

Unidad Temática 5

TERMODINÁMICA



1^{ra} CLASE

TEMARIO

Introducción: Definición y Objetivos – Unidades

Energía Interna

- **1^{er} Principio: Enunciados**
- **La energía como función de estado.**
- **Formulación**
- **Transformaciones**
- **Entalpía**
- **Calor específico**
- **Ecuación de Kirchoff**

La Termodinámica es otro de los aspectos físico-químicos que nos van a permitir justificar la distribución y movilidad de los elementos químicos dentro y entre las esferas de la Tierra.






*Las leyes termodinámicas no se derivan matemáticamente sino
que son expresiones generales de los hechos experimentales*

Introducción

El Universo tal como lo conocemos consiste en **materia**.

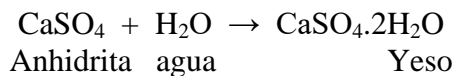
Materia es el material del cual está compuesto cualquier objeto físico

La materia se presenta en **5 estados**:

-  sólido,
-  líquido,
-  gaseoso,
-  plasma,
-  quagma (formado por quarks y gluones).

Estas formas de materia son intercambiables

Además, cuando se tiene 2 porciones separadas de materia de diferente composición química tal como el agua líquida y la anhidrita sólida, puede producirse una **reacción química** cuando se las mezcla:



También puede haber **cambios dentro de un mismo estado de la materia**. Por ejemplo entre los sólidos polimorfos (vistos en la UT 2) Qz_α , Qz_β , tridimita, cristobalita; polimorfos del Al: andalusita, cianita, sillimanita: etc.

Estos cambios dentro de un estado, de un estado a otro o de una composición química a otra son llevados a cabo a través de la realización de un trabajo o por el flujo de calor.

Por lo tanto

“La Termodinámica es la parte de la Fisicoquímica que estudia el intercambio energético, expresado como calor, que se produce en las reacciones químicas o en los procesos físicos”

O

“La Termodinámica es la parte de la Fisicoquímica que se ocupa de los cambios físicos y químicos de la materia producidos por trabajo y/o flujo de calor”.

En Geoquímica utilizamos la Termodinámica como un medio de:

- ✓ Coordinar **datos**
- ✓ Predecir la **dirección** en que se pueden producir las reacciones
- ✓ Establecer **límites de estabilidad** de los procesos químicos que son posibles en las condiciones de Presión y T de ambientes naturales, por ejemplo la posible formación de un mineral.

Asimismo, existen **limitaciones** del razonamiento termodinámico aplicado a la naturaleza, las siguientes son las más importantes:

- ✓ **Falta de información respecto de la velocidad de reacción:** la Termodinámica da una precisa información respecto de qué reacciones son posibles desde el punto de vista energético pero **nada dice sobre la velocidad de una reacción**, de eso se ocupa la Cinética Química.
- ✓ **Requerimiento de equilibrio:** la Termodinámica estudia **casi exclusivamente sistemas cerrados** en donde se ha alcanzado el equilibrio, mientras que la mayoría de los **ambientes geológicos constituyen sistemas parcialmente abiertos** en donde no es común alcanzar el equilibrio en las reacciones químicas (fracturas, fisuras, etc.).
- ✓ **Escasez de datos: especialmente de silicatos complejos y de soluciones a altas temperaturas.** Generalmente los datos termodinámicos se obtienen de materiales de composición simple.

Definiciones

Para poder interpretar la Termodinámica debemos primero definir algunos conceptos, a saber:



Sistema: es el *material de interés*.

No es un concepto que tenga que ver con una dimensión dada. Un sistema puede ser un simple grupo de átomos, o un mineral o rocas que están bajo consideración. Se puede fijar la posición exacta de un sistema. Por ejemplo: podría ser conveniente elegir como sistema a un afloramiento o a una muestra de mano o a un corte delgado de un mineral.

En general **el sistema se elige de modo tal que los minerales, los fundidos o los fluidos que se estudian estén en equilibrio**. Puede haber **cambios que tengan lugar dentro de un sistema que podrían o no involucrar interacción con el entorno**.

Así:

*un **sistema aislado** es aquel en que **no existe intercambio de energía o materia** con sus alrededores.

*un **sistema cerrado** puede intercambiar energía pero no materia con su entorno, por ejemplo esto sucede en el metamorfismo isoquímico (el quimismo del material involucrado no cambia).

*Un **sistema abierto** puede intercambiar tanto energía como materia o ambos con sus inmediaciones, por ejemplo, el metamorfismo aloquímico (cambia el quimismo del material involucrado).

✚ **Universo:** está constituido por *el Sistema y sus Inmediaciones*.

✚ **Inmediaciones:** es *lo que rodea al sistema*.
También se lo denomina *Entorno* o *Alrededores*

Un sistema puede ser **descrito por un determinado número de propiedades físicas**: Presión, Temperatura, Volumen, estado cristalino o amorfo, etc.

Cuando existe **un cambio en una o varias de estas propiedades** se dice que existe un **cambio de estado**, que *no necesariamente es un cambio de estado de la materia*. Por ej.: un sólido se calienta y se expande pero igualmente se mantiene al estado sólido, como sucede cuando se quiere abrir un frasco y se lo calienta para ello: la tapa metálica dilata más que el vidrio, ambos se expanden de distinta manera pero ambos continúan al estado sólido. Otro caso sería el de los cambios de formas cristalinas que sufren los polimorfos a determinadas T y/o P.

Una ecuación que relaciona ciertas propiedades físicas que caracterizan al sistema se denomina **ecuación de estado**.

Por ej.: las propiedades de un gas pueden ser relacionadas por la ecuación $P.V = n.R.T$

✚ **Energía:** es la *capacidad de realizar trabajo*

Se tienen diferentes **tipos** de energía, algunas de ellas son:


- ✓ **Energía cinética:** es la energía **de movimiento**.
- ✓ **Energía potencial:** o **de posición**. Es la energía **debida a la posición** de un sistema en el **campo gravitatorio de la Tierra**, o en virtud de una **deformación elástica**, o de **una carga eléctrica y su campo eléctrico**, o a cualquier **fuerza de atracción o repulsión**.
- ✓ **Energía eléctrica:** por *transferencia de electrones*.
- ✓ **Energía calórica:** por *flujo de calor*.
- ✓ **Energía lumínica:** por *acción de la radiación*.

- ✓ La Termodinámica se ocupa de la **Energía Interna** ($E = U$) de un cuerpo o un sistema. Es la **energía total debida a la energía cinética y potencial de sus componentes** (átomos, moléculas y partículas subatómicas). Esta incluye la **energía traslacional, rotacional y vibracional y la energía potencial debido a fuerzas de atracción y repulsión de partículas**. **NO**

incluye la energía cinética del movimiento del cuerpo a través del espacio pero incluye la energía superficial.

Todas las formas de energía son intercambiables

La energía puede cambiar de una forma a otra, por ejemplo energía química a energía calórica; energía potencial a energía cinética; energía calórica a energía mecánica, etc., pero el total de energía debe permanecer constante, o sea, no se puede crear ni destruir energía.

 **Trabajo: es un medio por el cual se puede intercambiar energía hacia o desde sistemas mecánicos**

Unidades

Algunas de las unidades utilizadas en Termodinámica son las siguientes. Otras aparecerán más adelante.

UNIDAD	NOMBRE	FÓRMULA	DEFINICIÓN	EXPRESIÓN
Fuerza	Newton	$f = m \times a$	es la fuerza que producirá una aceleración de una masa de 1 kg en 1 metro por segundo al cuadrado	$[N] = [kg \times m/s^2]$
Presión	Pascal	$P = f/A$	la presión resultante de aplicar una fuerza de 1 Newton sobre una superficie de 1 metro cuadrado	$[P] = [N/m^2] = kg/s^2m$
Trabajo	Joule	$w = f \times d$	es el trabajo realizado cuando una fuerza de 1 Newton se desplaza 1 metro en la dirección de la fuerza	$[J] = [N \times m] = kg \times m^2/s^2$
Temperatura	Kelvin	K	es la fracción 1/273,16 de la temperatura del punto triple del agua.	

En las **ecuaciones termodinámicas se incluye el estado de la materia de productos y reactivos**: sólido, líquido, gaseoso; **estado cristalino** (si las especies al estado sólido pueden cristalizar en más de un sistema cristalino), o **amorfo**, esto también debe especificarse, pues los contenidos energéticos serán diferentes, por ej: $S_{\text{rómico}} - S_{\text{monoclínico}}$; SiO_2 como ópalo, tridimita, cristobalita, etc. También debe **especificarse la temperatura a la cual se realiza la reacción**. Las tablas de valores termodinámicos en general se dan para $T = 298K$ ó $25^\circ C$.

La Termodinámica consta de **tres principios**, de los cuales, en los trabajos prácticos, solo se verán los dos primeros.

Primer Principio de la Termodinámica

Es el *Principio de la conservación de la energía*, que expresa que si bien **la energía se puede convertir de una forma en otra no puede ser creada ni destruida**, o, de otro modo, *siempre que se produce una cantidad de una forma de energía debe desaparecer una cantidad exactamente equivalente de otras formas de energía*.

Enunciado:

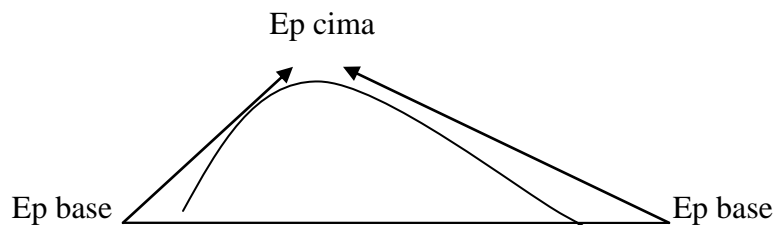
*“En todo sistema cerrado y sus inmediaciones la cantidad de energía permanece constante”
o sea, en el Universo*

O

“La energía total de un sistema y sus inmediaciones (o sea, del Universo) debe permanecer constante durante un proceso, aunque puede cambiar de una forma a otra”

Características de los parámetros termodinámicos: los parámetros termodinámicos son *funciones de estado y propiedades extensivas*

➤ Los parámetros termodinámicos son funciones de estado del sistema o sea que **dependen solamente del estado inicial y final del mismo y son independientes de como se hayan alcanzado tales estados**, lo que permite manejar las **ecuaciones termoquímicas como si fueran ecuaciones algebraicas**.

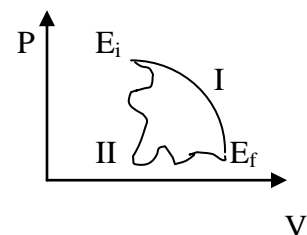


Se puede subir la montaña por diferentes caminos pero la diferencia de E_p entre la cima y la base va a ser siempre la misma.

Energía interna

E_i = energía interna del sistema en el estado inicial.

E_f = energía interna del sistema en el estado final.



La variación de energía interna entre ambos estados estará dada por:

$$\Delta E = E_f - E_i$$

independientemente del cambio seguido al pasar del estado inicial al final.

La Energía Interna de un sistema o sustancia depende solamente de su estado: T, P, V, forma cristalina, etc.

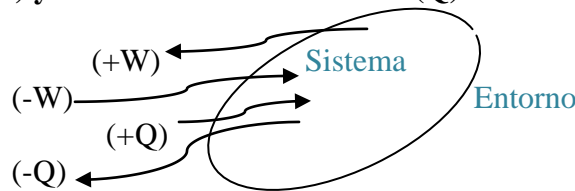
El cambio de energía de un proceso cíclico es cero ya que la Energía Interna es una función de estado. Esto puede ser expresado así:

$$\oint dE = 0$$

P, V, T y los parámetros termodinámicos son funciones de estado

➤ Los parámetros termodinámicos son, además, propiedades extensivas o sea *dependen de la cantidad* de sustancia involucrada, ya sea expresada como *masa, volumen, número de moles*, etc. y en general **se expresan en unidades calóricas por mol** (Kcal/mol; cal/mol) aunque también la masa puede expresarse en gramos.

En una transformación en que un sistema pasa de un estado a otro, puede realizar o recibir trabajo (w) y absorber o eliminar calor (Q).



En una transformación en la que un sistema pasa de un estado a otro puede realizar trabajo (w), disminuyendo su energía en la proporción del trabajo realizado (no pierde energía, sino que ésta se transforma en trabajo, que es otra forma de energía) y absorbe calor (Q), así, **el Primer Principio de la Termodinámica tiene la siguiente formulación:**

$$\Delta E = Q - w \quad \text{para transformaciones finitas} \quad (1)$$

Si el proceso se realiza en forma **infinitamente lenta**, de manera tal que **el sistema se encuentre siempre en equilibrio de P y T con el exterior**, ésta será una transformación **termodinámicamente reversible**. Esto se logra con **cambios infinitamente pequeños** de una variable, que **pueden llegar a invertir el proceso** y

$$dE = \delta Q - \delta w \quad \text{para transformaciones reversibles}$$

La diferencia en los símbolos de diferencial es que para **E**, que depende solo del estado final e inicial, será una **diferencial total (d)**, en tanto que los valores de **Q** y **w** dependerán del camino y el símbolo significa **diferencial parcial (δ)**. Es decir:

E es función de estado mientras que Q y w no lo son.

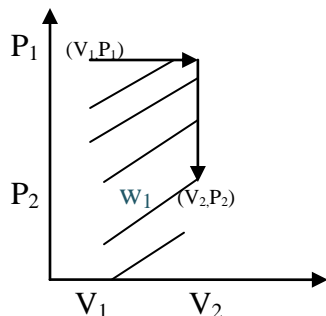


Fig. 1

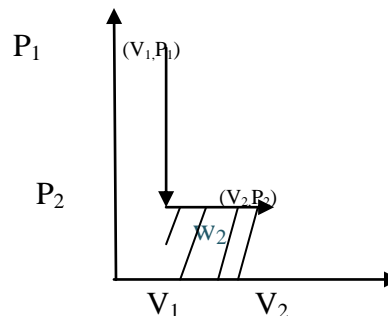


Fig. 2

Fig. 1: Desde (V_1, P_1) hasta (V_2, P_2) primero cambia el V a P cte. y luego cambia la P a V cte. w_1 es el área bajo la curva₁.

Fig. 2: Desde (V_1, P_1) hasta (V_2, P_2) primero cambia la P a V cte. y luego cambia el V a P cte. w_2 es el área bajo la curva₂.

$$w_2 \text{ (área bajo la curva}_2\text{)} \ll w_1 \text{ (área bajo la curva}_1\text{)}$$

w no es función de estado

porque aunque los estados inicial y final son los mismos *el valor del w_1 es muy diferente al valor del w_2 .*

El **trabajo** es un medio por el cual se puede intercambiar energía hacia o desde sistemas mecánicos pero existe otro modo de intercambiar energía: si existe una diferencia de temperatura entre un sistema y sus inmediaciones la energía puede ser transferida como **flujo de calor**, por radiación o conducción (por ejemplo desde una persona con fiebre (sistema) hacia el agua ligeramente tibia de una bañera (inmediaciones), o de una taza caliente (sistema) a la mano o al aire (inmediaciones), o desde un huevo duro caliente (sistema) al agua fría en que se lo sumerge para enfriarlo (inmediaciones)).

El calor no es una sustancia que se mueve sino (como el w) una forma de intercambiar energía entre los sistemas y sus inmediaciones.

Así **Joules** demostró que se puede efectuar el mismo cambio de estado (por ejemplo elevación de la T) **haciendo un trabajo mecánico en un cuerpo que calentándolo** (por ejemplo: frotarse las manos o calentarlas en una estufa).

Además la cantidad de calor medida en calorías y el w medido en Joules necesarios para efectuar cualquier cambio dado están siempre en una relación fija: 1 caloría de calor produce siempre el mismo cambio en el estado de un sistema que lo

que producen **4,18 Joule de trabajo**. Por lo tanto ambos son métodos para cambiar el estado de un sistema y **1cal = 4,18 J**.

Así:

El trabajo es la energía transferida en virtud de un vínculo mecánico entre los sistemas y sus entornos.

El calor es la energía transferida en virtud de una diferencia de temperatura.

Por lo tanto

El calor no es una función de estado

ya que como **el mismo cambio de estado puede lograrse empleando calor, trabajo o ambos**, dependerá de cómo se efectúe dicho cambio. Por ej.: si se usa solo calor el $w = 0$, si se usa solo trabajo, $Q = 0$, entonces el calor que se gaste dependerá de la trayectoria que se siga.

Conclusión:

La temperatura (T) es función de estado pero el calor (Q) no lo es.

Transformaciones

Deben **especificarse las condiciones** bajo las cuales se llevan a cabo las reacciones, por ejemplo:

- a **T= cte.** se trata de una reacción **isotérmica**.
- a **P= cte.** “ “ “ “ **isobárica**.
- a **V= cte.** “ “ “ “ **isocórica**.
- **sin intercambio calórico** “ **adiabática**.

- **Transformación isotérmica** (T= cte.)

En una **transformación isotérmica no hay cambio en la energía interna del sistema**, entonces

$$\Delta E = 0 \Rightarrow Q = w$$

es decir, **la energía interna del sistema no sufre ningún cambio** por lo que **toda la energía entregada al mismo se transforma en trabajo**, por ejemplo, en un cambio de estado de la materia o en un punto eutéctico (este concepto se estudiará en la UT 7).

Una característica importante de un **proceso reversible es que si se realiza a T cte.** (isotérmico) como es un cambio de estado de la materia reversible, **el trabajo que realiza**

tiene un valor definido y es máximo (trabajo máximo = W) y no depende del camino seguido. Además equivale al calor recibido por el sistema.

Para calcular el W se usa la P externa. No importa cuál sea la P interna del gas, un ΔV no efectúa trabajo a menos que el sistema esté ligado al exterior por una fuerza externa. Si esta fuerza externa es 0 no hay ligazón mecánica entre el sistema y sus inmediaciones y ningún tipo de trabajo mecánico puede hacerse sobre el sistema ni éste hacerlo sobre el medio.

Recordemos que la definición de trabajo es $w = f_x d$ y también sabemos que $w = P.V$. Esto es porque $P = f/A$ que multiplicado por V queda $P = f/A$. $V = f \cdot d^3/d^2 = f_x d$.

$$W_{\text{máx.}} = \int_{V_1}^{V_2} P dV \quad PV = RT \text{ para 1 mol de gas}$$

$$W_{\text{máx.}} = \int_{V_1}^{V_2} RT \frac{dV}{V} = RT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V}$$

$$W_{\text{máx.}} = Q = RT \ln \frac{V_2}{V_1} = 2,303 \log \frac{V_2}{V_1}$$

Al depender solo del volumen, que es función de estado, el W máximo también es función de estado.

➤ Transformación adiabática (Q= 0)

Si la transformación es adiabática, no habrá intercambio calórico, pero sí puede haber cambio de T.

El **cambio de Energía interna** se produce a través de un *trabajo mecánico únicamente*, por lo tanto:

$$\boxed{Q=0} \Rightarrow \boxed{\Delta E = -w}$$

➤ Transformación isocórica (V= cte.)

Si la transformación se realiza de modo tal que **el volumen no cambie** ($\Delta V = 0$), entonces será una transformación isocórica, de modo que siendo $\Delta E = Q - P\Delta V$:

$$\boxed{\Delta V=0} \Rightarrow \boxed{\Delta E = Q_v}$$

El **cambio de Energía interna** se produce a través de un *flujo de calor únicamente*.

➤ **Transformación isobárica (P= cte.)**

Por ejemplo en un **trabajo de expansión o contracción del volumen a P cte.** el **cambio de Energía interna** se produce a través *de un trabajo mecánico y de un flujo de calor*.

De la ecuación (1) se puede despejar el calor Q, así:

$$Q = \Delta E + w$$

y si el trabajo es una expansión (o contracción) a P constante, Q será:

$$Q_p = \Delta E + P\Delta V$$

reemplazando ΔE y ΔV :

$$Q_p = (E_f - E_i) + P(V_f - V_i)$$

reagrupando:

$$Q_p = (E_f + PV_f) - (E_i + PV_i)$$

En los paréntesis quedan agrupados los términos correspondientes al estado final e inicial para E y V, siendo P= cte. Luego **cada paréntesis es una nueva función de estado**, denominada **entalpía** o **contenido calórico a P constante**, que se designa como **H**, y así:

$$Q_p = H_f - H_i = \Delta H$$

Capacidad calorífica y calor específico

La **capacidad calorífica** (C) de un cuerpo es el *cociente entre la cantidad de energía calórica (Q) transferida a un cuerpo o sistema y el cambio de T* que sufre.

o

Es la cantidad de calor necesario para elevar en una unidad la temperatura de toda la masa de un cuerpo.

$$C = \frac{Q}{T_2 - T_1}$$

Es una **propiedad extensiva**, *depende de la masa* involucrada: se necesita más calor para elevar la T de una cantidad de agua contenida en una olla repleta que la que se necesita para la misma calidad de agua pero contenida en un vaso.

La capacidad calorífica molar es la cantidad de calor necesario para elevar en un grado la temperatura de un mol de sustancia.

Asimismo

El calor específico (c) es la cantidad de calor necesario para elevar en un grado la temperatura de un gramo de sustancia.

Para obtener el calor específico a partir de la capacidad calorífica ésta se multiplica por el PM de la sustancia en cuestión.

La caloría (cal) está definida como *la cantidad de calor necesaria para elevar la temperatura de un gramo de agua, entre 14,5 °C y 15,5 °C.*

Transformación finita

$$C = \frac{Q}{T_2 - T_1}$$

Para cambios infinitesimales

$$C = \frac{\delta q}{dT}$$

a V constante $\delta q_v = dE$, por lo tanto,

$$C_v = \frac{\delta q_v}{dT} = \frac{dE}{dT} \quad \text{Capacidad calorífica a V constante}$$

a P constante $\delta q_p = dH$, por lo tanto,

$$C_p = \frac{\delta q_p}{dT} = \frac{dH}{dT} \quad \text{Capacidad calorífica a P constante}$$

para una transformación finita a P= cte $Q = Q_p = \Delta H$

por lo tanto:

$$C_p = \frac{\Delta H}{T_2 - T_1} \quad \text{ó} \quad C_p = \left(\frac{\Delta H}{\Delta T} \right)_p$$

1) De aquí se obtiene **otro modo de calcular ΔH , cuando se conoce C_p** :

$$\Delta H = C_p \cdot \Delta T \quad \text{ó} \quad dH = C_p \cdot dT$$

$$\int_{H_1}^{H_2} dH = \int_{T_1}^{T_2} C_p \cdot dT$$

Para poder integrar es necesario conocer como varía C_p en función de la temperatura. Pueden existir tres casos:

a) $C_p = \text{cte. entre } T_1 \text{ y } T_2$. En este caso la integral será directa:

$$\Delta H = H_2 - H_1 = C_p (T_2 - T_1)$$

b) C_p varía en forma tal que se puede tomar un **valor medio C_p^- , entre T_1 y T_2** :

$$\Delta H = H_2 - H_1 = C_p^- (T_2 - T_1)$$

c) C_p **varía con la temperatura** según una **serie numérica**:

$$C_p = a + bT + cT^2 + \dots$$

donde a, b y c son coeficientes numéricos característicos de cada reacción o sustancias; generalmente disminuyen muy rápidamente su valor, con lo que no es necesario considerar más términos de la serie.

Integrando:

$$\begin{aligned} \int_{H_1}^{H_2} dH &= \int_{T_1}^{T_2} (a + bT + cT^2) dT = a \int_{T_1}^{T_2} dT + b \int_{T_1}^{T_2} T dT + c \int_{T_1}^{T_2} T^2 dT \\ \Delta H = H_2 - H_1 &= aT \Big|_{T_1}^{T_2} + \frac{b}{2}(T^2) \Big|_{T_1}^{T_2} + \frac{c}{3}(T^3) \Big|_{T_1}^{T_2} \\ \Delta H = H_2 - H_1 &= a(T_2 - T_1) + \frac{b}{2}(T_2^2 - T_1^2) + \frac{c}{3}(T_2^3 - T_1^3) \end{aligned}$$

Otra serie: $C_p = a + bT + cT^{-2} + \dots$

$$\Delta H = H_2 - H_1 = \int_{H_1}^{H_2} dH = \int_{T_1}^{T_2} (a + bT + cT^{-2}) dT = a \int_{T_1}^{T_2} dT + b \int_{T_1}^{T_2} T dT + c \int_{T_1}^{T_2} T^{-2} dT$$

$$\Delta H_2 - \Delta H_1 = a (T_2 - T_1) + \frac{b}{2} (T_2^2 - T_1^2) + \frac{c}{3} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

Recordar que:

$$dT^{-1} = -1T^{-2} = -\frac{1}{T^2} \Rightarrow \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T^2} = \int_{T_1}^{T_2} T^{-2} dT = -\frac{1}{T} \Big|_{T_1}^{T_2} = -\frac{1}{T_2} - \left(-\frac{1}{T_1}\right) = \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$$

De manera análoga se podría calcular ΔE conociendo C_v .

2) Cuando se tiene la variación de entalpía a T_1 y se quiere conocer la variación de entalpía a otra temperatura T_2 , la **ecuación de Kirchhoff** permite **calcular incrementos de entalpía a diferentes temperaturas**. Se trata de una ecuación muy importante en la termodinámica ya que el cambio de entalpía no suele ser constante en intervalos grandes de temperatura.

Ecuación de Kirchhoff

Se parte de la definición de ΔH de reacción (ΔH_r) y se deriva respecto de la temperatura a presión constante:

$$\left[\frac{d\Delta H_r}{dT} \right]_P = \left[\frac{dH}{dT} \right]_P (\text{productos}) - \left[\frac{dH}{dT} \right]_P (\text{reactivos})$$

pero:

$$\left[\frac{dH}{dT} \right]_P = C_p$$

y entonces:

$$\left[\frac{d\Delta H_r}{dT} \right]_P = C_p (\text{productos}) - C_p (\text{reactivos}) = \Delta_r C_p$$

si se reordena:

$$d\Delta H_r = \Delta_r C_p dT$$

integrando:

$$(\Delta H_r)_{T_2} - (\Delta H_r)_{T_1} = \int_{T_1}^{T_2} \Delta_r C_p dT$$

Por ejemplo, para la serie anterior:

$$\int_{\Delta H_1}^{\Delta H_2} d(\Delta H) = \int_{T_1}^{T_2} (a + bT + cT^2) dT$$

$$(\Delta H_r)_{T_2} - (\Delta H_r)_{T_1} = a(T_2 - T_1) + \frac{b}{2} (T_2^2 - T_1^2) + \frac{c}{3} (T_2^3 - T_1^3)$$

-----*