

Primera Ley de la Termodinámica

1. Ley Cero y Escalas de T y p

Si una sustancia 1 cuya función $f(p_1, V_1)$ define una temperatura T_1 , y que está en equilibrio térmico con una sustancia 2, tendremos:

$$f(p_1, V_1) = f(p_2, V_2)$$

Y si la sustancia 1 también está en equilibrio térmico con una tercera sustancia:

$$f(p_1, V_1) = f(p_3, V_3)$$

Entonces, se concluye que:

$$f(p_2, V_2) = f(p_3, V_3)$$

Ley Cero “Si dos cuerpos están en equilibrio térmico con un tercero, entonces los tres cuerpos estarán en equilibrio térmico entre sí”.

Una consecuencia de la “ley cero” permite deducir que si las tres sustancias están en equilibrio térmico, se puede decir que poseen una propiedad en común. A esta propiedad o función se la denomina “temperatura”, que es una propiedad intensiva, puesto que no depende de la cantidad de sustancia considerada. Por ende, la temperatura es la propiedad que se utiliza para determinar si un sistema está en equilibrio térmico con otro(s). De esta forma, es posible determinar una escala de temperatura, y uno de los grandes triunfos de la termodinámica fue la demostración que existe un cero absoluto de temperatura (ver Tercera Ley). No obstante hay que recordar que existen diferentes tipos de escalas de temperatura:

Escala Kelvin de Temperatura

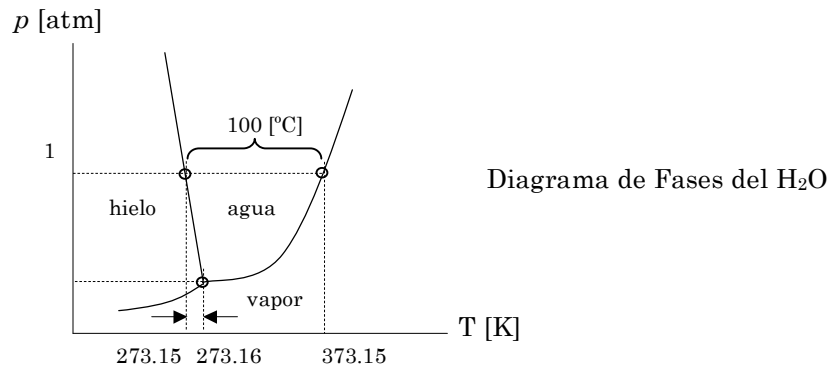
La escala Kelvin tiene el cero absoluto $0[\text{K}]$ y un valor de $273.16[\text{K}]$ para el punto triple del sistema H_2O , en el cual coexisten en equilibrio 3 fases: hielo, agua y vapor de agua. El punto de fusión del hielo (o congelación del agua) es $273.15[\text{K}]$, mientras que la temperatura de ebullición del agua (o condensación del vapor) es de $373.15[\text{K}]$.

Escala Celsius de Temperatura

Esta escala da un valor de 0 [°C] para el punto de fusión de hielo (273.15[K]) y un valor de −273.15 [°C] para el cero absoluto (0 [K]). En la escala Celsius existen 100 grados de diferencia entre los puntos de congelación y ebullición del agua a 1 [atm] de presión. Se puede establecer entonces la siguiente ecuación de conversión entre escalas:

$$T \text{ [K]} = t \text{ [°C]} + 273.15 \quad (1)$$

- Es de vital importancia recordar que todas las relaciones termodinámicas utilizan la temperatura en escala Kelvin, de modo que la condición “estándar” de temperatura es 278.15 [K] (25 [°C]).



Escalas de Presión

La presión se define como fuerza por unidad de superficie ($p = F/s$). La fuerza (F) se expresa en Newton (1 Newton [N] = 1 [kg.m.s⁻²]), y la superficie en metros cuadrados. La unidad SI de presión es el Pascal, definido por:

$$1 \text{ Pascal [Pa]} = 1 \text{ [N.m}^{-2}\text{]}$$

Otras unidades:

$$1 \text{ bar [bar]} = 10^5 \text{ [Pa]}$$

$$1 \text{ atmósfera [atm]} = 1.01325 \text{ [bar]} = 760 \text{ [mmHg]} = 760 \text{ [Torr]}$$

Las unidades de presión más usadas en Ciencias de la Tierra:

$$\text{- el giga Pascal: } 1 \text{ [GPa]} = 10^9 \text{ [Pa]}$$

$$\text{- el kilo bar: } 1 \text{ [kbar]} = 1000 \text{ [bar]} = 0.1 \text{ [GPa]}$$

2. Energía, Trabajo y Calor

El concepto de **energía** implica la capacidad de un cuerpo para producir **trabajo**. Por ejemplo, si levantamos un objeto desde el suelo y lo ponemos sobre una mesa, hemos realizado un trabajo físico y hemos consumido energía al realizarlo. La energía que hemos gastado no se ha perdido, sino que ha sido transferida al objeto, lo que se refleja en una mayor energía potencial de éste respecto de su posición anterior. De esta forma, la energía y el trabajo están íntimamente relacionadas, ya que podemos usar nuestra energía para producir trabajo, y aplicar trabajo para incrementar la energía.

No obstante, la generación de trabajo no es la única manera de cambiar la energía de un sistema y, por otro lado, un cambio de energía de un sistema no siempre se traduce en la producción de trabajo. Podemos además cambiar la energía del objeto en cuestión calentándolo o enfriándolo. De este modo, debemos considerar tanto el trabajo (en todas sus formas) como el **calor**, como dos formas consistentes de producir cambios energéticos. Existen diferentes maneras de producir trabajo en un sistema, pero desde el punto de vista termodinámico vamos a considerar el trabajo sólo como producto de los cambios de presión (p) y volumen (V).

Los conceptos de energía, trabajo y calor son de importancia fundamental en Termodinámica y sus definiciones deben entenderse a cabalidad:

Energía Interna (U)

De un punto de vista microscópico, la energía interna de un sistema corresponde a la energía total del sistema, contenida en los átomos de éste. Puede definirse como un “contenido energético promedio por átomo”, de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$U = 0,5 f k T \quad (2)$$

U es la energía interna o contenido energético promedio por átomo, f son los grados de libertad disponibles para “invertir” energía en un átomo ($f = 6$ para los cristales), k es la Constante de Boltzmann y T la temperatura absoluta. El estado energético macroscópico del sistema estará dado entonces por el número de átomos (moles), la presión y la temperatura. Esta magnitud absoluta es difícil de cuantificar, por lo que se miden los cambios en la energía interna. La energía interna es función de estado, y se mide en Joules [J].

Trabajo (W)

En Termodinámica, **trabajo** se define como “cualquier cantidad que fluye a través de la frontera de un sistema durante un cambio de estado y que puede usarse por completo para elevar un cuerpo del entorno”. Además:

- el trabajo sólo aparece en las fronteras o límites del sistema
- el trabajo sólo aparece durante un cambio de estado
- el trabajo se manifiesta por su efecto sobre el entorno
- la cantidad de trabajo es igual a mgh , con m : masa; g : aceleración de gravedad; h : altura de elevación del objeto (unidad: Joule [J]; $1 [J] = 1 [Nm]$).

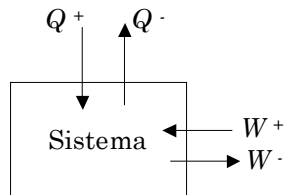
Matemáticamente, el diferencial del trabajo es inexacto (notación dW), dependiente de la trayectoria y su integral a través de un ciclo no es cero. Por ende, el trabajo no es una función de estado sino de trayectoria:

$$W = \int_i^f dW \quad W_{ciclo} = \oint dW \neq 0$$

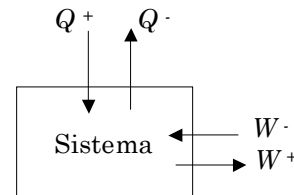
(3)

Convención de signos para el trabajo (W) y el calor (Q):

“Científica”

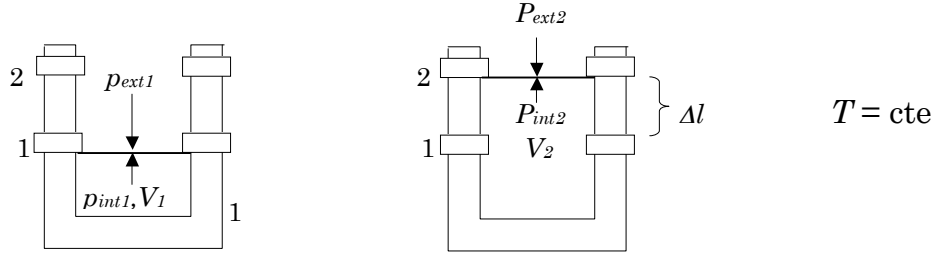


“Ingenieril”



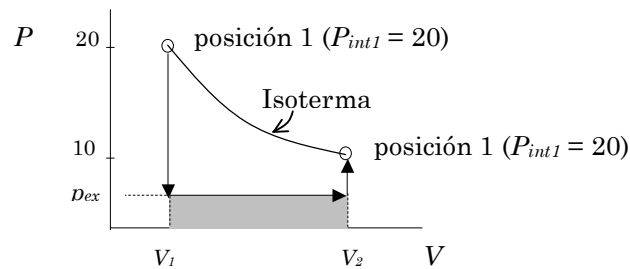
Nosotros usaremos la convención “científica” para el trabajo y el calor, en la que todos los aportes de calor y trabajo desde el ambiente al sistema son positivos, y las pérdidas negativas. La convención “ingenieril” utiliza signo positivo para el trabajo realizado por el sistema, ya que una máquina térmica es positiva si realiza trabajo.

Antes de continuar con la definición de calor, vamos a centrarnos en el trabajo del tipo PV , es decir, presión-volumen. Usaremos un esquema de pistón-cilindro con gas, que permite visualizar cambios de volumen en forma sencilla:



Las dos fuerzas que tienden a mover el pistón están equilibradas en la posición 1 ($P_{ext1} = P_{int1}$). Si soltamos los pestillos del pistón, el pistón se moverá hasta que la presión interna se equilibre con la presión externa, al fijar los pestillos en la posición 2. De esta forma, durante la transición $1 \rightarrow 2$, $P_{int} > P_{ext}$, hasta llegar a la posición 2, donde $P_{int2} = P_{ext2}$.

Si el pistón está bien lubricado, podemos ignorar los efectos de la fricción, por lo que la historia presión-volumen del cambio $1 \rightarrow 2$ se puede visualizar en la siguiente gráfica:



La P_{ext} durante la expansión es constante, ya que está fijada por la masa del pistón. El trabajo producido durante la expansión corresponderá a la fuerza que ejerce el pistón (F) por la distancia:

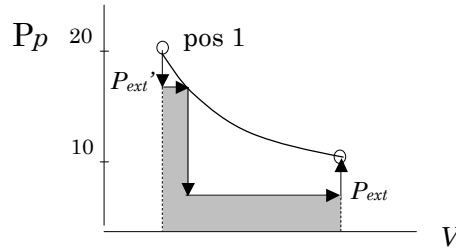
$$W_{exp} = F \Delta l$$

$$W_{exp} = - (P_{ext} A) \Delta l = - P_{ext} \Delta V$$

$$W_{exp} = - P_{ext} \Delta V \quad (4)$$

A es el área del pistón y Δl la distancia que recorre. El trabajo de expansión (4) tiene signo negativo ya que el sistema produce un trabajo sobre el ambiente.

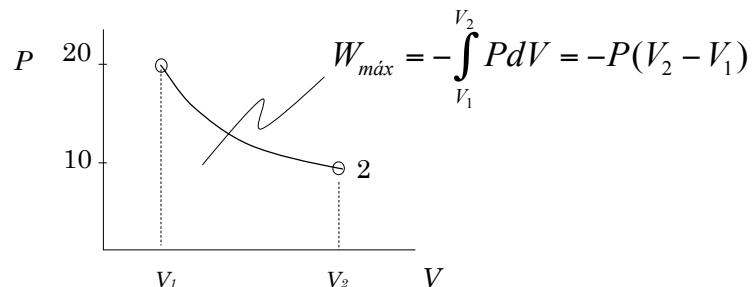
Sin embargo, si añadimos otro peso más sobre el pistón para la siguiente expansión, pudiera ocurrir que tenemos un peso total demasiado grande como para permitir que el pistón alcance la posición 2, quedando en una posición intermedia entre 1 y 2. Si sacamos luego el peso, tendríamos un modelo de expansión como el siguiente:



En este caso, el trabajo total será mayor que en la primera expansión, sumando ambas áreas. Si continuamos realizando el mismo proceso de expansión cada vez en mayor cantidad de etapas (recordar que cada etapa es un estado de equilibrio!), nos estaremos aproximando a un límite de trabajo máximo obtenible con la expansión del gas. De esta forma, el **trabajo máximo** ($W_{m\acute{a}x}$) de expansión se logrará cuando tomemos para cada expansión parcial un ΔV infinitesimalmente pequeño:

$$W_{m\acute{a}x} = - \lim_{\Delta V \rightarrow 0} \sum_{i=1}^n P \Delta V = - \int_{V_1}^{V_2} P dV \quad (5)$$

En este caso no habrá distinción entre P_{ext} y P_{int} puesto que presentarán diferencial infinitesimales, ya que nuestro modelo de expansión máxima está compuesta por una sucesión continua de estado de equilibrio. Debido a estas condiciones, podemos decir que el trabajo máximo de expansión es **trabajo reversible**. Hay que destacar el signo negativo para el $W_{m\acute{a}x}$, ya que es trabajo realizado por el sistema sobre el ambiente:



Considerando que el trabajo máximo se logra en condiciones reversibles (ideales), el trabajo realizado durante **expansiones irreversibles** (o reales) es menor al trabajo máximo reversible. Podemos entonces expresar en forma general el trabajo de expansión como:

$$W \leq - \int_{V_1}^{V_2} P dV \quad (W \leq W_{m\acute{a}x}) \quad (6)$$

El mismo razonamiento realizado anteriormente puede realizarse para obtener la expresión del **trabajo de compresión** (signo +). Llevando al límite infinitesimal cada compresión ($\Delta V \rightarrow 0$), la suma de éstas corresponderá al **trabajo mínimo** ejercido por el ambiente sobre el sistema. Por ende, el trabajo asociado a compresiones reales irreversibles será mayor al trabajo mínimo reversible:

$$W \geq \int_{V_1}^{V_2} P dV \quad (W \geq W_{m\acute{a}x}) \quad (7)$$

Calor (Q)

En Termodinámica se define el calor como una cantidad que fluye a través de la frontera de un sistema durante un cambio de estado, en virtud de una diferencia de temperatura entre el sistema y sus entorno, fluyendo de un punto de mayor temperatura a otro de temperatura menor. Además:

- el calor sólo aparece en la frontera del sistema
- el calor sólo aparece durante un cambio de estado
- el calor se manifiesta por un efecto sobre el entorno
- el calor es igual al número de gramos de agua del entorno que aumentan su temperatura en un grado, partiendo de una temperatura específica bajo una presión específica (unidades: Joules [J] o Calorías [cal]; 1 [cal] = 4.184 [J])

Al igual que el trabajo, el calor no es función de estado:

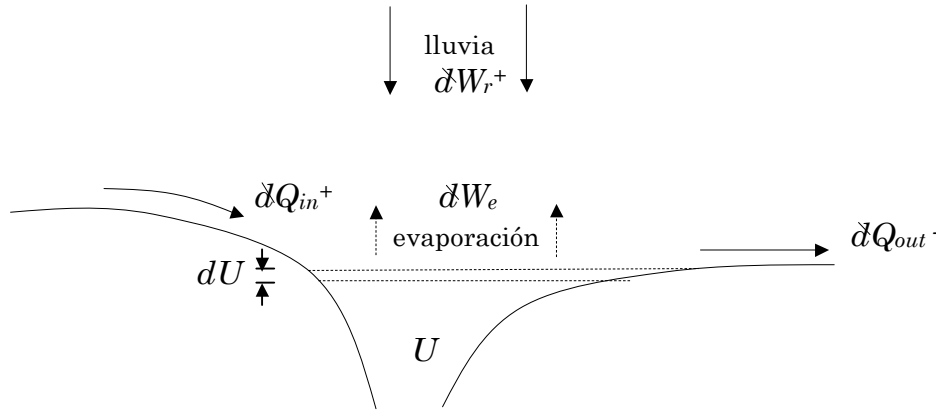
$$Q = \int_i^f dQ \quad Q_{ciclo} = \oint dW \neq 0 \quad (8)$$

Haciendo una equivalencia con la expresión de trabajo (6), el calor asociado a procesos reversibles e irreversibles se puede definir como:

$$Q \leq - \int_{Z_1}^{Z_2} T dZ \quad (9)$$

El calor asociado a procesos reversibles será máximo, mientras que el calor asociado a procesos naturales o irreversibles será menor. El calor se relaciona entonces con la temperatura T y una propiedad Z , que más adelante definiremos como “entropía”.

El Calor y el Trabajo no son entidades separadas, sino que son formas de energía que pueden ser transferidas en diferentes vías. Veamos esto mediante una analogía práctica: consideremos el agua contenida en una laguna muy profunda, de manera que la cantidad de agua sea muy grande, pero finita y medible, que corresponderá a la energía interna U del sistema:



El agua puede ser extraída o añadida al pozo por escorrentía (“calor”) o por precipitación/evaporación (“trabajo”). El balance diferencial de masa (o de “agua”) para el sistema será el siguiente:

$$dU = (dQ_{in} - dQ_{out}) + (dW_r - dW_e) \quad (10)$$

Integrando,

$$\Delta U = (Q_{in} - Q_{out}) + (W_r - W_e) \quad (11)$$

donde ΔU representa el cambio en el nivel del pozo (“cambio energético”). Una vez que el agua ha entrado al pozo, pierde su identidad como agua de escorrentía (“calor”) o agua de lluvia (“trabajo”), ya que el pozo simplemente contendrá agua (“energía”). Mediante este simple modelo, podemos enunciar ahora la Primera Ley.

3. Primera Ley de la Termodinámica

Si U es el contenido energético del sistema, y éste puede ganar o perder energía únicamente por flujo de calor Q o trabajo W , entonces la Primera Ley de la Termodinámica se expresa, en sus formas diferencial e integrada, como:

$$dU = \delta Q + \delta W_r \quad (12)$$

$$\Delta U = Q + W \quad (13)$$

La Primera Ley de la Termodinámica es equivalente a la Ley de Conservación de la Energía: la energía total de todos los procesos siempre se conserva. Como U es función de estado (depende sólo de sus estados inicial y final), la energía interna es cero para un proceso cíclico:

$$\oint dU = 0 \quad (14)$$

Los reservorios geotérmicos proveen un ejemplo natural de transformación que involucra flujo de calor y trabajo. Consideremos un reservorio geotérmico en profundidad de $T \sim 200$ [°C] y $p \sim 100$ [bar]. Si el fluido migra a través de fracturas hasta la superficie, la presión y temperatura decaerán por expansión. El vapor puede ser utilizado en superficie para producir trabajo en una turbina, y así reconvertir la energía mecánica en energía eléctrica, por ejemplo. Durante la producción de energía en la turbina, el calor se pierde irreversiblemente a través de las líneas y tuberías de la planta, por lo que sólo parte de la energía disponible en el reservorio (energía interna) podrá ser utilizada y transformada. El trabajo realizado por el vapor (sistema) sobre la turbina (ambiente) será menor al trabajo máximo reversible.

Si el sistema fuera perfectamente aislado, y además pudiera realizar trabajo, el flujo de calor asociado al proceso sería cero ($\delta Q = 0$), y toda la energía se podría transformar en trabajo, sin pérdida de calor. Este tipo de sistemas se denominan **adiabáticos**, y el trabajo realizado bajo estas condiciones se transforma en una función de estado ($dU = \delta W$).

Superficie libre para
realizar trabajo



Si consideramos la energía interna (U) como una función de la temperatura (T) y el volumen (V), su diferencial total será:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV \quad (15)$$

Combinando con la Primera Ley, se obtiene:

$$dU = dQ + dW = dQ \pm \int p dV = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV \quad (16)$$

Si consideramos un cambio de estado a **volumen constante**, $dV = 0$:

$$dU = dQ_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT \quad (17)$$

La ecuación (16) relaciona el calor transferido desde el entorno (dQ_V) con el aumento de temperatura (dT) del sistema a volumen constante. Tanto dQ_V como dT son fácilmente medibles, y el cociente dQ_V/dT define la **capacidad calorífica a volumen constante** (C_V):

$$C_V \equiv \frac{dQ_V}{dT} = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad (18)$$

Como la energía interna de un sistema es una propiedad extensiva de estado, la capacidad calorífica C_V también lo es. La **capacidad calorífica por mol** (\bar{C}) es una propiedad intensiva tabulada en tablas de datos termodinámicos. Puede definirse en términos sencillos como “cantidad de energía necesaria para elevar 1 grado de temperatura 1 gramo de sustancia”.

Ahora bien, la expresión anterior (17) nos permite expresar el cambio finito en la energía interna (ΔU) integrando la capacidad calorífica con respecto a la temperatura:

$$\Delta U = \int_{T_1}^{T_2} C_V dT \quad (19)$$

Las dos últimas ecuaciones expresan la variación en la energía durante transformaciones a $V = \text{cte}$, y pueden ser aplicadas a cualquier sistema: gases, líquidos, sólidos, mezclas, etc. Obsérvese en la ec.16 que la energía interna y el calor tienen el mismo signo; por ende, si el calor fluye hacia el entorno (-), ΔU también será negativo y la energía del sistema disminuirá.

Por el contrario, si el calor fluye desde el entorno al sistema (+), la energía aumentará. Además, como C_V es siempre positivo, cualquier aumento o descenso de la temperatura se reflejará en un aumento o descenso de la energía, a $V = \text{cte.}$

Aunque la ec.18 es general para cualquier proceso a $V = \text{cte.}$, en la práctica esto presenta ciertos problemas al trabajar sólo con líquidos y sólidos. Debido a la baja compresibilidad de sólidos y líquidos, cualquier aumento de temperatura a volumen constante producirá un fuerte incremento en la presión. Desde un punto de vista experimental, los procesos a $V = \text{cte.}$ son útiles para aquellos sistemas que son, al menos en parte, gaseosos (ej. fumarolas volcánicas).

Ejemplo: calcular el cambio de energía interna (ΔU) y el calor absorbido (Q_V) para la transformación a volumen constante de 1 mol de helio, desde 25 a 35 [°C]. Considere $C_V = 1.5 R$ (con $R = \text{constante de los gases} = 8.314 \text{ [J/Kmol]}$).

$$\Delta U = \int_{T_1}^{T_2} C_V dT = 1.5R \int_{25}^{35} dt = (1.5)(8.314)(20) \approx 250 \text{ [J/Kmol]}$$

$$\Delta U = Q + p \Delta V, \Delta U = Q_V = 250 \text{ [J/Kmol]}$$

Entalpía (H)

Consideremos ahora un proceso llevado a cabo a presión constante. Si solamente existe trabajo del tipo PV , entonces el cambio en la energía interna es:

$$\Delta U = U_2 - U_1 = Q - P(V_2 - V_1) \quad (20)$$

reordenando,

$$(U_2 + PV_2) - (U_1 + PV_1) = Q_p \quad (21)$$

Q_p es función de estado, ya que está determinado por las variables de estado U , P y V . Definimos así una nueva función de estado de gran importancia en Termodinámica, llamada **entalpía** (H):

$$H \equiv U + PV \quad (22)$$

La entalpía del sistema es una propiedad extensiva de estado. Combinando las ecuaciones 21 y 22 podemos expresar el calor transferido (liberado o absorbido) a presión constante como una variación de entalpía o “delta H”, o “**calor de reacción**” (ΔH , en Joules):

$$\Delta H = H_2 - H_1 = Q_p \quad (23)$$

Si el sistema absorbe calor desde el ambiente al sistema ($Q > 0$) se producirá un aumento de la entalpía del sistema ($H_2 > H_1$), por lo que $\Delta H > 0$ (signo +). Si el sistema libera calor hacia el ambiente ($Q < 0$), la entalpía del sistema disminuirá respecto de su estado inicial ($H_2 < H_1$), por lo que $\Delta H < 0$. Podemos definir entonces, de un punto de vista energético, 2 tipos de procesos:

procesos endotérmicos ($\Delta H > 0$): absorben calor.

- Ej. - fusión de los casquetes polares por calentamiento global
 - fusión de rocas corticales profundas
 - fusión de basaltos lunares por impacto meteoríticos
 - deshidratación de micas durante metamorfismo progradante
 - ebullición de fases volátiles en intrusivos

procesos exotérmicos ($\Delta H < 0$): liberan calor.

- Ej. - cristalización de minerales en un magma
 - enfriamiento de una lava en superficie
 - consolidación de intrusivos
 - hidratación de la anhidrita a yeso
 - condensación de gases en cráteres volcánicos

Como H es función de estado, su diferencial dH es exacta. Escogiendo T y P como variables convenientes ($H = f(T, P)$), entonces su diferencial total puede expresarse como:

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T dP \quad (24)$$

Para una transformación a **presión constante**, $dP = 0$:

$$dH = dQ_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P dT \quad (25)$$

La expresión (25) relaciona el calor transferido desde el entorno con el aumento de temperatura del sistema. Podemos definir entonces la **capacidad calorífica a presión constante** (C_p) como el cociente:

$$C_p \equiv \frac{dQ_p}{dT} = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \quad (26)$$

Para un cambio finito de estado a presión constante, la variación en la entalpía se puede calcular a partir de la integral:

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT \quad (27)$$

A modo de resumen, podemos decir que el calor liberado o absorbido por el sistema, Q , es directamente proporcional a la variación en temperatura, ΔT , que éste experimenta (ver ecs. 18 y 26), siendo la capacidad calorífica la constante de proporcionalidad, C :

$$Q \propto \Delta T \quad , \quad Q = C \Delta T$$

La expresión anterior es equivalente a la ley de Fourier de conducción del calor, donde el flujo de calor es proporcional al gradiente de temperatura mediante la conductividad térmica κ :

$$J = -\kappa \nabla T$$

En geología, las diferencias entre C_V y C_P son generalmente pequeñas. Sin embargo, preferiremos la utilización de la capacidad calorífica a presión constante, ya que se deriva de la entalpía, que es una medida del calor del sistema. Para intervalos de temperatura pequeños y sustancias simples, C_P puede considerarse constante para efectos de integración. No obstante, es común su dependencia con la temperatura para minerales. Los valores de C_P se obtienen entonces experimentalmente para diferentes temperaturas y se ajustan a una serie de potencias de la forma:

$$C_p = a + bT + cT^2 + dT^3 \dots \quad (28)$$

Ejemplo Para la plata (Ag), $\overline{C_p} = (23.43 + 0.00628 T)$. Calcular la variación de entalpía si se calientan 3 moles de plata desde 25 [°C] hasta su punto de fusión a 961 [°C], bajo una presión de 1 [atm].

A $p = \text{cte}$, para 1 [mol], con $T_1 = (273.15 + 25)$ y $T_2 = (273.15 + 961)$

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT = \int_{T_1}^{T_2} (23.43 + 0.00628T) dT = 23.43(T_2 - T_1) + \frac{1}{2} 0.00628(T_2^2 - T_1^2)$$

$$\Delta \overline{H} = 26430 \text{ [J/mol]}, \text{ y para 3 moles } \Delta H = 79290 \text{ [J]}$$

Aplicación de la Primera Ley de la Termodinámica a las reacciones químicas: Calor de Reacción

La entalpía (H), al igual que la energía interna (U), no es una cantidad absoluta. En la práctica, no podemos medir la entalpía intrínseca de una sustancia, sino el variación en la entalpía (es decir en la energía) asociada a un determinado cambio (reacción química, transformación física, etc.). Con el propósito de asignar valores de entalpía a las sustancias de interés geológico (minerales, fases volátiles, especies diluidas, etc) , definiremos la **entalpía de formación en condiciones estándar** o “ **ΔH de formación**” o “**calor de formación**”, y se denota ΔH_f° . El “estado estándar” se refiere a la forma más estable de una sustancia, a una temperatura y presión de referencia. Por convención, la presión estándar por lo general es 1 [bar] y la temperatura estándar se considera 298.15 [K] (equivalente a 25 [°C]). Los valores tabulados de ΔH_f° para los distintos minerales y especies en solución pueden ser consultados en cualquier texto o base de datos de Termodinámica Geológica.

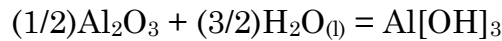
A las entalpías estándar para los distintos elementos de la tabla periódica se les asigna arbitrariamente un valor cero. De esta forma, ha sido posible determinar experimentalmente el “calor o entalpía de formación” de compuestos puros (ej. del cuarzo, anhidrita, pirita, etc.), datos que después pueden ser combinados en reacciones químicas entre compuestos, con el objeto de determinar el calor (energía) involucrado en la reacción, y el signo de éste (absorbido o liberado).

Tomemos como ejemplo la formación de agua líquida ($\text{H}_2\text{O}_{(l)}$), un compuesto puro, a partir de los elementos que lo componen:



Dicha reacción es fuertemente exotérmica, es decir libera calor al ambiente (signo negativo). La entalpía absoluta del agua pura, una medida de su “estado energético”, es menor que la de los reactivos, por lo que la tendencia natural al combinar hidrógeno y oxígeno es formar agua para reducir la “energía” del sistema a un estado mínimo.

Ahora bien, podemos combinar los calores de reacción de las sustancias puras para reacciones más complejas, que involucran la participación de varias sustancias puras. Tomemos como ejemplo la hidratación de corindón ($\text{Al}_2\text{O}_{3(\text{cx})}$) para formar gibbsita ($\text{Al}[\text{OH}]_{3(\text{cx})}$):



Queremos calcular el calor de reacción (o “delta H de reacción”) a partir de los calores de formación en condiciones estándar de los compuestos puros:

$$\Delta \bar{H}_f^\circ (\text{Al}_2\text{O}_3) = -1675.70 \text{ [kJ/mol]}$$

$$\Delta \bar{H}_f^\circ (\text{Al}[\text{OH}]_3) = -1293.13 \text{ [kJ/mol]}$$

$$\Delta H_f^\circ (\text{H}_2\text{O}) = -285.83 \text{ [kJ/mol]}$$

Aplicaremos entonces la **Ley de Hess**, que puede ser expresada matemáticamente como “la diferencia de entalpías de formación entre los productos y los reactivos”:

$$\Delta H_{\text{reacción}} = \sum_i \nu_i \Delta H_{f,i}^\circ \quad (29)$$

donde ν_i son los *coeficientes estequiométricos* de cada especie en la reacción y $\Delta H_{f,i}^\circ$ los calores de formación para cada una de las especies. El signo de los coeficientes estequiométricos es positivo para los productos y negativo para los reactivos. Entonces, para la reacción en cuestión tenemos:

$$\Delta H_r^\circ = 2 \Delta H_f^\circ (\text{Al}[\text{OH}]_3) - 1/2 \Delta H_f^\circ (\text{Al}_2\text{O}_3) - 3/2 \Delta H_f^\circ (\text{H}_2\text{O})$$

$$\Delta H_r^\circ = (-1293.13) - 1/2 (-1675.70) - 3/2 (-285.83) = -26.535 \text{ [kJ/mol]}$$

Entonces, si hidratamos un cristal de corindón, se liberarán 26.53 [kJ] por cada mol de gibbsita formada. La reacción es exotérmica.