de la Termodinámica: Tipos de sistemas

Sistemas: Clasificación según el tipo de Pared o Límite con el ambiente

SISTEMAS ABIERTOS: Sistema que poseen paredes permeables que permiten el intercambio de materia y energía con el ambiente.



Surroundings

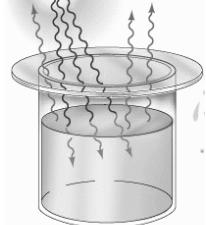


(a) Open

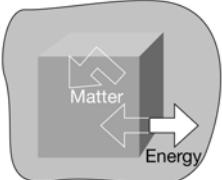
Conceptos Fundamentales de la Termodinámica: Tipos de sistemas

Sistemas: Clasificación según el tipo de pared con el ambiente

SISTEMAS CERRADOS: Sistema que poseen paredes impermeables que sólo permiten el intercambio de energía con el ambiente.



System



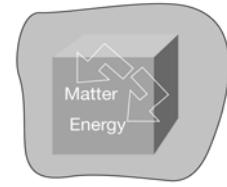
(b) Closed

Conceptos Fundamentales de la Termodinámica: Tipos de sistemas

Sistemas: Clasificación según el tipo de pared con el ambiente

SISTEMAS AISLADOS: Sistema que poseen paredes aislantes que no permiten el intercambio de materia y energía con el ambiente.





(c) Isolated

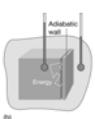
Conceptos Fundamentales de la Termodinámica: tipos de sistemas

Sistemas: Clasificación según el tipo de Pared con el ambiente

Tipo	Materia	Energía	
ABIERTO	Abierto	Abierto	 (a) Open
CERRADO	Cerrado	Abierto	 (b) Closed
AISLADO	Cerrado	Cerrado	 (c) Isolated

Conceptos Fundamentales de la Termodinámica: Tipos de Sistemas

Sistemas: Clasificación según la Trasmisión de energía en forma de CALOR

TIPO	¿Transmite el CALOR?	
DIATÉRMICO	SI	
ADIABÁTICO	NO	

Conceptos Fundamentales de la Termodinámica: Tipos de Sistemas

Sistemas: Clasificación según el número de fases y componentes

N	FASES	COMPONENTES
1	HOMOGÉNEO	MONOCOMPONENTE
> 1	HETEROGÉNEO	MULTICOMPONENTE

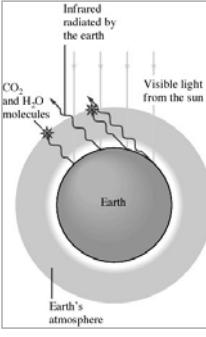
Ejemplos

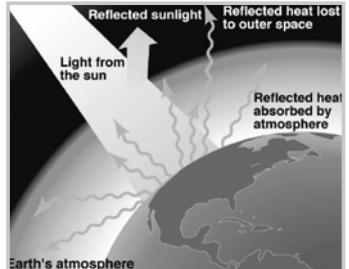
O_2 (gas):	HOMOGÉNEO*	MONOCOMPONENTE
OLIVINO:	HOMOGÉNEO*	MULTICOMPONENTE
GRANITO:	HETEROGÉNEO	MULTICOMPONENTE

* (en sus estados de referencia)

Conceptos Fundamentales de la Termodinámica: Tipos de Sistemas

Pared diatérmica y adiabática: Efecto Invernadero





Magnitudes Termodinámicas: Magnitudes de Especial Interés en Geología

Magnitudes Termodinámicas

- Masa
- Volumen
- Densidad
- Temperatura
- Presión
- Composición

Magnitudes Termodinámicas: Magnitudes - Presión

PRESIÓN : Definición y Unidades

Presión = $\frac{F}{\text{Área}} = \frac{F}{a}$

■ Unidad del SI : Pascal (Pa)

$$\text{Pascal} = 1 \text{ Pa} = \frac{N}{m^2} = \frac{kg \cdot m \cdot s^{-2}}{m^2} = 1 kg \cdot m^{-1} \cdot s^{-2}$$

Nombre	Símbolo	Valor
GigaPascal	1 GPa	10^9 Pa
MegaPascal	1 MPa	10^6 Pa
kiloPascal	1 kPa	10^3 Pa

Magnitudes Termodinámicas: Magnitudes - Presión

Factores de Conversión entre Unidades Frecuentemente Utilizadas en Geología

Nombre	Símbolo	Valor
pascal	1 Pa	$1 \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-2}$
bar	1 bar	10^5 Pa
atmósfera	1 atm	$101\,325 \text{ Pa}$

Presión Estándar (p^0)

¿Cuántos GPa es 1 kbar?

$$1 \cdot \text{kbar} = 10^3 \text{ bar} \times 10^5 \frac{\text{Pa}}{\text{bar}} = 10^8 \text{ Pa} = 0.1 \cdot \text{GPa}$$

Magnitudes Termodinámicas: Magnitudes - Presión

PROBLEMA 1.1

PRENSA DE DIAMANTE

Muchos equipos de petrología y geoquímica experimental consisten en prensas que aplican una presión sobre la cápsula donde se realiza el experimento.

Calcula la presión que ejerce una masa de 65 kg sobre: a) una cápsula con un área de 250 cm^2 ; b) y una con un área de 2.0 cm^2 .

Magnitudes Termodinámicas: Magnitudes - Presión

PROBLEMA 1.1: Solución

■ Calcular la fuerza (peso) que ejerce una masa de 65 kg:

$$\text{Fuerza} \rightarrow \text{Peso} = m \cdot g \quad (g = 9.81 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2})$$

$$F = (65 \text{ kg}) \times (9.81 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2}) = 6.4 \cdot 10^2 \cdot \text{kgms}^{-2} = 6.4 \cdot 10^2 \cdot \text{N}$$

■ Coherencia de unidades: $250 \cdot \text{cm}^2 = 2.50 \times 10^{-2} \cdot \text{m}^2$ $2.0 \cdot \text{cm}^2 = 2.0 \times 10^{-4} \cdot \text{m}^2$

(a) $p = \frac{F}{A} = \frac{6.4 \times 10^2 \text{ N}}{2.5 \times 10^{-2} \text{ m}^2} = 2.6 \times 10^4 \cdot \text{Pa} \rightarrow 26 \cdot \text{kPa}$
(b) $p = \frac{F}{A} = \frac{6.4 \times 10^2 \text{ N}}{2.0 \times 10^{-4} \text{ m}^2} = 3.2 \times 10^6 \cdot \text{Pa} \rightarrow 3.2 \cdot \text{MPa}$

Disminuyendo el Área hemos incrementado la Presión en dos órdenes de magnitud (potencias de diez)

Magnitudes Termodinámicas: Magnitudes - Presión

PROBLEMA 1.1: Solución

PRENSA DE DIAMANTE

A la luz del resultado del ejercicio anterior y teniendo en cuenta en el límite del manto inferior de la Tierra se alcanza presiones de 370 GPa.

¿Cuál crees que es el factor clave para diseñar un equipo de experimentación a altas presiones?

Magnitudes Termodinámicas: Magnitudes - Presión

Aparatos de Experimentación

PRENSA DE DIAMANTE

Diagrama que muestra la relación entre la presión (GPa) y la temperatura (C) para diferentes tipos de aparatos de experimentación:

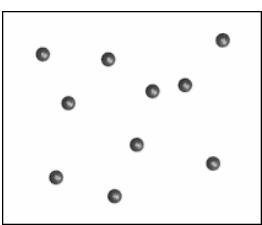
Presión (GPa)	Temperatura (C)
370	~2000
~100	~1500
~50	~1000
~20	~500
~5	~200
~1	~100
~0.5	~50
~0.2	~20
~0.1	~10

modificado de Holloway & Wood 1988

Magnitudes Termodinámicas: Magnitudes - Presión

Presión de un Gas: Interpretación Microscópica

GAS EN UN RECIPIENTE



- A nivel microscópico un gas "ideal" puede concebirse como compuesto por bolas esféricas en movimiento.
- Las moléculas poseen, por tanto, una energía cinética. Los impactos contra las paredes del recipiente, integrándolas por unidad de volumen, generan una presión.

$p = \frac{N \times m}{m^2} = \frac{N}{m^2} = Pa \leftarrow \text{Presión}$

Magnitudes Termodinámicas: Magnitudes - Presión

Presión en un Gas: Interpretación Microscópica

GAS EN UN RECIPIENTE

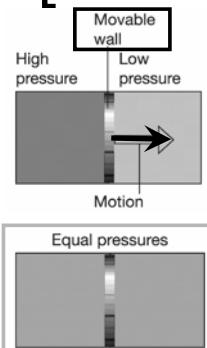


- A nivel microscópico un gas "ideal" puede concebirse como compuesto por bolas esféricas en movimiento.
- Las moléculas poseen, por tanto, una energía cinética. Los impactos contra las paredes del recipiente, integrándolas por unidad de volumen, generan una presión.

¿Aumentará la presión si disminuimos el volumen del recipiente? ¿Por qué?

Magnitudes Termodinámicas: Presión

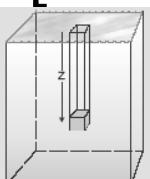
Equilibrio Mecánico entre dos Gases



- Consideremos dos gases a diferentes presiones que se encuentran separados en un recipiente por una pared móvil
- El gas que está a mayor presión tenderá a empujar la pared reduciendo el volumen (comprimiendo) el gas que se encuentra a menos presión, aumentando su presión.
- El gas que está a mayor presión se expande aumentando su volumen y reduciendo su presión.
- Finalmente, se alcanza un estado en que la presión de ambos gases se iguala y la pared deja de moverse. Este estado se denomina "Equilibrio Mecánico" entre dos gases.

Conceptos Fundamentales de la Termodinámica: Magnitudes - Presión

Presión Litostática



- La presión litostática que ejerce una columna de roca de densidad constante ρ a una profundidad, z , puede calcularse de la siguiente forma:

$$p = \frac{\text{Fuerza}}{\text{Área}} = \frac{\text{Peso}}{A} = \frac{M \cdot g}{A}$$

$$\text{Volumen} = A \cdot z = \frac{M}{\rho} \quad \text{sustituyendo} \quad M = A \cdot z \cdot \rho$$

Profundidad: $z = \frac{\rho \cdot g}{p}$ Presión Litostática: $p = \frac{A \cdot z \cdot \rho \cdot g}{A} = z \cdot \rho \cdot g$

Conceptos Fundamentales de la Termodinámica: Magnitudes - Presión

Problema 1.2 (a) : Solución

- A) Calcular la presión litostática (expresada en GPa) que soporta una roca en la base de la corteza continental terrestre ($z = 40$ km) considerando una densidad constante de 2800 kg m^{-3}

$$p = z \rho g$$

$$p = (4 \cdot 10^4 \text{ m}) \times (2800 \cdot \text{kg} \cdot \text{m}^{-3}) \times (9.81 \cdot \text{m} \cdot \text{s}^{-2})$$

$$p = 1098720000 \cdot \text{kg} \cdot \text{m}^{-1} \text{s}^{-2} = 1.1 \cdot \text{GPa}$$

Conceptos Fundamentales de la Termodinámica: Magnitudes - Presión

Problema 1.2 (b)

- B) La densidad incrementa con la profundidad debido a la diferenciación química de la Corteza Continental. Calcular la presión litostática (en GPa) considerando que, entre la superficie ($z_1 = 0$ km) y la Moho ($z_2 = 40$ km), la densidad varía con la profundidad (z) según la ecuación:

$$\rho = a + b \cdot z$$

$$a = 2800 \cdot \text{kg} \cdot \text{m}^{-3} \quad b = 0.01 \cdot \text{kg} \cdot \text{m}^{-4}$$

$$\cancel{p = z \rho g} \quad p = g \int_{z_1}^{z_2} \rho \cdot dz$$

Conceptos Fundamentales de la Termodinámica: Magnitudes - Presión

Problema 1.2 (b). Solución

$\square \rho = a + b z$

$\square p = g \left(\int_{z_1}^{z_2} \rho dz \right)$

$\triangle p = g \left(\int_{z_1}^{z_2} [a + b z] dz \right)$

$\triangle p = g \left(\frac{z = z_2}{z = z_1} \left[a z + b \left[\frac{1}{2} z^2 \right] \right] \right)$

$\triangle p = g \left(\left[\frac{1}{2} b z_2^2 + a z_2 \right] - \left[\frac{1}{2} b z_1^2 + a z_1 \right] \right)$

$\triangle p = g \left(\frac{1}{2} b z_2^2 + a z_2 \right)$

$\square p = \left(11200000 \frac{\text{kg}}{\text{m}^2} + 8000000 \frac{\text{kg}}{\text{m}^2} \right) g \quad \triangle p = 1.18 \times 10^9 \frac{\text{kg}}{\text{m}^2}$

ρ constante $\rightarrow p = 1098720000 \cdot \text{kgm}^{-1} \text{s}^{-2} = 1.10 \cdot \text{GPa}$

Conceptos Fundamentales de la Termodinámica: Magnitudes - Presión

Distribución de la Presión en el Interior de la Tierra

Earth

pressure (GPa)

depth (km)

mantle

core

outer core

inner core

100 200 300 400

2000 4000 6000

MANTLE CORE

Conceptos Fundamentales de la Termodinámica: Magnitudes - Temperatura

Temperatura

- La temperatura es la propiedad que indica la dirección del flujo de la energía a través de una pared que transmite el calor (i.e., diatérmica).
- Los seres humanos tenemos una buena percepción relativa del cambio de temperatura (ΔT). Esta percepción depende de la conductividad térmica de los objetos.

Warm Water

Cold Water

Warm Receptors Adapt

Cold Receptors Adapt

Lukewarm Water

Feels Cold

Feels Warm

Conceptos Fundamentales de la Termodinámica: Magnitudes - Temperatura

Equilibrio Térmico

- Consideraremos dos sistemas aislados, A y B, separados por una pared adiabática y caracterizados por dos temperaturas diferentes T_1 y T_2 .
- Si se sustituye la pared adiabática por una diatérmica la temperatura en los dos sistemas se iguala, SE DICE QUE SE HA ESTABLECIDO UN EQUILIBRIO TÉRMICO entre A y B.

PARED ADIABÁTICA

A T_1

B T_2

PARED DIATERMICA

Conceptos Fundamentales de la Termodinámica: Magnitudes - Temperatura

Equilibrio Térmico

- Consideraremos ahora dos sistemas, A y B, separados mutuamente por una pared adiabática, y separados de un tercer sistema C por una pared diatérmica

- Se establece un equilibrio térmico de los dos sistemas, A y B, con C.
- Si ponemos en contacto A con B con una pared diatérmica y los sepáramos de C por una pared adiabática....

La experiencia muestra que no se produce ningún cambio de temperatura. A y B están en equilibrio térmico.

Conceptos Fundamentales de la Termodinámica: Magnitudes - Temperatura

Principio Cero de la Termodinámica

- ¿Para qué necesitamos este Principio?
 - Justifica el concepto de Temperatura.
 - Base para el uso de un termómetro como dispositivo para medir la Temperatura.
- Supón que el termómetro es el sistema B. Al equilibrarse con A, la columna de mercurio se expande una determinada longitud.
 - Si al ponerlo en contacto con C, la columna se mantiene a la misma longitud, podemos predecir que A y C están en equilibrio térmico.
 - Además, podemos utilizar la longitud como una medida de la Temperatura de los sistemas A y C.

Conceptos Fundamentales de la Termodinámica: Magnitudes - Temperatura

Escalas de Temperatura

AGUA EBULLICIÓN	Fahrenheit	Celsius	Kelvin
212	100	373.15	
	180°	100°	100°
CONGELACIÓN	32	0	273.15

En la escala termodinámica la temperatura se mide en grados Kelvin (K)

$$T(K) = T(^{\circ}C) + 273.15$$

Como veremos más adelante, está basada en la escala de temperatura de los gases perfectos, que es independiente del tipo del gas.

Conceptos Fundamentales de la Termodinámica: Tipos de Magnitudes

Magnitudes Intensivas y Extensivas

SISTEMA

Masa: m
Volumen: V
Temperatura: T
Presión: p
Energía: E

SISTEMA / 2

$m/2$
 $V/2$
 T
 p
 $E/2$

SISTEMA / 4

$m/4$
 $V/4$
 T
 p
 $E/4$

$m/4$
 $V/4$
 T
 p
 $E/4$

- **Magnitudes Extensivas:** Magnitudes dependientes de la cantidad de materia (m, V, E, etc...).
 - El valor de la magnitud del sistema puede expresarse como la suma del valor de las magnitudes de los subsistemas ($m = \frac{1}{2}m + \frac{1}{4}m$)
- **Magnitudes Intensivas:** Magnitudes independientes de la cantidad de materia (T, p, p, etc...).
 - El valor de la magnitud del sistema es igual al de los subsistemas ($T = T$)

Conceptos Fundamentales de la Termodinámica: Tipos de Magnitudes

Magnitudes Molares y Específicas

Magnitudes Extensivas referidas a la cantidad de materia presente en el sistema

$Molares = \frac{\text{Extensiva}}{\text{Número Moles}}$	$Específica = \frac{\text{Extensiva}}{\text{masa}}$
$\text{Volumen molar} \rightarrow V_m = \frac{V}{n}$	$\text{densidad} = \frac{\text{masa}}{\text{Volumen}}$
m^3/mol	Kg / m^3

- Tienen el mismo valor en todo el sistema, así como en los subsistemas en los que se pueda dividir el sistema.
- Por lo tanto, se les suelen considerar como Magnitudes INTENSIVAS.

Termodinámica de Procesos Minerales

TEMA 1



Introducción
y
Conceptos Básicos

Fin