



Termodinámica de Procesos Minerales

TEMA 3





Conservación de la Energía

Primer Principio de la Termodinámica

Termodinámica de Procesos Minerales

TEMA 3 – 1ª Parte




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

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

Termodinámica de Procesos Minerales

TEMA 3 – 1ª Parte



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

Tema 3 – Primer Principio de la Termodinámica: Objetivos Docentes

Objetivos Docentes – 1ª 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 – Primer Principio de la Termodinámica: Energía, Trabajo y Calor

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) :

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

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

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 caso $E_p + E_k = \text{Constante}$)

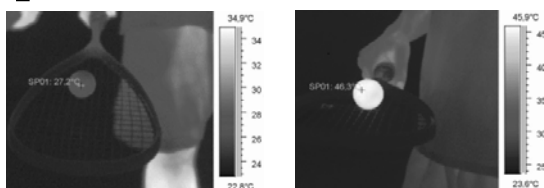


La mecánica Newtoniana preveía que para un sistema conservativo la energía total, suma de la energía potencial y cinética, permanecía constante.

¿Son principios generales?

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

Falta de generalidad del principio mecánico de conservación de la energía

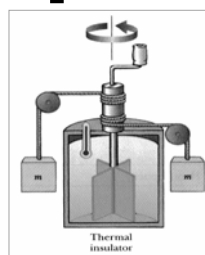


Temperatura de una bola de tenis antes y después de golpearla con la raqueta

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.

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

El experimento de Joule



- Joule demostró la equivalencia entre trabajo mecánico y calor.

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

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

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

Experimento de Joule: Equivalencia entre Calor y Trabajo



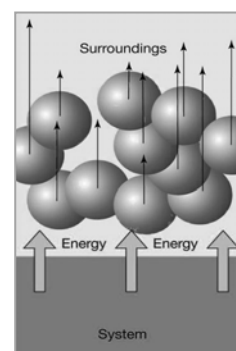
- Joule demostró como el Trabajo y el Calor pueden transformarse mutuamente.
- Después de haber variado la Energía de un sistema, el sistema NO RECUERDA si este cambio de energía se debe al trabajo o al calor intercambiado con el ambiente.
- Calor y Trabajo son dos formas de energía.

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

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.

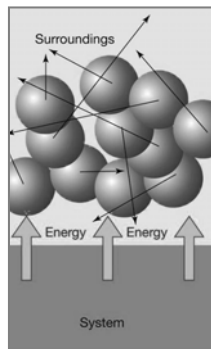


Tema 3 – Primer Principio de la Termodinámica: Relación entre Trabajo y Calor

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 – 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)

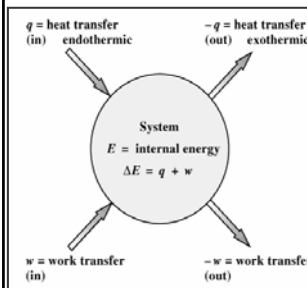
Realizando trabajo (ingreso en efectivo)

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

En la tabla $E = \text{Energía Interna} = U$

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?

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

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

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

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?

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

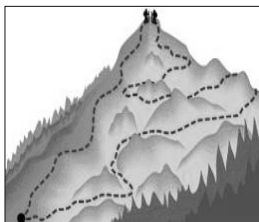
$$\Delta U = q + w = 0 - 3 \cdot \text{kJ} = -3 \cdot \text{kJ}$$

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 trasnfiere al ambiente.

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

La Energía Interna es una Función de Estado

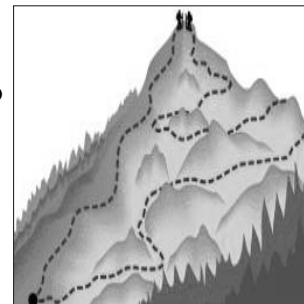
- Una función de estado es una propiedad del sistema que depende solamente del estado en consideración, y no de la naturaleza del proceso (trayectoria) por el cual el sistema ha alcanzado el estado actual.
- Un símil de una función de estado es la ALTURA.
- La altura entre dos puntos es independiente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



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

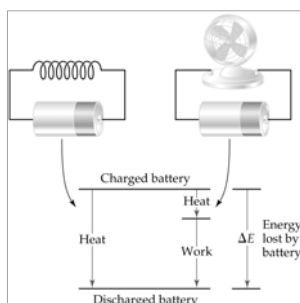
Trabajo: Función de trayectoria

- 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

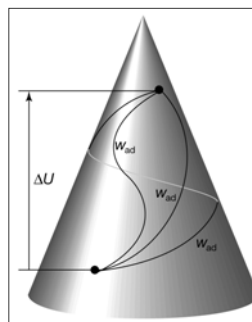
- Calor y Trabajo son formas equivalentes de energía.
- Existe una Función de Estado (U) que representa la energía interna del sistema.
- Si el sistema es AISLADO: $q = w = 0$; por tanto, $\Delta U = 0$: La energía se CONSERVA.
- COROLARIO 1: La energía del Universo es Constante.
- COROLARIO 2: No se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



- 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 cómo se realice el trabajo."

$$\Delta U = w_{\text{adiabático}}$$

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

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

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

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

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

$w_{\text{exp}} = - \int_{V_i}^{V_f} p_{\text{ext}} dV$

Expande $\rightarrow (dx)$

Primera Principio : Trabajo de Expansión: Proceso Reversible

Trabajo de Expansión: Procesos Particulares I

$w_{\text{exp}} = - \int_{V_i}^{V_f} p_{\text{ext}} dV$

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	$-p_{\text{ext}} \int_{V_i}^{V_f} dV = -p_{\text{ext}} \Delta V$

Primera Principio : Trabajo de Expansión: Proceso Reversible

Trabajo de Expansión: Procesos Reversibles

¿ Qué es un Proceso Reversible ?

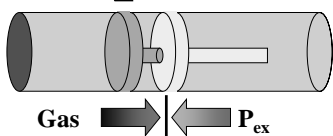
- Def: Un proceso reversible es un proceso que puede ser invertido con un cambio infinitesimal de una variable.
- Durante el proceso, el sistema está en todo instante en equilibrio mecánico y térmico con el ambiente. (Magnitud Sistema = Magnitud Ambiente).
- Es una idealización. NO EXISTE en la realidad.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



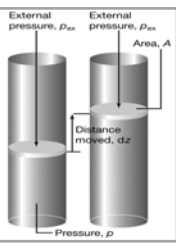
Gas \rightarrow \leftarrow P_{ex}

Durante un proceso es la presión EXTERNA (P_{ex} = la ejerce el ambiente) es 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:

$$w_{exp} = - \int_{V_i}^{V_f} p_{ext} dV = - \int_{V_i}^{V_f} p dV$$

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

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 ($T = cte$)?

Para procesos REVERSIBLES:

$$w_{exp} = - \int_{V_i}^{V_f} p \cdot dV$$

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

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

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, consideramos un sistema a VOLUMEN CONSTANTE ($dV=0$).

Recordamos que: Por tanto: (q_v = calor a V constante)

$$w_{exp} = - \int_{V_i}^{V_f} p_{ext} dV = 0$$

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

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

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.

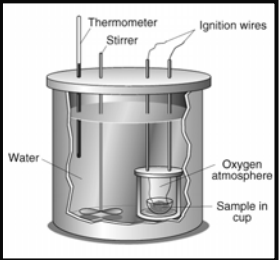
Tema 3 – Primer Principio : Relación de U con el Calor

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 CALORIMETRO DE BOMBA.

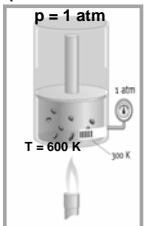


■ CALORIMETRO DE BOMBA

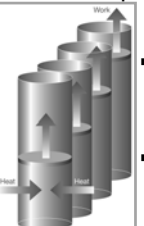
Tema 3 – Primer Principio : Relación de U con el Calor

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?



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



$$\Delta U = q + w$$

- 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)

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

La Entalpía (H) : Definición

- La Entalpía (H) se define como:

$$H = U + pV$$

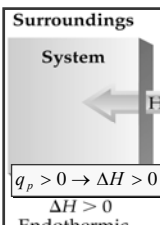
- $U = \text{Energía interna.}$
- $p = \text{Presión.}$
- $V = \text{Volumen.}$

- 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).

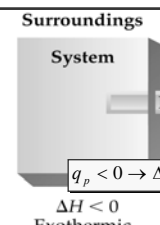
$$\Delta H = q_p \quad q_p = \text{calor suministrado a presión constante}$$

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

La Entalpía (H) : Utilidad $\Delta H = q_p$



$q_p > 0 \rightarrow \Delta H > 0$
 $\Delta H > 0$
Endothermic



$q_p < 0 \rightarrow \Delta H < 0$
 $\Delta H < 0$
Exothermic

- 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 CALORIMETROS (a presión constante).
- Los más usuales son los que se basan en el principio de la CALORIMETRÍA DIFERENCIAL (pg. 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 trigonal) 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 gcm⁻³ y la del aragonito 2.93 gcm⁻³. $\rho = M / V_m$

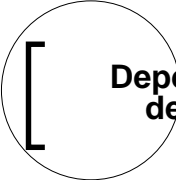
$$\Delta H = H_a - H_c = [U_a + pV_a] - [U_c + pV_c]$$

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

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

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

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



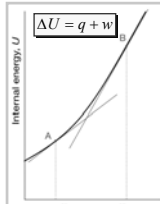
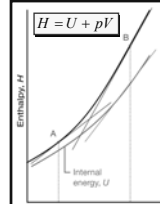
Dependencia de U y H de la temperatura

Capacidades Caloríficas

Tema 3: Dependencia de U y H de la temperatura

Energía Interna (U) y Entalpía (H) Dependencia de la temperatura I

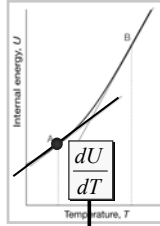
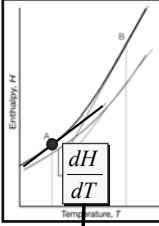
■ En muchos procesos geológicos es interesante conocer la dependencia de la temperatura de U y H. Por ejemplo, nos interesa saber la variación de H de una determinada reacción a diferentes profundidades y, por tanto, cómo varía con el aumento de temperatura.

■ 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

CAPACIDADES CALORÍFICAS

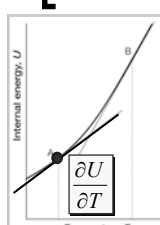
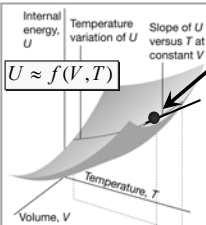
■ La dependencia de la temperatura de U y H se puede caracterizar mediante la derivada de estas funciones de estado en función de la temperatura.

■ 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)

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V=cte}$$

$$C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$$

CAPACIDAD CALORÍFICA A VOLUMEN CONSTANTE

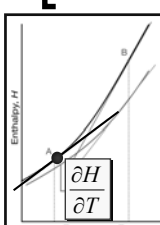
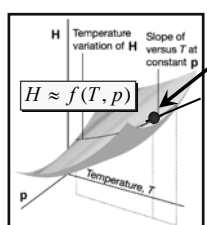
■ Matemáticamente, la capacidad calorífica es una DERIVADA PARCIAL, ya que la Energía Interna (U) es una función de la Temperatura, pero también del Volumen.

■ 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 ($v = cte$) 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)

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{p=cte}$$

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p$$

CAPACIDAD CALORÍFICA A PRESIÓN CONSTANTE

■ 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 ($p = cte$) 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	Presión constante	
EXTENSIVAS	$C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$	$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p$	$J \cdot K^{-1}$
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	Presión Constante
CASO DE CAPACIDADES INDEPENDIENTES TEMPERATURA	$C_v = \frac{dU}{dT}$ $dU = C_v dT$ $\Delta U = \int_{T_1}^{T_2} C_v dT = C_v \Delta T$	$C_p = \frac{dH}{dT}$ $dH = C_p dT$ $\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT = C_p \Delta T$

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 = 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:

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

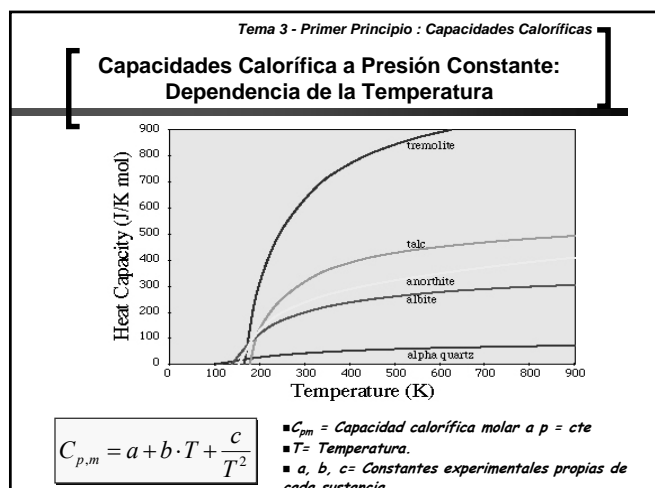
Para variaciones importantes de T debemos considerar que C_p es dependiente de la temperatura:

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

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 = 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

- Expresar la temperatura en grados Kelvin:
 $T_1 = 273 + 25 = 298 \cdot K$ $T_2 = 273 + 300 = 573 \cdot K$
- Utilizamos la función de la Capacidad a Presión constante y sustituimos en la ecuación:

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

$\int dT = T$

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

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

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

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

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:

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

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

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

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 – 2ª Parte



Termoquímica (o Calorimetría)

Estudio del calor liberado o requerido por una 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:

$H_2O(l) \longrightarrow H_2O(g)$
 $\Delta_{vap}H^\circ (373 K) = +44 kJ mol^{-1}$

Seguiremos la siguiente notación:

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

$\Delta_{tipo} H^\circ$

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

Termodinámica: Variación de Entalpía Estándar en Transiciones de Fase

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

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

Termodinámica: 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, $\Delta_{\text{trs}} H^\circ / (\text{kJ mol}^{-1})$

	T_{tr}/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
He	3.5	0.021	4.22	0.084

* More values are given in the Data section.

Termodinámica: Variación de Entalpía Estándar en Transiciones de Fase

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

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

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

Termodinámica: Variación de Entalpía Estándar

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

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

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

Termodinámica: Variación de Entalpía Estándar en Transiciones de Fase

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

Sublimación $\Delta_{\text{sub}} H^\circ$ Gas Sublimación $-\Delta_{\text{sub}} H^\circ$

Vaporización $\Delta_{\text{vap}} H^\circ$ Condensación o Sublimación $-\Delta_{\text{vap}} H^\circ$

Fusión $\Delta_{\text{fus}} H^\circ$ Solidificación o Cristalización $-\Delta_{\text{fus}} H^\circ$

Sólido

Termodinámica

Variación de Entalpía de Cambios Químicos

Ecuación Termoquímica de una Reacción Química

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 ($\Delta_r H^\circ$):

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

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

Por ejemplo:

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

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

PRODUCTOS 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 :

$$\text{CaCO}_3 + \text{SiO}_2 \rightarrow \text{CaSiO}_3 + \text{CO}_2$$

(calcita) (cuarzo) (wollastonita) (f)

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

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

Termoquímica: Variación de Entalpía Estándar de una Reacción Química

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

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

productos reactantes

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

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

Por tanto, la ecuación termoquímica es:

$$\text{CaCO}_3 + \text{SiO}_2 \rightarrow \text{CaSiO}_3 + \text{CO}_2 \quad \Delta H_{900}^o = 81 \cdot \text{kJ}$$

(calcita) (cuarzo) (wollastonita) (f)

¿Es una reacción Endotérmica o Exotérmica?

Termoquímica: Variación de Entalpía Estándar de una Reacción Química

**Variación de Entalpía de una Reacción:
Ejemplo**

$$\text{CaCO}_3 + \text{SiO}_2 \rightarrow \text{CaSiO}_3 + \text{CO}_2 \quad \Delta H_{900}^o = 81 \cdot \text{kJ}$$

(calcita) (cuarzo) (wollastonita) (f)

Endotérmica a 900 K y 1 bar de presión

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

$$\text{CaSiO}_3 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{SiO}_2 + \text{CaCO}_3$$

(wollastonita) (f) (cuarzo) (calcita)

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

Termoquímica

Ley de Hess

Termodinámica: Ley de Hess

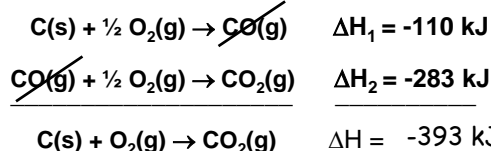
Ley de Hess - Enunciado

- 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.

Termodinámica: Ley de Hess

Ley de Hess - Aplicación

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

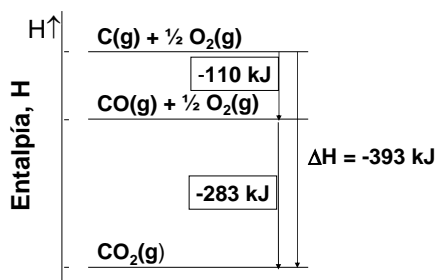


Ley de Hess: la reacción puede subdividirse en una serie de reacciones intermedias, ΔH de la reacción final es la suma de ΔH de cada reacción intermedia.

Termodinámica: Ley de Hess

Ley de Hess – Fundamento

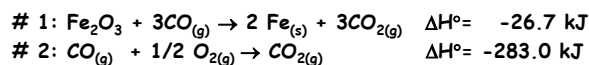
La Ley de Hess se fundamenta en el hecho de que la Entalpía es una Función de Estado.



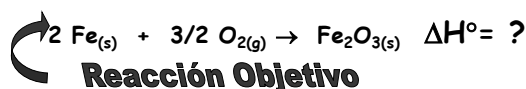
Termodinámica: Ley de Hess

Ley de Hess en acción

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



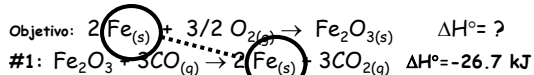
calcular ΔH° de la siguiente reacción:



Termodinámica: Ley de Hess

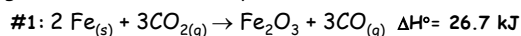
Ley de Hess en acción: Paso 1

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



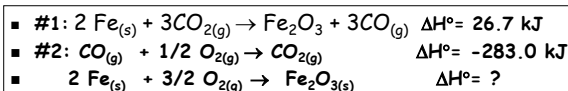
Observamos que el Fe(s) aparece como reactante en la reacción objetivo, y como producto en la reacción #1

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



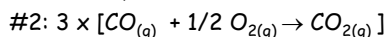
Termodinámica: Ley de Hess

Ley de Hess en acción: Paso 2



- Observamos que debemos tener $\frac{3}{2} \text{O}_2$ a la izquierda, y debemos cancelar 3 CO y 3 CO_2 cuando sumemos las reacciones.

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



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



Termodinámica: 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)

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

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

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

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

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

Termodinámica: Ley de Hess

Ley de Hess: ¿Para qué es útil?

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

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

- 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:

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

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

Termodinámica: Ley de Hess

Ley de Hess: ¿Para qué?

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

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

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

SOLUCIÓN

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

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

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

[

Termodinámica

Entalpía Estándar de Formación

$$\Delta_f H^\circ$$

]

Termodinámica: Estado Estándar de Formación

Entalpía Estándar de Formación : Definición

- La Entalpía Estándar de Formación $\Delta_f H^\circ$ (kJ mol⁻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:

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

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

Termodinámica: Entalpía Estándar de Formación

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

- 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:

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

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

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

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

Termodinámica: 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.

$$2 \cdot \text{MgO} + \text{SiO}_2 \rightarrow \text{Mg}_2\text{SiO}_4 \quad \Delta_r H_{298}^\circ = ???$$

periclasa cuarzo forsterita (Olivino)

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 <small>forsterita (Olivino)</small>	$\Delta_f H_{298}^\circ = -2176 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
SiO_2 <small>Cuarzo (α)</small>	$\Delta_f H_{298}^\circ = -911 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
MgO <small>Periclasa</small>	$\Delta_f H_{298}^\circ = -602 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

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

Termodinámica: Entalpía Estándar de Formación

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

$$2 \cdot \text{MgO} + \text{SiO}_2 \rightarrow \text{Mg}_2\text{SiO}_4 \quad \Delta_r H_{298}^\circ = ???$$

periclasa cuarzo forsterita (Olivino)

2x(Mg + 1/2 O₂(g)) → 2MgO $\Delta_f H^\circ = 2 \times (-602) = -1204 \text{ kJmol}^{-1}$
Si + O₂(g) → SiO₂ $\Delta_f H^\circ = -911 \text{ kJmol}^{-1}$
2Mg + Si + 2O₂(g) → Mg₂SiO₄ $\Delta_f H^\circ = -2176 \text{ kJmol}^{-1}$

2MgO → 2Mg(s) + O₂(g) $\Delta_f H^\circ = +1204 \text{ kJmol}^{-1}$
SiO₂ → Si + O₂(g) $\Delta_f H^\circ = +911 \text{ kJmol}^{-1}$
2Mg(s) + Si + 2O₂(g) → Mg₂SiO₄ $\Delta_f H^\circ = -2176 \text{ kJmol}^{-1}$

2MgO + SiO₂ → Mg₂SiO₄ $\Delta_r H^\circ = -61 \text{ kJmol}^{-1}$

Termodinámica: 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

Termodinámica: Entalpía Estándar de Formación

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

Termodinámica: Entalpía Estándar de Reacción – Dependencia de la temperatura

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

$$2 \cdot \text{MgO} + \text{SiO}_2 \rightarrow \text{Mg}_2\text{SiO}_4 \quad \Delta_r H_{298}^\circ = -61 \cdot \text{kJ}$$

periclasa cuarzo forsterita (Olivino)

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

Termodinámica: 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:

Si conocemos la entalpía a condiciones estándares

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

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

LEY DE KIRCHOFF

dónde $\Delta_r C_p^0 = \sum_{\text{Products}} \nu C_{p,m}^0 - \sum_{\text{Reactants}} \nu C_{p,m}^0$

$\Delta_r H^\circ(T)$ = Entalpía Estándar de Reacción a la T especificada.
 $C_{p,m}^0$ = Capacidad Calorífica molar a Presión constante a la T especificada.

Fin

Termodinámica de Procesos Minerales
TEMA 3



Conservación de la Energía
Primer Principio de la Termodinámica

