

Tema 3. Conservación de la Energía.

Primer Principio de la Termodinámica

Termodinámica de Procesos Minerales

TEMA 3



Termodinámica de Procesos Minerales

TEMA 3 – 1^a Parte



➤ 1^a Parte : Primera Ley. Funciones de estado y magnitudes relacionadas.

➤ 2^a Parte : Termoquímica. Aplicación de la primera Ley de la Termodinámica a las reacciones químicas.

Termodinámica de Procesos Minerales

TEMA 3 – 1^a Parte



➤ 1^a Parte : Primera Ley. Funciones de estado y magnitudes relacionadas.

Tema 3 – Primer Principio de la Termodinámica: Objetivos Docentes

Objetivos Docentes – 1^a Parte

- Recordar algunos aspectos básicos sobre los conceptos energía, calor y trabajo, y sus relaciones.
- Introducir el primer principio de la termodinámica como un principio general de la conservación de la Energía.
- Demostrar como este principio puede utilizarse para evaluar los cambios físicos y químicos de un sistema de una manera cuantitativa.
- Introducir los conceptos de Energía Interna (U) y Entalpía (H) como funciones de estado de un sistema termodinámico.

Tema 3 – Primer Principio de la Termodinámica: Energía, Trabajo y Calor

¿Qué es la Energía?

- No sabemos exactamente lo que es la energía.
- A grosso modo, la energía de un sistema puede definirse como la capacidad del sistema para realizar trabajo.
- El trabajo es una fuerza multiplicada por un desplazamiento. $w = F\Delta x$

Tema 3 – Primer Principio de la Termodinámica: Energía, Trabajo y Calor

Tipos usuales de Energía: Energía Cinética y Energía Potencial

- La Energía cinética se debe al movimiento de un cuerpo. 
$$E_c = \frac{1}{2}mv^2$$
- La Energía potencial se debe a la posición de un cuerpo en un campo de fuerza gravitatorio 
$$E_p = mgh$$
- Otros campos de fuerzas (e.g. eléctrico) generan otros tipos de energías.

Tema 3. Conservación de la Energía.

Primer Principio de la Termodinámica

Unidades de Medida de la Energía

- La unidad de energía del sistema internacional de unidades es el Julio (J)

$$1 \text{ Julio} = 1 \text{ kg m}^2\text{s}^{-2}$$

- En química se utiliza aún la caloría (cal):

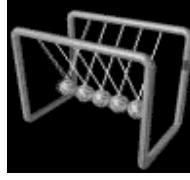
$$1 \text{ cal} = 4.184 \text{ J (exactamente)}$$

- También se utiliza el electrón-Voltio (eV) :

$$1 \text{ eV} = 1.602 \times 10^{-19} \text{ J}$$

Principios de Conservación de la Energía

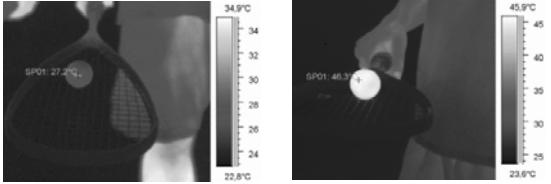
- Muchas leyes naturales se expresan en la forma principios de conservación de una determinada magnitud.
- Algunos de estos principios eran ya conocidos por los físicos del siglo VIII :
 - Conservación del momento y la cantidad de movimiento.
 - Conservación del momento angular.
 - Conservación de la energía (en algunos casos $E_{pt} + E_k = \text{Constante}$)



La mecánica Newtoniana preveía que para un sistema conservativo la energía total, suma de la energía potencial y cinética, permanecía constante.

¿Son principios generales?

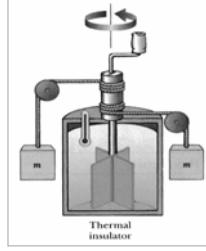
Falta de generalidad del principio mecánico de conservación de la energía



Temperatura de una bola de tenis antes y después de golpearla con la raqueta

La falta de generalidad de los principios mecánicos de conservación de la energía se debía a que no reconocían la equivalencia entre trabajo y calor como dos manifestaciones diferentes de la energía.

El experimento de Joule



El trabajo aplicado para hacer rotar una pala, causa un aumento de la temperatura del agua.

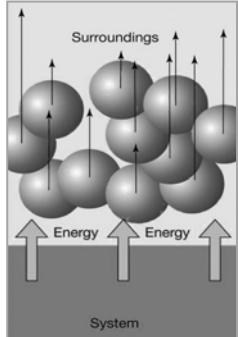
- Joule demostró la equivalencia entre trabajo mecánico y calor.
- Joule además demostró que la cantidad de calor producido era proporcional a la cantidad de trabajo mecánico.

Experimento de Joule:
Equivalencia entre Calor y Trabajo



- Joule desmostró como el Trabajo y el Calor pueden transformarse mutuamente.
- Después de haber variado la Energía de un sistema, el sistema NO RECUERDA si este cambio de energía se debe al trabajo o al calor intercambiado con el ambiente.
- Calor y Trabajo son dos formas de energía.

Trabajo - concepto molecular:
Manifestación de Energía "Ordenada"



- Símbolo: W
- El trabajo es un tipo de manifestación de la energía 'ordenada' que, por ejemplo, puede ser utilizada por el sistema para levantar un peso en el ambiente.
- La energía NO puede ser almacenada como trabajo.

Existe SÓLAMENTE durante el proceso en el que se realiza el trabajo.

Tema 3. Conservación de la Energía.

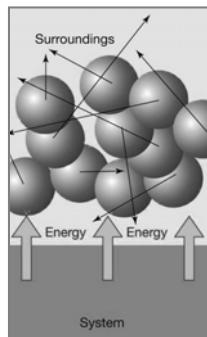
Primer Principio de la Termodinámica

Tema 3 – Primer Principio de la Termodinámica: Relación entre Trabajo y Calor

Calor – concepto molecular : Manifestación de Energía “desordenada”

- Símbolo: q
- El calor es un tipo de manifestación de la energía ‘desordenada’ que se transfiere entre sistema y ambiente para establecer el equilibrio térmico.
- La energía NO puede ser almacenada como calor.

Existe **SÓLAMENTE** durante el flujo de calor entre el ambiente y el sistema.



Tema 3 – Primer Principio de la Termodinámica: Relación entre Trabajo y Calor

Energía, Trabajo y Calor

- Observación Experimental: Un sistema puede intercambiar energía con el ambiente mediante:
 - Intercambio de Calor
 - Efectuando trabajo (sobre sistema o sobre ambiente)
- Calentando un cuerpo, aumentamos su capacidad de realizar trabajo y, por tanto, aumentamos su energía.
- Y realizando trabajo mecánico sobre el sistema aumentamos su energía, por ejemplo, comprimiendo un gas o estirando un muelle.
- **No obstante, un cuerpo NO PUEDE almacenar su energía en forma de trabajo o calor**, ya que estos sólo son manifestaciones de la transferencia de energía durante la interacción del sistema con el ambiente.

Tema 3 – Primer Principio de la Termodinámica: Energía Interna (U)

Energía Interna de un Sistema (U)

- De las observaciones anteriores se deduce que todo sistema posee una “cantidad” de energía, denominada “Energía Interna” que denotaremos U .
- U puede interpretarse como la suma del conjunto de la energía cinética y potencial de las moléculas que componen el sistema.
- Existe una energía interna inicial (U_i) antes del proceso y una energía final (U_f) después del proceso. Existe, por consiguiente, un almacenamiento de energía: $\Delta U = U_f - U_i$.
- U puede ser “almacenada” (al contrario que el calor y el trabajo), pero no puede medirse directamente si no existe una interacción sistema-ambiente.

Tema 3 – Primer Principio de la Termodinámica: Formulación

Primera ley de la Termodinámica: Conservación de la Energía

$$\Delta U = q + w$$

- La energía interna de un sistema **aislado** ($q = w = 0$) es constante ($\Delta U = 0$).
- Esta ecuación es la expresión matemática de la primera ley de la termodinámica.

Tema 3 – Primer Principio de la Termodinámica: Formulación

Transferencia de Calor y Trabajo: Convención “adquisitiva” del signo

- Por convención, Trabajo y Calor son: negativos si disminuyen la energía del sistema. positivos si aumentan la energía del sistema.
- Trabajo (w)
 - $w > 0$ si se realiza sobre el sistema.
 - $w < 0$ si lo realiza el sistema.
- Calor (q)
 - $q > 0$ si es absorbido por el sistema.
 - $q < 0$ si es emitido por el sistema.

Primera Ley de la Termodinámica: Formulación

Intercambio de calor: Proceso exotérmico y endotérmico

- Un proceso se dice que es:
 - **Exotérmico** ($q < 0$) si el calor se emite desde el sistema hacia el ambiente.
 - **Endotérmico** ($q > 0$) si el calor se absorbe por el sistema y es emitido por el ambiente.

Tema 3. Conservación de la Energía.

Primer Principio de la Termodinámica

Tema 3 – Primer Principio de la Termodinámica: Energía Interna

La Energía Interna (U): Analogía con una cuenta bancaria

✓ *U* se comporta como la “Banca de la Energía” del sistema (cuenta). Aumenta o disminuye su “saldo” energético (*U*) a través de sus transferencias energéticas (dinero) con el ambiente (exterior).

✓ Nosotros podemos aumentar la energía (saldo) de nuestro sistema (cuenta) de diferentes maneras :

- Transferir calor (ingreso de un cheque)
- Realizando trabajo (ingreso en efectivo)

El “saldo” energético de nuestro sistema aumenta ($\Delta U > 0$) (el saldo de la cuenta aumenta), pero no queda almacenado como calor (cheque) o trabajo (transferencia) sino como una variación de energía (un saldo positivo).

El “saldo” lo podemos disminuir ($\Delta U < 0$), pero no necesariamente de igual manera que lo hemos aumentado. (Por ejemplo, podemos sacar dinero en efectivo una cantidad que hemos ingresado con un cheque.)

Tema 3 – Primer Principio de la Termodinámica: Energía Interna

La Energía Interna (U): Analogía

✓ En los sistemas termodinámicos los intercambios positivos de energía con el ambiente se almacenan como energía interna. Si en realizamos trabajo o añadimos calor sobre el sistema, este lo almacena en *U* una cantidad igual de energía.

✓ El sistema puede variar la *U* almacenada, en forma de calor, trabajo mecánico u otra forma equivalente de trabajo, o una combinación de estos.

Tema 3 – Primer Principio de la Termodinámica: Energía Interna

Relaciones Posible de signo entre Energía Interna, Trabajo y Calor

$$\Delta U = q + w$$

Sign Convention for <i>q</i> :		Sign of $\Delta E = q + w$
<i>q</i> > 0: Heat is transferred from the surroundings to the system		<i>q</i> > 0 and <i>w</i> > 0: $\Delta E > 0$
<i>q</i> < 0: Heat is transferred from the system to the surroundings		<i>q</i> > 0 and <i>w</i> < 0: The sign of ΔE depends on the magnitudes of <i>q</i> and <i>w</i>
Sign Convention for <i>w</i> :		<i>q</i> < 0 and <i>w</i> > 0: The sign of ΔE depends on the magnitudes of <i>q</i> and <i>w</i>
<i>w</i> > 0: Work is done by the surroundings on the system		<i>q</i> < 0 and <i>w</i> < 0: $\Delta E < 0$
<i>w</i> < 0: Work is done by the system on the surroundings		

En la tabla *E* = Energía Interna = *U*

Tema 3 – Primer Principio de la Termodinámica: Energía Interna

Energía Interna: Ejemplo 1

Un sistema cerrado libera durante un cambio de fase 478.1 cal, y produce un trabajo de expansión de 15 kJ. ¿Cuál es el cambio de la energía interna del sistema?

$$q < 0 \text{ y } w < 0 ; \Delta U < 0$$

$$q = 478.1 \cdot \text{cal} \times 4.184 \cdot \text{Jcal}^{-1} \approx 2 \cdot \text{kJ}$$

$$\Delta U = q + w = -2 \cdot \text{kJ} - 15 \cdot \text{kJ} = -17 \cdot \text{kJ}$$

La primera Ley de la Termodinámica nos permite cuantificar que el sistema pierde 17 kJ de energía. Su energía interna se reduce esta cantidad, que se libera al ambiente.

Tema 3 – Primer Principio de la Termodinámica: Energía Interna

Energía Interna: Ejemplo 2

Un sistema cerrado consume del ambiente durante un cambio de estado 13.108×10^{22} eV, y produce un trabajo de expansión de 20 kJ. ¿Cuál es el cambio de la energía interna del sistema?

$$q > 0 \text{ y } w < 0 ; \Delta U ?$$

$$q = 13.108 \times 10^{22} \text{ eV} \times 1.602 \times 10^{-19} \cdot \text{J} \cdot \text{eV}^{-1} \approx 21 \cdot \text{kJ}$$

$$\Delta U = q + w = 21 \cdot \text{kJ} - 20 \cdot \text{kJ} = 1 \cdot \text{kJ}$$

La primera Ley de la Termodinámica nos permite cuantificar que el sistema aumenta 1 kJ de energía. Su energía interna se aumenta esta cantidad, que toma del ambiente.

Tema 3 – Primer Principio de la Termodinámica: Energía Interna

Energía Interna: Ejemplo 3

Durante un descompresión adiabática un mineral se expande realizando un trabajo de expansión de 3 kJ. ¿Cuál es el cambio de la energía interna del mineral?

$$q = 0 \text{ y } w < 0 ; \Delta U < 0$$

$$\Delta U = q + w = 0 - 3 \cdot \text{kJ} = -3 \cdot \text{kJ}$$

La primera Ley de la Termodinámica nos permite cuantificar que el sistema disminuye 3 kJ de energía. Su energía interna disminuye esta cantidad, que se traslafiere al ambiente.

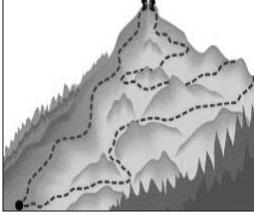
Tema 3. Conservación de la Energía.

Primer Principio de la Termodinámica

Tema 3 – Primer Principio de la Termodinámica: Función de Estado

La Energía Interna es una Función de Estado

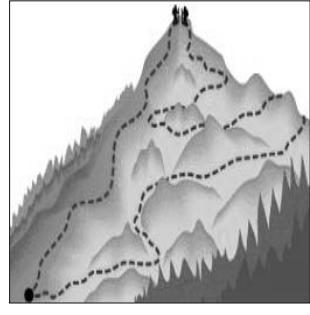
- Una función de estado es una propiedad del sistema que depende solamente del estado en consideración, y no de la naturaleza del proceso (trayectoria) por el cual el sistema a alcanzado el estado actual.
- Un símil de una función de estado es la ALTURA.
- La altura entre dos punto es independiente del camino recorrido entre dos puntos.



Tema 3 – Primer Principio de la Termodinámica: Función de Estado

Trabajo: Función de trayectoria

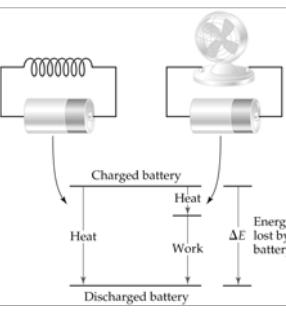
- El trabajo depende del desplazamiento.
- El trabajo total realizado en un proceso depende de cómo hemos realizado el proceso.
- El trabajo es una función de la trayectoria.



Tema 3 – Primer Principio de la Termodinámica: Función de Estado

Calor y Trabajo no se conservan

Funciones de Estado y de Trayectoria



- El Trabajo no es una función de estado, y depende de la trayectoria del proceso.
- Ya que el trabajo y el calor son equivalentes, el CALOR tampoco es una función de estado.

Tema 3 – Primer Principio de la Termodinámica: Función de Estado

Función de estado y de Trayectoria

Consecuencias

$$\Delta U = q + w$$

- Escribimos Δ porque U es una función de estado y, por tanto, sólo depende del estado inicial y final. ($\Delta U = U_f - U_i$).
- No podemos escribir Δq o Δw , porque no se pueden calcular sabiendo sólo sus valores iniciales y finales. Sólo podemos escribir la cantidad total de q o w transferida o recibida por el sistema durante el proceso.
- q y w cantidades que dependen de cómo hemos realizado el proceso. Son funciones de trayectoria.

Tema 3 – Primer Principio de la Termodinámica: Formulación Formal

Primera ley de la Termodinámica:

Formulación Formal

$$\Delta U = q + w$$

FORMULACIONES GENERALES

- Calor y Trabajo son formas equivalentes de energía.
- Existe una Función de Estado (U) que representa la energía interna del sistema.
- Si el sistema es AISLADO: $q = w = 0$; por tanto, $\Delta U = 0$: La energía se CONSERVA.
- COROLARIO 1: La energía del Universo es Constante.
- COROLARIO 2 : No se puede crear una máquina que realice trabajo infinitamente, sin que consuma energía del ambiente.

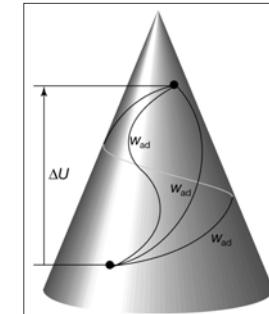
Tema 3 – Primer Principio de la Termodinámica: Función de Estado

Primera ley de la Termodinámica:

Formulación Formal

$$\Delta U = \cancel{q} + w$$

FORMULACIÓN FORMAL



- Prescind del concepto de calor (q), ya que no existe una definición precisa de éste, y subraya el carácter de U como función de estado.
- “El trabajo que se necesita para realizar un cambio en un sistema adiabático ($q=0$) de un estado específico a otro es el mismo independientemente de como como se realice el trabajo.”

$$\Delta U = w_{\text{adiabático}}$$

Tema 3. Conservación de la Energía.

Primer Principio de la Termodinámica

Tema 3 – Primer Principio de la Termodinámica: Función de Estado

Primera ley de la Termodinámica: Formulación Formal

$$\Delta U = q + w$$

FORMULACIONES GENERALES

- Calor y Trabajo son formas equivalentes de energía.
- Existe una Función de Estado (U) que representa la energía interna del sistema.
- Si el sistema es AISLADO: $q = w = 0$; por tanto, $\Delta U = 0$: La energía se CONSERVA.
- COROLARIO 1:** La energía del Universo es Constante.
- COROLARIO 2:** No se puede crear una máquina que realice trabajo infinitamente, sin que consuma energía del ambiente.

FORMULACIÓN FORMAL

- Prescinde del concepto de calor (q), ya que no existe una definición precisa de éste, y subraya el carácter de U como función de estado.
- El trabajo que se necesita para realizar un cambio en un sistema adiabático ($q=0$) de un estado específico a otro es el mismo independientemente de como como se realice el trabajo.

$$\Delta U = w_{\text{adiabático}}$$

Tema 3 – Primer Principio de la Termodinámica: Tipos de trabajo

Energía Interna (U): Relación con el Trabajo (w)

Veremos, primero, los tipos de trabajo que se pueden realizar, sobre o desde el sistema, para modificar su energía interna.

$$\Delta U = q + w$$

Tema 3 – Primer Principio de la Termodinámica: Trabajo de Expansión

Tipos de Trabajo: El Trabajo de Expansión

- Para la mayoría de las aplicaciones geológicas basta con considerar sólo el trabajo mecánico relacionado con el cambio de volumen del sistema:
 - Trabajo de expansión ($\Delta V > 0$) o compresión ($\Delta V < 0$).
 - $W_{\text{exp}} = \text{TRABAJO DE EXPANSIÓN}$
- Además del trabajo mecánico (i.e., relacionado con un desplazamiento), existen otros tipos de trabajo como el trabajo eléctrico o el magnético.
- No consideraremos este tipo de trabajo "extra" (W_e). No obstante, al menos conceptualmente, es posible transformar cualquier tipo de trabajo en mecánico.
- $W_e = \text{TRABAJO "EXTRA" o "ADICIONAL"}$.

Tema 3 – Primer Principio de la Termodinámica: Trabajo de Expansión

Trabajo de Expansión y Trabajo Adicional

$$\Delta U = q + w = q + (w_{\text{exp}} + w_e)$$

- $w_{\text{exp}} = \text{TRABAJO DE EXPANSIÓN}$.
- $w_e = \text{TRABAJO ADICIONAL O TRABAJO NO EXPANSIVO}$.
- Si consideramos sólo el trabajo asociado con el cambio de volumen del sistema, la primera ley de la termodinámica se convierte en:

$$\Delta U = q + w_{\text{exp}}$$

¿Por qué la variación del volumen del sistema implica un trabajo y, por tanto, un cambio de U ?

Tema 3 – Primer Principio de la Termodinámica: Trabajo de Expansión

Trabajo de Expansión: Derivación General

$$p_{\text{ext}} = \frac{F_{\text{ext}}}{A} \rightarrow F_{\text{ext}} = p_{\text{ext}} \cdot A$$

$$dW = -F_{\text{ext}} dx \rightarrow dW = -p_{\text{ext}} \cdot A \cdot dx$$

$$dV = A \cdot dx \quad dW = -p_{\text{ext}} dV$$

Para obtener el trabajo total realizado por el sistema sobre el ambiente debemos de integrar entre el volumen inicial (V_1) y el volumen final (V_f):

$$W_{\text{exp}} = - \int_{V_1}^{V_f} p_{\text{ext}} dV$$

Primera Principio : Trabajo de Expansión: Proceso Reversible

Trabajo de Expansión: Procesos Particulares I

$$W_{\text{exp}} = - \int_{V_1}^{V_f} p_{\text{ext}} dV$$

Tipo de Proceso	p_{ext}	dV	W_{exp}
Expansión en el vacío	0	variable	0
Isocórico ($V = \text{constante}$)	variable	0	0
Presión externa constante	cte	variable	$-p_{\text{ext}} \int_{V_1}^{V_f} dV = -p_{\text{ext}} \Delta V$

Tema 3. Conservación de la Energía.

Primer Principio de la Termodinámica

Primera Principio : Trabajo de Expansión: Proceso Reversible

Trabajo de Expansión: Procesos Reversibles

¿Qué es un Proceso Reversible?

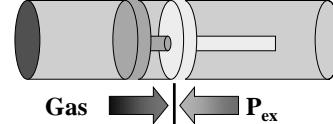
- Def: Un proceso reversible es un proceso que puede ser invertido con un cambio infinitesimal de una variable.
- Durante el proceso, el sistema está en todo instante en equilibrio mecánico y térmico con el ambiente. (Magnitud Sistema = Magnitud Ambiente).
- Es una idealización. NO EXISTE en la realidad.
- La mayoría de los procesos espontáneos (p.ej. una explosión) son irreversibles.

Primera Principio : Trabajo de Expansión: Proceso Reversible

Convención del signo y trabajo de expansión

$dw = -p_{ex} dV$

El signo negativo indica que, cuando se expande el sistema realiza un trabajo contra una fuerza externa, su energía interna (U) disminuye.



Durante un proceso es la presión EXTERNA (P_{ex} = la ejerce el ambiente) la que determina el trabajo, NO la presión INTERNA (gas).

Primera Principio : Trabajo de Expansión : Proceso Reversible

¿Cuál es el trabajo de expansión de un proceso reversible?

Consideremos un gas que se expande dentro de un recipiente.

En un proceso reversible la presión externa (p_{ext}) es igual a la presión interna (p) del gas en todo instante:

$$p_{sistema} = p_{externa} = p$$

Por tanto, y sólo para procesos REVERSIBLES:

$$w_{exp} = - \int_{V_1}^{V_2} p_{ext} dV = - \int_{V_1}^{V_2} p dV$$

1. NOS PERMITE EVALUAR EL TRABAJO CONOCIENDO SOLAMENTE LAS VARIABLES DEL SISTEMA. EN ESTE CASO LA PRESIÓN INTERNA DEL GAS.
2. SI CONOCEMOS LA ECUACIÓN DE ESTADO DE LA SUSTANCIA (TEMA 2), PODEMOS CONOCER LA DEPENDENCIA DE p DE V Y CALCULAR LA INTTEGRAL.

Primera Ley de la Termodinámica: Trabajo de Expansión: Proceso Reversible

¿Cuál es el trabajo expansión reversible de un gas ideal confinado, en un proceso isotérmico ($T = \text{cte}$)?

Para procesos REVERSIBLES:

$$w_{exp} = - \int_{V_1}^{V_2} p \cdot dV$$

Cómo conocemos la Ecuación de Estado de un Gas ideal, conocemos la relación que existe entre P , V , T y n :

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T \rightarrow p = \frac{n \cdot R \cdot T}{V}$$

Sustituyendo, y teniendo en cuenta que n , R , T son CONSTANTES

$$w_{exp} = -nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{1}{V} \cdot dV = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

Tema 3 – Primer Principio : Relación de U con el Calor

Energía interna: Relación con el Calor (q)

Veremos a continuación la relación entre energía interna (U) y transferencia de calor (q)

$$\Delta U = q + w$$

Tema 3 – Primer Principio : Relación de U con el Calor

Transferencia de calor $\Delta U = q + w$

$$dU = dq + dw_{exp}$$

Para investigar la relación de la energía interna con el calor, consideraremos un sistema a VOLUMEN CONSTANTE ($dV=0$). Recordamos que: Por tanto: (q_v = calor a V constante)

$$w_{exp} = - \int_{V_1}^{V_2} p_{ext} dV = 0$$

$$dU = dq_v + \cancel{dw_{exp}}$$

En general, para un cambio mesurable: $\Delta U = q_v$

Por tanto, midiendo la energía en forma de calor que absorbe o emite un sistema a volumen constante cuando sufre un cambio de estado, ESTAMOS MIDIENDO EL CAMBIO DE ENERGÍA INTERNA.

Tema 3. Conservación de la Energía.

Primer Principio de la Termodinámica

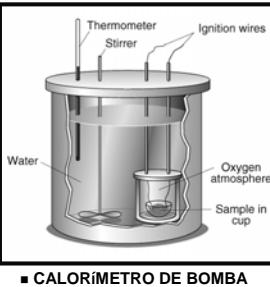
Tema 3 – Primer Principio : Relación de U con el Calor

Calorimetría (a volumen constante)

Por tanto, midiendo la energía en forma de calor que absorbe o emite un sistema a volumen constante cuando sufre un cambio de estado, ESTAMOS MIDIENDO EL CAMBIO DE ENERGÍA INTERNA.

$$\Delta U = q_v$$

- La energía interna no puede medirse directamente.
- Para medir el calor intercambiado en un proceso isocórico (volumen constante) se usa el CALORÍMETRO DE BOMBA.



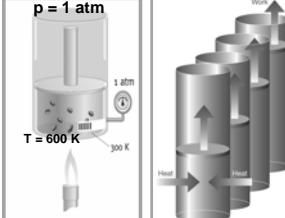
CALORÍMETRO DE BOMBA

Tema 3 – Primer Principio : Relación de U con el Calor

La Entalpía (H): Una nueva función de estado

- El cambio de energía interna (ΔU) de un sistema no es igual al calor suministrado al sistema cuando el sistema puede modificar su volumen, (como es el caso de condiciones a p ambientes) ¿Por qué?

$p = 1 \text{ atm}$



$\Delta U = q + w$

- Porque el sistema libera parte de la energía suministrada ($q > 0$) al ambiente como trabajo de expansión ($w < 0$). Por tanto, $\Delta U < q$.
- Es de utilidad definir una función de estado que en condiciones de presión constante sea igual al calor suministrado o emitido por el sistema:

La Entalpía (H)

✓ Sistema cerrado ($n=\text{constante}$)
✓ Presión constante

Tema 3 – Primer Principio : Relación de U con el Calor

La Entalpía (H) : Definición

- La Entalpía (H) se define como:

$$H = U + pV$$

- U = Energía interna.
- p = Presión.
- V = Volumen.

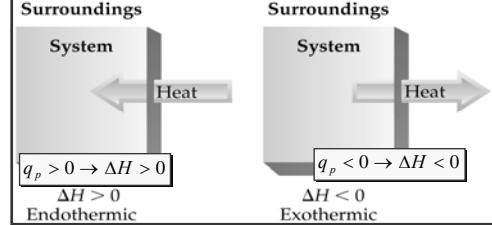
- La Entalpía es una función de estado ($\Delta H = H_f - H_i$)
- La importancia de la entalpía reside en que se puede demostrar que la entalpía es igual al calor suministrado a presión constante (ver pg. 45, Atkins).

$$\Delta H = q_p$$

q_p = calor suministrado a presión constante

Tema 3 – Primer Principio : Relación de U con el Calor

La Entalpía (H) : Utilidad

$$\Delta H = q_p$$


- Capacidad de predecir si un proceso (reacción, cambio de fase, etc.) es "endotérmico" o "exotérmico" (a presión ambiente, por ejemplo).
- Los cambios de entalpía se pueden medir (y tabular en tablas) para reacciones de interés mediante CALORÍMETROS (a presión constante).
- Los más usuales son los que se basan en el principio de la CALORIMETRÍA DIFERENCIAL (ver 46 Atkins)

Tema 3 – Primer Principio : Relación de U con el Calor

Relación entre H y U : Ejemplo en una transición polimórfica

El cambio de energía interna cuando un mol de Calcita (CO_3Ca trígona) se transforma a Aragonito (CO_3Ca rómbico) es de 0.21 kJ. Calcular la diferencia entre el cambio de entalpía y el cambio de energía interna a presión ambiente (1.0 bar), teniendo en cuenta que las densidades de la calcita es 2.71 g cm^{-3} y la del aragonito 2.93 g cm^{-3} . $\rho = M / V_m$

$$\Delta H = H_a - H_c = [U_a + pV_a] - [U_c + pV_c]$$

$$\Delta H = [U_a - U_c] + p[V_a - V_c] = \Delta U + p\Delta V$$

$$p\Delta V = (10^5 \cdot Pa) \times (34 - 37) \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 = -0.3 \cdot J$$

$$\Delta H - \Delta U = -0.3 \text{ J} \rightarrow \approx 0.1\% \text{ de } 0.21 \text{ kJ}$$

CONCLUSIÓN $\Delta H \approx \Delta U \rightarrow$ en transformaciones en estado sólido

Dependencia de U y H de la temperatura

Capacidades Caloríficas

Tema 3. Conservación de la Energía.

Primer Principio de la Termodinámica

Tema 3: Dependencia de U y H de la temperatura

Energía Interna (U) y Entalpía (H)

Dependencia de la temperatura I

■ En muchos procesos geológicos es interesante conocer la dependencia de la temperatura de U y H . Por ejemplo, nos interesa saber la variación de H de una determinada reacción a diferentes profundidades y, por tanto, cómo varía con el aumento de temperatura.

■ El aumento de temperatura implica un aumento de la energía interna (U) y entalpía (H) de una sustancia (considerando que otras variables constantes). Este aumento no es necesariamente lineal.

Tema 3 - Primer Principio: Dependencia de U y H de la temperatura

Energía Interna (U) y Entalpía (H)

Capacidades Caloríficas

■ La dependencia de la temperatura de U y H se puede caracterizar mediante la derivada de estas funciones de estado en función de la temperatura .

■ Para una Temperatura dada (A), la derivada es simplemente la pendiente a esa temperatura de U en función de T , y de H en función de T .

■ A estas derivadas se les conoce como **CAPACIDADES CALORÍFICAS**.

Primera Ley de la Termodinámica: Dependencia de U y H de la temperatura

Energía Interna (U) – Dependencia de T

Capacidad Calorífica a Volumen constante (C_v)

■ Matemáticamente, la capacidad calorífica es una DERIVADA PARCIAL, ya que la Energía Interna (U) es una función de la Temperatura, pero también del Volumen.

■ Para conocer la variación de U con T , debemos mantener CONSTANTE el VOLUMEN (línea azul oscuro en la figura).

■ A la derivada parcial de U en función de T ($v = \text{cte}$) se le conoce como la CAPACIDAD CALORÍFICA A VOLUMEN CONSTANTE y se denota C_v .

Tema 3 - Primer Principio : Dependencia de U y H de la temperatura

Entalpía (H) – Dependencia de la T

Capacidad Calorífica a Presión constante (C_p)

■ Igualmente, la Entalpía (H) es una función de la Temperatura (T) y la Presión (P). Para conocer la variación de H con T , debemos mantener CONSTANTE la PRESIÓN (línea azul oscuro en la figura).

■ A la derivada parcial de H en función de T ($p = \text{cte}$) se le conoce como: CAPACIDAD CALORÍFICA A PRESIÓN CONSTANTE y se denota C_p .

Tema 3 - Primer Principio : Capacidades Caloríficas

Capacidades Caloríficas: Unidades y Tipos

Volumen Constante $C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$ **Presión constante** $C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p$ $J \cdot K^{-1}$

EXTENSIVAS

CAPACIDADES MOLARES $C_{v,m} = \frac{C_v}{n}$ $C_{p,m} = \frac{C_p}{n}$ $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$

CAPACIDADES ESPECÍFICAS $C_{v,M} = \frac{C_v}{masa}$ $C_{p,M} = \frac{C_p}{masa}$ $J \cdot K^{-1} \cdot kg^{-1}$

Tema 3 - Primer Principio : Capacidades Caloríficas

Capacidades Caloríficas

■ La principal utilidad es predecir los cambios de entalpía (ΔH) y energía interna (ΔU) durante un cambio estado debido a variación de la temperatura (ΔT).

Volumen Constante $C_v = \frac{dU}{dT}$ **Presión Constante** $C_p = \frac{dH}{dT}$

$dU = C_v dT$ $dH = C_p dT$

CASO DE CAPACIDADES DEPENDIENTES TEMPERATURA $\Delta U = \int_{T_1}^{T_2} C_v dT$ $\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT$

CASO DE CAPACIDADES INDEPENDIENTES TEMPERATURA $\Delta U = C_v \int_{T_1}^{T_2} dT = C_v \Delta T$ $\Delta H = C_p \int_{T_1}^{T_2} dT = C_p \Delta T$

Tema 3. Conservación de la Energía.

Primer Principio de la Termodinámica

Tema 3 - Primer Principio : Capacidades Caloríficas

Medida de las Capacidades Caloríficas

Volumen Constante

$$\Delta U = C_v \Delta T$$

Recordando que a volumen constante

$$\Delta U = q + (w = 0) = q_v$$

$$C_v = q_v / \Delta T$$

Presión Constante

$$\Delta H = C_p \Delta T$$

Recordando que a $p = \text{cte}$

$$\Delta H = q_p$$

$$C_p = q_p / \Delta T$$

✓ Estas relaciones nos proporcionan una forma de medir la capacidad calorífica de una sustancia.

✓ Cuando mayor sea la capacidad calorífica de una sustancia mayor será la energía calorífica que debemos suministrarle para lograr el mismo incremento de temperatura.

✓ Equivalentemente, para una misma cantidad de calor, el aumento de temperatura de una sustancia será mayor cuando menor sea su capacidad calorífica.

Tema 3 - Primer Principio : Capacidades Caloríficas

Capacidades Calorífica a Presión Constante: Dependencia de la Temperatura

Para pequeñas variaciones de la temperatura podemos considerar que C_p es independiente de la temperatura. Por lo que:

$$\Delta H = C_p \int_{T_1}^{T_2} dT = C_p \Delta T$$

Para variaciones importantes de T debemos considerar que C_p es dependiente de la temperatura:

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT$$

En sólidos la dependencia de la temperatura de la C_p molar puede aproximarse utilizando una relación empírica:

$$C_{p,m} = a + b \cdot T + \frac{c}{T^2}$$

- $C_{p,m}$ = Capacidad calorífica molar a $p = \text{cte}$
- T = Temperatura.
- a, b, c = Constantes experimentales propias de cada sustancia

Tema 3 - Primer Principio : Capacidades Caloríficas

Capacidades Calorífica a Presión Constante: Dependencia de la Temperatura

Heat Capacity (J/K mol)

Temperature (K)

$$C_{p,m} = a + b \cdot T + \frac{c}{T^2}$$

- $C_{p,m}$ = Capacidad calorífica molar a $p = \text{cte}$
- T = Temperatura.
- a, b, c = Constantes experimentales propias de cada sustancia

Tema 3 - Primer Principio : Capacidades Caloríficas

Variación de Entalpía en un Proceso Isobárico: Problema en clase 1.1

Calcular la variación entalpía cuando un mol de cuarzo se calienta de 25 °C a 300 °C. Considerar que la capacidad calorífica molar de el cuarzo es dependiente de la temperatura y puede aproximarse por :

$$C_{p,m} = a + b \cdot T + \frac{c}{T^2}$$

$$a = 46.94$$

$$b = 0.0343 \cdot K^{-1}$$

$$c = -1129680 \cdot K^2$$

Primera Ley de la Termodinámica: Capacidades Caloríficas

Variación de Entalpía de un proceso Isobárico: Solución

1. Expressar la temperatura en grados Kelvin:

$$T_1 = 273 + 25 = 298 \cdot K$$

$$T_2 = 273 + 300 = 573 \cdot K$$

2. Utilizamos la función de la Capacidad a Presión constante y sustituimos en la ecuación:

$$H_{573} - H_{298} = \int_{298}^{573} dH = \int_{298}^{573} C_p dT = \int_{298}^{573} \left(a + b \cdot T + \frac{c}{T^2} \right) dT$$

3. Recordando que un polinomio se puede integrar por partes, y considerando que a, b y c son constantes independientes de la temperatura:

$$H_{573} - H_{298} = a \int_{298}^{573} dT + b \int_{298}^{573} T \cdot dT + c \int_{298}^{573} T^{-2} \cdot dT$$

Primera Ley de la Termodinámica: Capacidades Caloríficas

Variación de Entalpía de un proceso Isobárico: Solución

$$H_{573} - H_{298} = a \int_{298}^{573} dT + b \int_{298}^{573} T \cdot dT + c \int_{298}^{573} T^{-2} \cdot dT$$

4. Recordando que:

$$\int dT = T$$

$$\int T \cdot dT = \frac{1}{2} T^2$$

$$\int T^{-2} \cdot dT = -\frac{1}{T}$$

$$H_{573} - H_{298} = \left[aT + \frac{b}{2} T^2 - \frac{c}{T} \right]_{298}^{573}$$

$$H_{573} - H_{298} = (34498.98 - 19301.98) \cdot J \cdot mol^{-1} = 15.20 \cdot kJ \cdot mol^{-1}$$

Tema 3. Conservación de la Energía.

Primer Principio de la Termodinámica

Primera Ley de la Termodinámica: Capacidades Caloríficas

Estados Estándar: Utilidad

En el ejercicio anterior hemos calculado la variación de la entalpía entre 573 y 298 K:

$$H_{573} - H_{298} = \Delta H = 15.20 \cdot \text{kJmol}^{-1}$$

Si conociéramos la entalpía unas condiciones estándar (p.ej. 298 K) podríamos calcularla a 573 K simplemente como:

$$H_{573} = H_{298} + 15.20 \cdot \text{kJmol}^{-1}$$

En general, para calcular la entalpía a cualquier temperatura T_2 , se podría calcular igualmente:

$$H_{T_2} = H_{298} + \int_{298}^{T_2} C_p dT$$

$$H_{T_2} = H_{298} + \left[aT + \frac{b}{2} T^2 - \frac{c}{T} \right]_{298}^{T_2}$$

Esta es la razón por qué es útil conocer la entalpía a unas CONDICIONES "ESTÁNDAR"

Termodinámica de Procesos Minerales

TEMA 3 – 2^a Parte



Termoquímica (o Calorimetría)

Estudio del calor liberado o requerido por una reacción química.

Aplicación de conceptos derivados del Primer Principio de la Termodinámica a cambios de fase y reacciones químicas

Termoquímica

Cambio de Entalpía Estándar de una Reacción ΔH°

Tema 3 - Parte 2- Termoquímica: Estado Estándar de una Sustancia

Estado Estándar de una Sustancia

- Como hemos visto, sería de gran utilidad calcular la entalpía de un proceso en relación a unas condiciones estándar, lo que:
 - (1) Permite extrapolarla a otras condiciones de temperatura.
 - (2) Permite asignarle un valor absoluto relativo al valor estándar.

Puesto que NO existe un CERO ABSOLUTO de la energía, las variaciones de energía siempre son relativas a un nivel de referencia. (*Al igual que no existe un nivel 0 absoluto de la altitud y su valor hace referencia a un valor 0 definido, por conveniencia, como la altitud al nivel del mar*).

Tema 3 - Parte 2- Termoquímica: : Estado Estándar de una Sustancia

Estado Estándar de una Sustancia: Definición

- CONDICIONES ESTÁNDAR:** Se ha establecido como presión estándar 1 bar, pero NO se han establecido unas condiciones estándar para la temperatura, aunque convencionalmente se utiliza 25 °C (298.15 K).
- El ESTADO ESTÁNDAR** de una sustancia a una cierta temperatura, se define como su forma pura a la presión de un 1 bar.

Ejemplos:

- El estado estándar del C a 298 K es grafito a 298 K y 1 bar.
- El estado estándar del Fe a 500 K es hierro sólido a 500 K y 1 bar.

Termoquímica: Variación de Entalpía Estándar en Transiciones de Fase

Variación de Entalpía Estándar (ΔH°)

- El cambio de entalpía estándar, ΔH° , de una reacción o de un cambio de estado físico es la diferencia de entalpía entre los productos y los reactantes en sus estados estándares, a la temperatura especificada.
- Ejemplo para un cambio de estado: $\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \longrightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{g})$

$$\Delta_{\text{vap}}H^\circ (373 \text{ K}) = +44 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Seguiremos la siguiente notación:

$\Delta_{\text{tipo}}H^\circ$

Tipo de proceso: vap, fus, r, f, etc...

Producto y Reactante están en su estado estándar (1 bar) a la T especificada, usualmente 298.15 K

Tema 3. Conservación de la Energía.

Primer Principio de la Termodinámica

Termoquímica: Variación de Entalpía Estándar en Transiciones de Fase

Entalpía Estándar (ΔH°): Cambios de Fase (I)

- ✓ $\Delta_{trs}H^\circ$: Entalpía estándar de transición
- Cambio de entalpía estándar : Fase $a \rightarrow$ Fase b (1 bar)
- ✓ $\Delta_{vap}H^\circ$: Entalpía estándar de vaporización
- Cambio de entalpía estándar : líquido \rightarrow gas (1 bar)
- ✓ $\Delta_{fus}H^\circ$: Entalpía estándar de fusión
- Cambio de entalpía estándar : sólido \rightarrow líquido (1 bar)
- ✓ $\Delta_{sub}H^\circ$: Entalpía estándar de sublimación
- Cambio de entalpía estándar: sólido \rightarrow gas (1 bar)

Termoquímica: Variación de Entalpía Estándar en Transiciones de Fase

Entalpía Estándar (ΔH°): Cambios de Fase (II)

■ El ΔH° de las transiciones suelen compilarse a la temperatura de la transición del cambio de fase (T_{trs})

Table 2.3* Standard enthalpies of fusion and vaporization at the transition temperature, $\Delta_{trs}H^\circ/(\text{kJ mol}^{-1})$

	T_f/K	Fusion	T_b/K	Vaporization
Ar	83.81	1.188	87.29	6.506
C_6H_6	278.61	10.59	353.2	30.8
H_2O	273.15	6.008	373.15	40.656 44.016 at 298 K
He	3.5	0.021	4.22	0.084

* More values are given in the Data section.

Termoquímica: Variación de Entalpía Estándar en Transiciones de Fase

Entalpía Estándar (ΔH°): Cambios de Fase (III)

$$\Delta_{sub}H^\circ = \Delta_{fus}H^\circ + \Delta_{vap}H^\circ$$

✓ Puesto que H es una FUNCIÓN DE ESTADO, sólo depende de los estados iniciales y finales, podemos calcular $\Delta_{sub}H^\circ$ utilizando la trayectoria directa ($s \rightarrow g$) o, sumando las entalpía de trayectorias intermedias ($s \rightarrow l$) + ($l \rightarrow g$) (para una determinada temperatura).

Termoquímica: Variación de Entalpía Estándar

Entalpía Estándar (ΔH°): Cambios de Fase (IV)

$$\Delta_{fus}H^\circ = -\Delta_{sol}H^\circ$$

✓ Puesto que H es una FUNCIÓN DE ESTADO, a las mismas condiciones de temperatura, se libera la misma cantidad de calor durante la solidificación que la que se necesita para la fusión.

✓ La cristalización de un mineral libera la misma cantidad de calor que la que se necesita para fundirlo (a las mismas condiciones de presión y temperatura).

EN GENERAL $\Delta_{trs}H^\circ(A \rightarrow B) = -\Delta_{trs}H^\circ(B \rightarrow A)$

Termoquímica: Variación de Entalpía Estándar en Transiciones de Fase

Entalpía Estándar (ΔH°): Cambios de Fase (V)

Termoquímica

Variación de Entalpía de Cambios Químicos

Ecuación Termoquímica de una Reacción Química

Tema 3. Conservación de la Energía.

Primer Principio de la Termodinámica

Termoquímica: Variación de Entalpía Estándar de una Reacción Química

Variación de Entalpía de una Reacción: Primera forma de Presentación

- La Variación de Entalpía Estándar (ΔH°) de una reacción se define como el cambio de entalpía cuando los reactantes y productos están en su estado estándar a la temperatura especificada (unidades = Julios) :

$$\Delta H^\circ = n_p H^\circ \text{ productos} - n_r H^\circ \text{ reactantes}$$

- Una Ecuación Termoquímica es una ecuación química de una reacción que incluye el valor de entalpía (ΔH°) y especifica el estado de las fases en las que están presentes los reactantes y productos:

$$\text{CH}_4(\text{g}) + 2 \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \quad \Delta H^\circ = -890 \text{ kJ}$$

Termoquímica: Variación de Entalpía Estándar de una Reacción Química

Variación de Entalpía de una Reacción: Segunda forma de Presentación

- Alternativamente, en la ecuación termoquímica se puede dar la Entalpía Estándar de Reacción ($\Delta_r H^\circ$):

$$\Delta_r H^\circ = \sum_{\text{Productos}} v H_m^\circ - \sum_{\text{Reactantes}} v H_m^\circ \rightarrow J \cdot \text{mol}^{-1}$$

$\Delta_r H^\circ$ = Entalpía Estándar de Reacción $\rightarrow J \cdot \text{mol}^{-1}$
 $H_m^\circ(A)$ = Entalpía molar estándar de A $\rightarrow J \cdot \text{mol}^{-1}$
 v = Coeficiente estequiométrico \rightarrow sin unidad

Por ejemplo:

$$2 \cdot A + B \rightarrow 3 \cdot C + D$$

$$\Delta_r H^\circ = \left\{ 3 \cdot H_m^\circ(C) + 1 \cdot H_m^\circ(D) \right\}_{\text{PRODUCTOS}} - \left\{ 2 \cdot H_m^\circ(A) + 1 \cdot H_m^\circ(B) \right\}_{\text{REACTANTES}}$$

Termoquímica: Variación de Entalpía Estándar de una Reacción Química

Cálculo de la Variación de Entalpía Estándar de una Reacción: Ejemplo

Calcular la variación de entalpía estándar de la siguiente reacción y proporcionar su ecuación termoquímica :

$$\text{CaCO}_3 \text{ (calcita)} + \text{SiO}_2 \text{ (cuarzo)} \rightarrow \text{CaSiO}_3 \text{ (wollastonita)} + \text{CO}_2 \text{ (f)}$$

Los datos termodinámicos disponibles a 900 K y 1 bar son los siguientes (Robie y Waldbauer, 1968) :

$H_{900}^{o, \text{woll}} = -389591 \cdot \text{cal}$
$H_{900}^{o, \text{CO}_2} = -94267 \cdot \text{cal}$
$H_{900}^{o, \text{cc}} = -286800 \cdot \text{cal}$
$H_{900}^{o, \text{qz}} = -216401 \cdot \text{cal}$

Termoquímica: Variación de Entalpía Estándar de una Reacción Química

Cálculo de la Variación de Entalpía Estándar de una Reacción: Ejemplo

$$\Delta H_{900}^\circ = \left(1 \times H_{900}^{o, \text{CO}_2} + 1 \times H_{900}^{o, \text{woll}} \right)_{\text{PRODUCTOS}} - \left(1 \times H_{900}^{o, \text{cc}} + 1 \times H_{900}^{o, \text{qz}} \right)_{\text{REACTANTES}}$$

$$\Delta H_{900}^\circ = (-389591 - 94267) - (-286800 - 216401)$$

$$\Delta H_{900}^\circ = 19343 \cdot \text{cal} = 81 \cdot \text{kJ}$$

Por tanto, la ecuación termoquímica es:

$$\text{CaCO}_3 \text{ (calcita)} + \text{SiO}_2 \text{ (cuarzo)} \rightarrow \text{CaSiO}_3 \text{ (wollastonita)} + \text{CO}_2 \text{ (f)} \quad \Delta H_{900}^\circ = 81 \cdot \text{kJ}$$

¿Es una reacción Endotérmica o Exotérmica?

Termoquímica: Variación de Entalpía Estándar de una Reacción Química

Variación de Entalpía de una Reacción: Ejemplo

$$\text{CaCO}_3 \text{ (calcita)} + \text{SiO}_2 \text{ (cuarzo)} \rightarrow \text{CaSiO}_3 \text{ (wollastonita)} + \text{CO}_2 \text{ (f)} \quad \Delta H_{900}^\circ = 81 \cdot \text{kJ}$$

Endotérmica a 900 K y 1 bar de presión

¿Cuál es la variación de entalpía estándar de la reacción opuesta?

$$\text{CaSiO}_3 \text{ (wollastonita)} + \text{CO}_2 \text{ (f)} \rightarrow \text{SiO}_2 \text{ (cuarzo)} + \text{CaCO}_3 \text{ (calcita)}$$

$$\Delta H_{900}^\circ = -81 \cdot \text{kJ}$$

Termoquímica

Ley de Hess

Tema 3. Conservación de la Energía.

Primer Principio de la Termodinámica

Termoquímica: Ley de Hess

Ley de Hess - Enunciado

- Enunciado : “La entalpía estándar de una reacción global es igual a la suma de las entalpías estándares de las reacciones individuales en que la reacción global pueda subdividirse.”
- Nos permite combinar la entalpía estándar de reacciones para obtener la entalpía estándar que desconocemos de otra reacción.
- Es simplemente una aplicación de la primera ley de la termodinámica basada en que la entalpía es una función de estado.

Termoquímica: Ley de Hess

Ley de Hess - Aplicación

Consideramos la formación de CO_2 en dos pasos. ¿Cuál es el ΔH de la reacción global?

$$\text{C(s)} + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO(g)} \quad \Delta H_1 = -110 \text{ kJ}$$

$$\text{CO(g)} + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{g}) \quad \Delta H_2 = -283 \text{ kJ}$$

$$\text{C(s)} + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{g}) \quad \Delta H = -393 \text{ kJ}$$

Ley de Hess: la reacción puede subdividirse en una serie de reacciones intermedias, ΔH de la reacción final es la suma de ΔH de cada reacción intermedia.

Termoquímica: Ley de Hess

Ley de Hess – Fundamento

La Ley de Hess se fundamenta en el hecho de que la Entalpía es una Función de Estado.

En el diagrama, el eje vertical es la Entalpía, H , con un signo de subida (\uparrow). Se muestra una recta descendente que comienza en C(g) y termina en $\text{CO}_2(\text{g})$. La recta se divide en dos etapas: la primera etapa es $\text{C(g)} + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO(g)}$ con una entalpía de cambio (ΔH) de -110 kJ ; la segunda etapa es $\text{CO(g)} + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{g})$ con una entalpía de cambio (ΔH) de -283 kJ . La diferencia total entre C(g) y $\text{CO}_2(\text{g})$ es $\Delta H = -393 \text{ kJ}$.

Termoquímica: Ley de Hess

Ley de Hess en acción

- Dadas dos reacciones químicas (#1 y #2) y su ΔH°

1: $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{CO}_{(\text{g})} \rightarrow 2\text{Fe}_{(\text{s})} + 3\text{CO}_{(\text{g})} \quad \Delta H^\circ = -26.7 \text{ kJ}$
2: $\text{CO}_{(\text{g})} + 1/2 \text{O}_{2(\text{g})} \rightarrow \text{CO}_{(\text{g})} \quad \Delta H^\circ = -283.0 \text{ kJ}$

calcular ΔH° de la siguiente reacción:

$$2\text{Fe}_{(\text{s})} + 3/2 \text{O}_{2(\text{g})} \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_{3(\text{s})} \quad \Delta H^\circ = ?$$

Reacción Objetivo

Termoquímica: Ley de Hess

Ley de Hess en acción: Paso 1

Comenzamos controlando la posición de los productos y los reactantes en la reacción objetivo y en las reacciones dadas:

Objetivo: $2\text{Fe}_{(\text{s})} + 3/2 \text{O}_{2(\text{g})} \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_{3(\text{s})} \quad \Delta H^\circ = ?$
#1: $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{CO}_{(\text{g})} \rightarrow 2\text{Fe}_{(\text{s})} + 3\text{CO}_{(\text{g})} \quad \Delta H^\circ = -26.7 \text{ kJ}$

Observamos que el $\text{Fe}_{(\text{s})}$ aparece como reactante en la reacción objetivo, y como producto en la reacción #1

Solución: invertimos la reacción #1, y cambiamos el signo del cambio de entalpía estándar.

#1: $2\text{Fe}_{(\text{s})} + 3\text{CO}_{2(\text{g})} \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{CO}_{(\text{g})} \quad \Delta H^\circ = 26.7 \text{ kJ}$

Termoquímica: Ley de Hess

Ley de Hess en acción: Paso 2

- #1: $2\text{Fe}_{(\text{s})} + 3\text{CO}_{2(\text{g})} \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{CO}_{(\text{g})} \quad \Delta H^\circ = 26.7 \text{ kJ}$
#2: $\text{CO}_{(\text{g})} + 1/2 \text{O}_{2(\text{g})} \rightarrow \text{CO}_{(\text{g})} \quad \Delta H^\circ = -283.0 \text{ kJ}$
 $2\text{Fe}_{(\text{s})} + 3/2 \text{O}_{2(\text{g})} \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_{3(\text{s})} \quad \Delta H^\circ = ?$

Observamos que debemos tener $3/2 \text{O}_2$ a la izquierda, y debemos cancelar 3 CO y 3 CO₂ cuando sumemos las reacciones.

Solución: multiplicamos por 3 los coeficientes de la reacción #2, así como su variación de entalpía estándar.

#2: $3 \times [\text{CO}_{(\text{g})} + 1/2 \text{O}_{2(\text{g})} \rightarrow \text{CO}_{(\text{g})}]$

$\Delta H^\circ = 3 \times (-283.0 \text{ kJ}) = -849.0 \text{ kJ}$

Tema 3. Conservación de la Energía.

Primer Principio de la Termodinámica

Termoquímica: Ley de Hess

Ley de Hess en acción: Paso 3

- Ahora sumamos las dos ecuaciones y cancelamos los compuestos iguales que aparezcan a la derecha e izquierda de la reacción (asegurarse que el estado de las fases que se anulan es el mismo)

$$2 \text{Fe(s)} + 3\text{CO}_2(\text{g}) \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s}) + 3\text{CO(g)} \quad \Delta H^\circ = + 26.7 \text{ kJ}$$

$$3\text{CO(g)} + 3/2 \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 3 \text{CO}_2(\text{g}) \quad \Delta H^\circ = - 849.0 \text{ kJ}$$

$$2\text{Fe(s)} + \cancel{3\text{CO}_2(\text{g})} + \cancel{3\text{CO}_2(\text{g})} + 3/2 \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s}) + \cancel{3\text{CO}_2(\text{g})} + \cancel{3\text{CO}_2(\text{g})}$$

ΔH° de la reacción objetivo es igual a la suma de ΔH° :

$$2 \text{Fe(s)} + 3/2 \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s}) \quad \Delta H^\circ = - 822.3 \text{ kJ}$$

Termoquímica: Ley de Hess

Ley de Hess: ¿Para qué es útil?

- Queremos conocer la entalpía estándar de reacción de la transformación de Grafito ad Diamante:

$$\text{C (grafito)} \rightarrow \text{C (diamante)} \quad \Delta_r H^\circ = ????$$

- Experimentalmente es extremadamente difícil medir la variación de entalpía por calorimetría debido a problemas cinéticos que impiden reproducir la transformación en el laboratorio.
- Sin embargo, es fácil determinar experimentalmente la entalpía de combustión de ambas fases del C:

$$\text{C(grafito)} + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{g}) \quad \Delta_c H^\circ = - 393.51 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\text{C(diamante)} + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{g}) \quad \Delta_c H^\circ = - 395.40 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Termoquímica: Ley de Hess

Ley de Hess: ¿Para qué?

$$\text{C (grafito)} \rightarrow \text{C (diamante)} \quad \Delta_r H^\circ = ????$$

$$\text{C(grafito)} + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{g}) \quad \Delta_c H^\circ = - 393.51 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\text{C(diamante)} + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{g}) \quad \Delta_c H^\circ = - 395.40 \text{ kJ mol}^{-1}$$

SOLUCIÓN

$$\cancel{\text{CO}_2(\text{g})} \rightarrow \text{C(diamante)} + \cancel{\text{O}_2(\text{g})} \quad \Delta_c H^\circ = + 395.40 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\text{C(grafito)} + \cancel{\text{O}_2(\text{g})} \rightarrow \cancel{\text{CO}_2(\text{g})} \quad \Delta_c H^\circ = - 393.51 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\text{C (grafito)} \rightarrow \text{C (diamante)} \quad \Delta_r H^\circ = 1.89 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Termoquímica

Entalpía Estándar de Formación

$$\Delta_f H^\circ$$

Termoquímica: Estado Estándar de Formación

Entalpía Estándar de Formación : Definición

- La Entalpía Estándar de Formación $\Delta_f H^\circ$ (kJmol⁻¹) de un compuesto es el cambio de entalpía estándar de la formación de 1 mol de dicho compuesto a partir de sus elementos en sus estados de referencia.
- El estado de referencia de un elemento es su forma más estable a la temperatura indicada y 1 bar. Por ejemplo, el estado de referencia a 298 K del C es grafito, y del mercurio es Hg líquido.
- Por definición, la Entalpía Estándar de Formación de los elementos en su estados de referencia es CERO a todas las temperaturas.

Ejemplos:

$$\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2\text{O(l)} \quad \Delta_f H^\circ = - 285.83 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\text{Fe(s)} \rightarrow \text{Fe(s)} \quad \Delta_f H^\circ = 0 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Termoquímica: Entalpía Estándar de Formación

Relación entre $\Delta_f H^\circ$ y $\Delta_r H^\circ$

- La gran utilidad de las $\Delta_f H^\circ$ reside en que se pueden utilizar para calcular $\Delta_r H^\circ$ de cualquier reacción, ya que, como quedará claro más adelante, existe la relación:

$$\Delta_r H^\circ = \sum_{\text{Productos}} v \Delta_f H^\circ - \sum_{\text{Reactantes}} v \Delta_f H^\circ$$

$$\Delta_r H^\circ = \text{Entalpía Estándar de Reacción} \rightarrow \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_f H^\circ = \text{Entalpía Estándar de Formación} \rightarrow \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$v = \text{Coeficiente estequiométrico} \rightarrow \text{sin unidad}$$

Tema 3. Conservación de la Energía.

Primer Principio de la Termodinámica

Termoquímica: Entalpía Estándar de Formación

Relación entre $\Delta_f H^\circ$ y $\Delta_r H^\circ$: Ejemplo

- Supongamos que desconocemos la entalpía estándar de reacción de la reacción siguiente, a 298 K, y nos interesa saber si esta reacción es exotérmica o endotérmica.

$$2 \cdot \underset{\text{perclasa}}{\text{MgO}} + \underset{\text{cuarzo}}{\text{SiO}_2} \rightarrow \underset{\text{forsterita (Olivino)}}{\text{Mg}_2\text{SiO}_4} \quad \Delta_r H_{298}^\circ = ???$$

- No obstante, disponemos de una base de datos termodinámicos en las que se han compilado entalpías de formación de minerales (miembros puros), y podemos obtener los datos siguientes:

Mg_2SiO_4 forsterita (Olivino)	$\Delta_f H_{298}^\circ = -2176 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
SiO_2 cuarzo (s)	$\Delta_f H_{298}^\circ = -911 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
MgO perclasa	$\Delta_f H_{298}^\circ = -602 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

¿Podemos utilizar estos datos de $\Delta_f H^\circ$ para calcular la entalpía de la reacción?

Termoquímica: Entalpía Estándar de Formación

Relación entre $\Delta_f H^\circ$ y $\Delta_r H^\circ$: Solución – Mediante la Ley de Hess

$$2 \cdot \underset{\text{perclasa}}{\text{MgO}} + \underset{\text{cuarzo}}{\text{SiO}_2} \rightarrow \underset{\text{forsterita (Olivino)}}{\text{Mg}_2\text{SiO}_4} \quad \Delta_r H_{298}^\circ = ???$$

$2 \cdot (\text{Mg} + 1/2 \text{O}_2(g)) \rightarrow 2 \text{MgO}$	$\Delta_f H^\circ = 2 \times (-602) = -1204 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
$\text{Si} + \text{O}_2(g) \rightarrow \text{SiO}_2$	$\Delta_f H^\circ = -911 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
$2 \text{Mg} + \text{Si} + 2\text{O}_2(g) \rightarrow \text{Mg}_2\text{SiO}_4$	$\Delta_f H^\circ = -2176 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

~~$$2 \text{MgO} \rightarrow 2 \text{Mg(s)} + \text{O}_2(g) \quad \Delta_f H^\circ = +1204 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$~~
~~$$\text{SiO}_2 \rightarrow \text{Si} + \text{O}_2(g) \quad \Delta_f H^\circ = +911 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$~~
~~$$2 \text{Mg(s)} + \text{Si} + 2\text{O}_2(g) \rightarrow \text{Mg}_2\text{SiO}_4 \quad \Delta_f H^\circ = -2176 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$~~

$$2 \text{MgO} + \text{SiO}_2 \rightarrow \text{Mg}_2\text{SiO}_4 \quad \Delta_f H^\circ = -61 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Termoquímica: Entalpía Estándar de Formación

Relación entre $\Delta_r H^\circ$ y $\Delta_f H^\circ$

El cálculo de la entalpía de reacción es posible gracias a que la Entalpía es una **FUNCIÓN DE ESTADO**

ELEMENTOS en su estado de estándar (nivel de referencia)

REACTANTES ($\text{SiO}_2 + \text{MgO}$) - Reactantes (Estado Inicial)

PRODUCTO (Mg_2SiO_4) - Forsterita - Productos (Estado final)

Termoquímica: Entalpía Estándar de Formación

Relación entre $\Delta_r H^\circ$ y $\Delta_f H^\circ$: Analogía con los incrementos de altitud

Nivel de mar ($h = 0 \text{ m}$)

Altura ($-h$)

Granada

Mulhacén

$\Delta h^\circ (\text{Granada} \rightarrow \text{Mulhacén}) = 3200 - 600 = 2600 \text{ m}$

Termoquímica: Entalpía Estándar de Reacción – Dependencia de la temperatura

Dependencia de $\Delta_r H^\circ$ de la Temperatura

$$2 \cdot \underset{\text{perclasa}}{\text{MgO}} + \underset{\text{cuarzo}}{\text{SiO}_2} \rightarrow \underset{\text{forsterita (Olivino)}}{\text{Mg}_2\text{SiO}_4} \quad \Delta_r H_{298}^\circ = -61 \text{ kJ}$$

- Muy Bonito...estoy impresionado, pero no le veo la aplicación. En realidad, no me interesa saber la entalpía de reacción a 25 °C, sino a una mayor temperatura relevante para procesos geológicos. Por ejemplo, a condiciones de metamorfismo de contacto (> 500 °C).
- Puesto que muchas bases de datos termodinámicos compilan datos de entalpías de formación a 298 K, puede parecer que su aplicación es limitada para procesos geológicos.

¿Qué hago para calcular $\Delta_r H^\circ$ a cualquier otra temperatura que me interese?

SOLUCIÓN
La Ley de Kirchoff

Termoquímica: Entalpía Estándar de Reacción – Dependencia de la temperatura

Dependencia de $\Delta_r H^\circ$ la Temperatura: Ley de Kirchoff

- Como vimos la entalpía puede extrapolarse a cualquier temperatura a través de la Capacidad calorífica a presión constante:

$$H_{T_2} = H_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} C_p dT$$

$$H_{T_2} = H_{298} + \int_{298}^{T_2} C_p dT$$

$$\Delta_r H_{T_2}^\circ = \Delta_r H_{T_1}^\circ + \int_{T_1}^{T_2} \Delta_r C_p^\circ dT$$

LEY DE KIRCHOFF

dónde $\Delta_r C_p^\circ = \sum_{\text{Products}} vC_{p,m}^\circ - \sum_{\text{Reactants}} vC_{p,m}^\circ$

$\Delta_r H^\circ(T) =$ Entalpía Estándar de Reacción a la T especificada.
 $C_{p,m}^\circ =$ Capacidad Calorífica molar a Presión constante a la T especificada.

