



# *FISICO-QUIMICA METALURGICA*

*FUNDAMENTOS TERMODINÁMICOS  
Clase 04*

*Prof. Dr. Leandro Voisin A.*

***Termodinámica:*** Estudio que proporciona información de la posible ocurrencia de las reacciones químicas bajo condiciones específicas e identifica las concentraciones de las distintas especies que pueden co-existir en cada fase una vez que el equilibrio es alcanzado.

***Cinética:*** Estudio que proporciona información respecto de la velocidad con que pueden ocurrir las reacciones químicas bajo condiciones específicas hasta alcanzar un estado de equilibrio.

- ✓ ***Cinética química:*** Tiene relación con la velocidad de formación y ruptura de enlaces atómicos y moleculares.
- ✓ ***Transferencia de masa cinética:*** Identifica la velocidad a la cual se mueven varias especies en un sistema bajo ciertas condiciones.

***Sistema Termodinámico:** Porción relativa del universo en donde ocurren cambios químicos bajo condiciones determinadas. El sistema es delimitado por límites reales o imaginarios a través de los cuales puede o no existir transferencia de masa y energía.*

- ✓ ***Sistema Homogéneo:** Contiene solo una fase, tal como un gas, un líquido o una solución sólida.*
- ✓ ***Sistema Heterogéneo:** Contiene más de una fase.*

***Componentes de un sistema:*** Corresponde al número mínimo de sustancias puras que pueden formar un sistema.

***Estado de un sistema:*** Se define fijando los valores de un número apropiado de variables de estado. El estado de un sistema homogéneo queda definido cuando las cuatro variables de estado,  $T^o$ ,  $P^o$ ,  $V^o$  y composición son fijas.

***Composición:*** Puede expresarse de varias maneras, porcentaje en peso, fracción molar ( $N_A$ ), concentración molal ( $m_A$ ) y molaridad ( $C_A$ ).

***Reacciones:** Cambios de estado de un sistema producidos por la alteración de una o más de sus variables.*

- ✓ ***Reversibles:** El sistema permanece virtualmente en equilibrio y los estados intermedios pueden ser alcanzados sin generar cambios permanentes en su alrededor, (ej, el calor contenido,  $\Delta H$ ). --- los cambios pueden ser expresados por diferenciales matemáticamente exactas (sólo dependen del estado inicial y final y no de su trayecto).*
- ✓ ***Irreversible:** El cambio en el sistema es espontáneo y para regresar al estado inicial se requiere de cambios de calor y/o trabajo con su alrededor.*

*Energía Libre, Entalpía y Entropía: A presión constante la fuerza termodinámica direccional de una reacción está definida por la suma de las energías libres de Gibbs, ó energías disponibles,  $G$ , de cada una de las especies participantes.*

$$G = H - TS$$

*donde:*

*$H$  - Entalpía o calor contenido de las especies.*

*$S$  - Entropía o energía no disponible.*

$$H = U + PV$$

*donde:*

*$U$  - Energía interna.*

## Primera Ley de la Termodinámica:

❖ “La energía no se crea ni se destruye solo se transforma”

*Los valores absolutos de la energía interna no pueden ser medidos y por ello se definen estados de referencia (valor numérico arbitrario. Por convención,  $H = 0$  para cada sustancia pura en su forma estable a 25°C (298.16 K).*

$$H_{(T_2-T_1)} = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT$$

donde:

$C_p$  - Capacidad calórica (a  $P^0$  cte.)

$$\Delta C_p = \sum C_{p(\text{ productos })} - \sum C_{p(\text{ reactantes })}$$

***Ecuación de Kirchoff***

*Si uno de los componentes de la reacción conlleva un cambio de fase (ej: s – l, l – g entre la T de ref y la T en consideración), es necesario incorporar (en los productos) o disminuir (en los reactantes) el calor latente de transformación (  $L_t$  ) a la temperatura de transformación,  $T_t$ :*

$$\Delta H_{T_2} = ( H_{T_2} - H_{T_1} ) = \int_{T_1}^{T_t} \Delta C_{p(T_1 \rightarrow T_t)} dT \pm L_t + \int_{T_t}^{T_2} \Delta C_{p(T_t \rightarrow T_2)} dT$$

***Ecuación de Balance de Calor***

$$\Delta H_{T_2} = \int_{T_1}^{T_t} \Delta C_{p(T_1 \rightarrow T_t)} dT \pm L_t + \int_{T_t}^{T_2} \Delta C_{p(T_t \rightarrow T_2)} dT$$

donde se cumple que:

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

$H > 0 \rightarrow$  Reacción endotérmica

(debemos suministrar calor a la reacción para que ocurra)

$H < 0 \rightarrow$  Reacción exotérmica

(puede ocurrir espontáneamente)

**NOTA:** Los cambios de  $H$ , son causados por el sistema intentando minimizar su potencial energético, lo que es opuesto a minimizar su energía cinética,  $S$ . Luego existirán reacciones exotérmicas que no serán necesariamente espontáneas.

Ejemplo 1: Se dispone de 10 Kg de Cu en un horno de inducción de alta frecuencia a 25°C. El calor útil que entra al sistema (calor total que ingresa menos las perdidas térmicas) es  $7.0 \times 10^6$  J. Calcule la temperatura alcanzada por el cobre producto de dicho ingreso de energía.

Ejemplo 1, Solución:

*Paso 1: determinar el calor requerido para fundir la cantidad indicada de cobre.*

$$C_{p(\text{Cu,Solido})} = 22.64 + 6.28 \cdot 10^{-3} T \quad \text{J/Kmol}$$

$$C_{p(\text{Cu,Líquido})} = 31.38 \quad \text{J/Kmol}$$

$$L_f = 13000 \quad \text{J/mol}$$

donde:  $L_f$  - Calor latente ó de fusión del cobre,  
punto de fusión  $1083^{\circ}\text{C}$  ( $1356\text{ K}$ )

El peso atómico del cobre es  $63.57\text{ g/mol}$  y por lo tanto tendremos  $(10000/63.57) = 157.3\text{ mol}$  de Cu, luego la entalpía requerida para calentar esta cantidad de Cu hasta el punto de fusión sera:

$$157.3 \int_{298}^{1356} (22.64 + 6.28 \cdot 10^{-3} T) dT \quad J$$

$$157.3 \left[ 22.64T + 3.14 \cdot 10^{-3} T^2 \right]_{298}^{1356} = 4632000 \quad J$$

y el calor latente,  $L_f$ , para los  $10\text{ Kg}$  de Cu será:

$$(13000 \cdot 157.3) = 2045000 \quad J$$

*Luego el calor disponible para aumentar la temperatura sobre el punto de fusión será:*

*Calor disponible – Calor req. para alcanzar el punto de fusión*

$$[(7 \cdot 10^6) - (4632000 + 2045000)] = 323000 \quad J$$

*El calor requerido para aumentar la temperatura en 1°C de 10 Kg fundidos de Cu es  $(31.38 \cdot 157.3) = 4936 J$ .*

*Finalmente, la temperatura alcanzada será por lo tanto:*

$$[1356 + (323000 / 4936)] = 1421K = 1148^\circ C$$

## Segunda Ley de la Termodinámica:

- ❖ “La entropía,  $S$ , aumenta cuando ocurre un cambio espontáneo en un sistema aislado del medio y resulta ser un máximo en el equilibrio”

**Generalidad:** La entropía del universo es constante en el equilibrio y mayor que cero para un proceso espontáneo.

$$\Delta S_{(Universo)} = \Delta S_{(Alrededor)} - \Delta S_{(Sistema)} \geq 0$$

$S$ , no puede ser convertida en trabajo útil, es decir, es una medida de la energía no disponible. Puede ser medida de manera análoga a la entalpía pero en contraste con ésta existirá un nivel cero de entropía.

## Tercera Ley de la Termodinámica:

- ❖ “La entropía de una sustancia que se encuentra en completo equilibrio interno es 0 en el punto cero absoluto de temperatura (0 K)”.

$$S_T = S_0 + \int_{T_t}^{T_T} \frac{C_{p(T_T \rightarrow T_t)}}{T} dT \pm \frac{L_t}{T_t} + \int_{T_0}^{T_t} \frac{C_{p(T_t \rightarrow T_0)}}{T} dT$$

Considerando:  $G = H - TS$

$$\Delta G = G_{T_2} - G_{T_1} = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT - T \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p}{T} dT$$

$$\Delta G = G_{T_2} - G_{T_1} = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT - T \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p}{T} dT$$

*G*, disminuye cuando la reacción es espontánea y es igual a cero cuando el sistema alcanza el estado de equilibrio,  $\Delta G \leq 0$ .

**G, H y S:** Son propiedades de estado extensivas, por lo tanto sus valores son aditivos y satisfacen la **Ley de Hess**.



El cambio de las propiedades de estado para esta reacción será:

$$X = X_{PbO} - X_{Pb} - \frac{1}{2} X_{O_2}$$

donde *X*, representa *G*, *H* ó *S*.

## Generalidades:

- ✓ *Los reactantes y productos de la reacción podrían ser puros ó bien podrían estar mezclados con otras sustancias.*
- ✓ *Los valores de las propiedades extensivas dependen del estado en el cual existen los participantes y por ello es conveniente verificar un estado de referencia o estado estándar para los componentes.*
- ✓ *Por convención el estado estándar se define como la forma más estable de una sustancia pura que puede existir a cierta  $P^o$  y  $T^o$ .*

### Ejemplo 2:

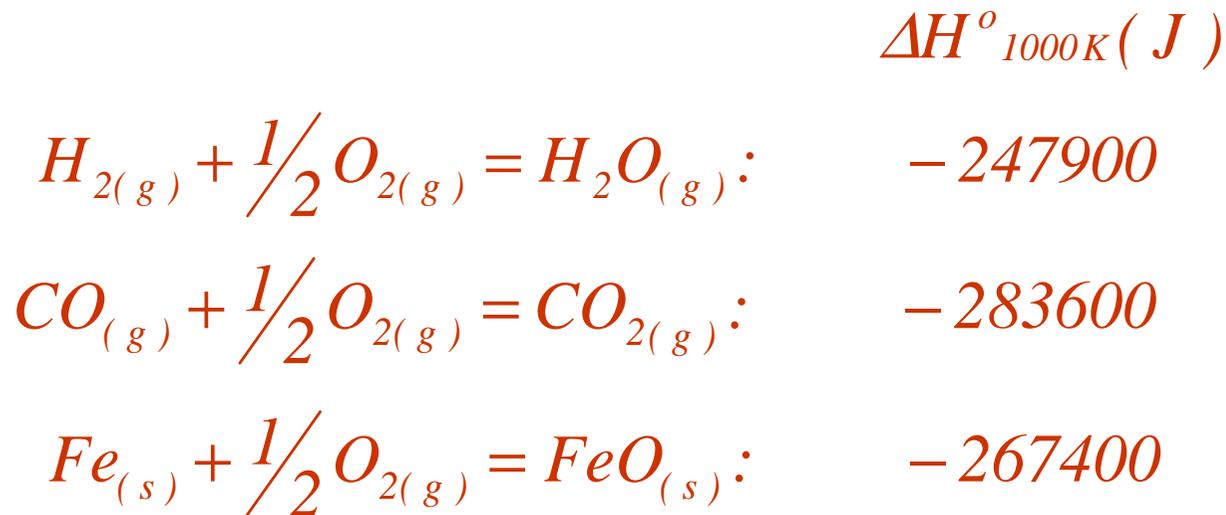
*Un mineral de Hierro es reducido en un alto horno mediante una mezcla gaseosa de CO e H<sub>2</sub>, el calor suministrado por la mezcla es suficiente para alcanzar una temperatura de 737°C en la zona final de reducción en la cual, FeO es reducido a Fe metálico.*

*La reducción del FeO por el CO es exotérmica, sin embargo, aquella por el H<sub>2</sub> es endotérmica.*

*Asumiendo que el mineral ha sido completamente reducido a FeO cuando entra a la zona final de reducción, determinar la razón  $p_{H_2}/p_{CO}$  requerida en la mezcla gaseosa que mantiene la temperatura en dicha zona, ( $p_{H_2} + p_{CO} = 1$ ).*

## Ejemplo 2, Solución:

Consideremos las entalpías de las reacciones involucradas:



Sea  $X$  la presión parcial de  $H_2$ ,  $p_{H_2}$ , en la mezcla de gases de entrada. Si no hay cambio de calor, el balance estará definido por:

$$247900 X + 283600(1 - X) = 267400$$

### Ejemplo 2, Solución:

Sea  $X$  la presión parcial de  $H_2$ ,  $p_{H_2}$ , en la mezcla de gases de entrada. Si no hay cambio de calor, el balance estará definido por:

$$247900 X + 283600(1 - X) = 267400$$

por lo tanto:

$$X = p_{H_2} = 0.454$$

$$(1 - X) = p_{CO} = 0.546$$

y la razón  $p_{H_2}/p_{CO}$  requerida en la mezcla de gases = 0.832



ERROR: syntaxerror  
OFFENDING COMMAND: --nostringval--

STACK:

```
/Title  
( )  
/Subject  
(D:20110318111145-04'00' )  
/ModDate  
( )  
/Keywords  
(PDFCreator Version 0.9.5)  
/Creator  
(D:20110318111145-04'00' )  
/CreationDate  
(Leandro Voisin A.)  
/Author  
-mark-
```