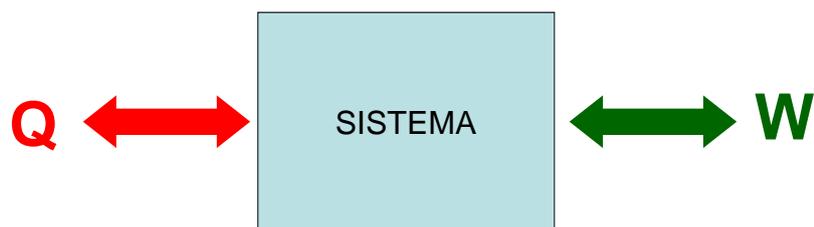


# Termoquímica y Calorimetría

Un sistema cerrado intercambia energía con el medio



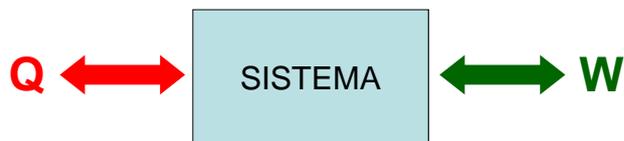
El contenido de energía total de un sistema (sin considerar la energía potencial y cinética del sistema como un todo) se define como **E** (energía interna).

**E** es una función de estado.

Para una función de estado su variación no depende del camino recorrido, sino solamente de los estados inicial y final del sistema.

Definimos la variación de energía interna entre los estados A y B como,

$$\Delta E = E_B - E_A$$



$$\Delta E = Q - W$$

**E** es una función de estado, pero Q y W no lo son.

Sin embargo, si el proceso se produce a P cte y el sistema sólo realiza trabajo de expansión, Q mide la variación de una función de estado denominada entalpía.

Definimos una nueva función termodinámica: la **ENTALPIA (H)**

$$\Delta E = Q - W \quad (1er \text{ Principio de la Termodinámica})$$

$$Q = \Delta E + P\Delta V \quad (\text{sólo trabajo de expansión a } P=\text{cte})$$

$$Q = (E_2 - E_1) + P.(V_2 - V_1)$$

$$Q = (E_2 + PV_2) - (E_1 + PV_1)$$

$$\text{DEFINIMOS: } H = E + PV$$

$$Q_p = \Delta H = H_2 - H_1 \qquad \Delta H = \Delta E + P\Delta V$$

Las reacciones químicas en el organismo, siempre ocurren a P cte.

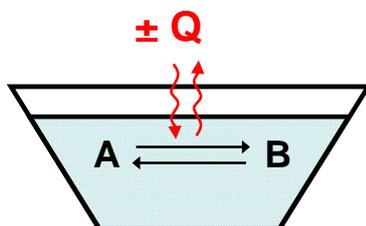
H es una función de estado que depende de variables de estado del sistema: T, P y composición.

$$H = H(T, P, n_k)$$

H variará si cualquiera de las variables de estado cambia en un dado proceso.

En sistemas en los que existe cambio de la composición como es el caso de la ocurrencia de reacciones químicas, el estado final (productos) difiere en composición del estado inicial (reactivos) y por lo tanto H variará con la composición.

## Calor de Reacción o Entalpía de Reacción



A P y T constantes:

$$\Delta H \text{ de Reacción} = H_{\text{prod}} - H_{\text{react}}$$

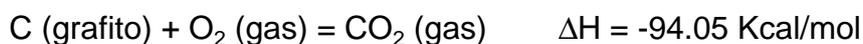
Los cambios de entalpía de reacción se informan en general a 1 atm y 25°C (condición standard)

$$\begin{array}{l} \Delta H < 0 \text{ Reacción Exotérmica} \\ \Delta H > 0 \text{ Reacción Endotérmica} \end{array}$$

## Calor de Formación

Es la variación de entalpía que acompaña a la formación de 1 mol de compuesto a partir de sus elementos en sus estados de agregación más estables a T y P constantes.

Formación de  $\text{CO}_2$   $\longrightarrow$  calor de formación



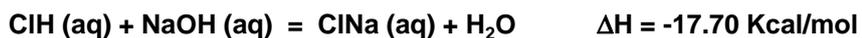
Es importante indicar estequiometría (en moles) y estado de cada compuesto

Recordar que: **1 cal = 4.184 Joules**

$\Delta H$  (como Q) es una propiedad extensiva. Cuando se la expresa por unidad de masa o moles se transforma en intensiva.

## OTROS EJEMPLOS DE CALORES DE REACCIÓN

### Calor de neutralización:



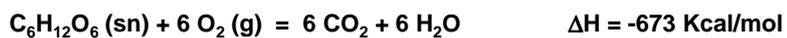
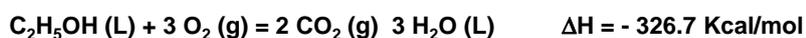
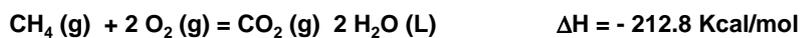
### Calor de formación:



## Calor de Combustión

Es la variación de entalpía que acompaña la combustión completa (reacción con  $\text{O}_2$ ) de 1 mol de un compuesto a T y P constantes.

**Son siempre reacciones EXOTERMICAS**



Van a ver otros ejemplos en problemas

## LEYES DE LA TERMOQUÍMICA

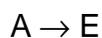
**Lavoisier – Laplace:** La variación de entalpía que acompaña a la descomposición de un compuesto es numéricamente igual, pero de signo contrario, a su calor de formación.

$$\Delta H_{A \rightarrow B} = - \Delta H_{B \rightarrow A}$$

Esta ley es consecuencia directa de la 1<sup>ra</sup> ley de la termodinámica: sino un ciclo de  $A \rightarrow B \rightarrow A$  implicaría ganancia o pérdida de energía.

## LEYES DE LA TERMOQUÍMICA

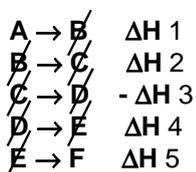
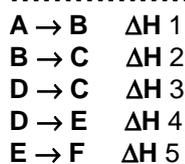
**Hess (suma de calores de reacción):** La variación de entalpía resultante de una reacción química (a T constante y P constante) es siempre la misma, ya sea que la reacción se efectúe en una o en varias etapas.



Por lo tanto la variación neta de entalpía depende de los estados inicial y final y no de los intermedios (consecuencia de la 1<sup>ra</sup> Ley de la termodinámica y de ser la entalpía una función de estado)

El gran valor práctico de la ley de Hess es que permite sumar y restar las ecuaciones termoquímicas por álgebra sencilla a fin de obtener una reacción resultante.

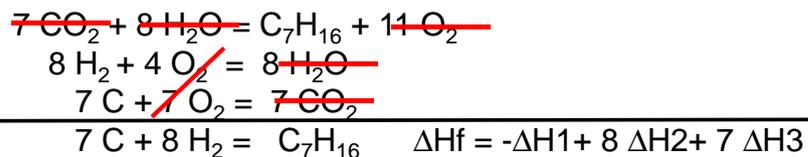
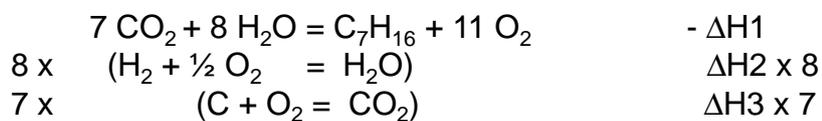
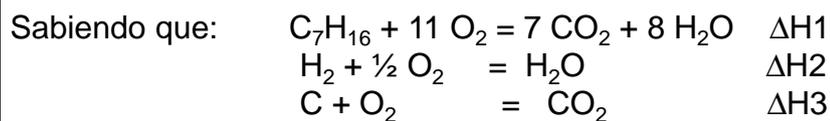
$$A \rightarrow F \quad \Delta H_{A \rightarrow F} = \text{??????????}$$



(Lavoisier-Laplace)

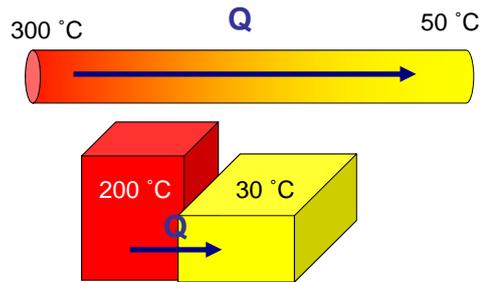
$$\Delta H_{A \rightarrow F} = \Delta H1 + \Delta H2 - \Delta H3 + \Delta H4 + \Delta H5 \quad (\text{Hess})$$

Averiguar  $\Delta H_f$  de:  $7 C + 8 H_2 = C_7H_{16}$



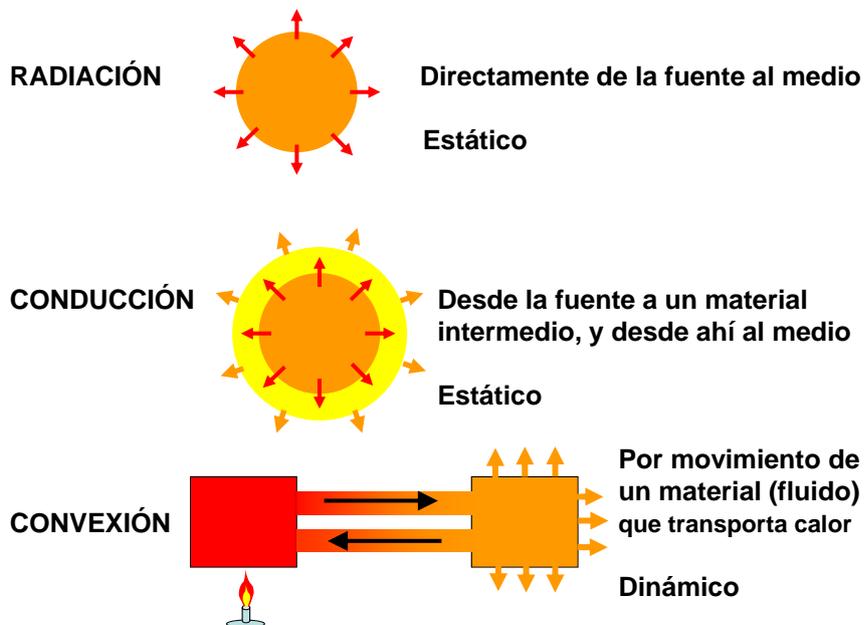
## CALORIMETRÍA

El calor es una forma de energía que se intercambia en la frontera entre sistema y medio ambiente cuando ha ocurrido algún proceso. Fluye espontáneamente desde regiones de mayor a menor temperatura



Cuando un cuerpo gana calor y aumenta su temperatura o cuando cede calor y disminuye su temperatura se ha intercambiado  $Q$  en forma sensible

El intercambio de calor se puede producir por:

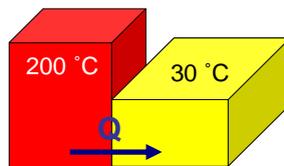


**RADIACIÓN:** Por ej. Desde la piel al medio circundante (asumiéndolo estático).

**CONDUCCIÓN :** Por ej. desde los tejidos sub-epidérmicos al medio exterior, conduciéndose a través de las capas tisulares.

**CONVECCIÓN:** Por ej. a través del flujo sanguíneo desde el corazón y los tejidos, pasando por arterias, arteriolas y capilares hacia la superficie corporal

CUANDO UN CUERPO ABSORBE O CEDE CALOR EN FORMA SENSIBLE:



$$Q = C \cdot \Delta T \quad \Delta T = T_f - T_i$$

$$Q = c_e \cdot m \cdot \Delta T \quad C = c_e \cdot m$$

Caloría : es la cantidad de calor que hay que entregarle a 1 g de agua para que eleve su temperatura 1 °C. Es decir que el  $C_{e_{H_2O}}$  es 1 cal/g°C

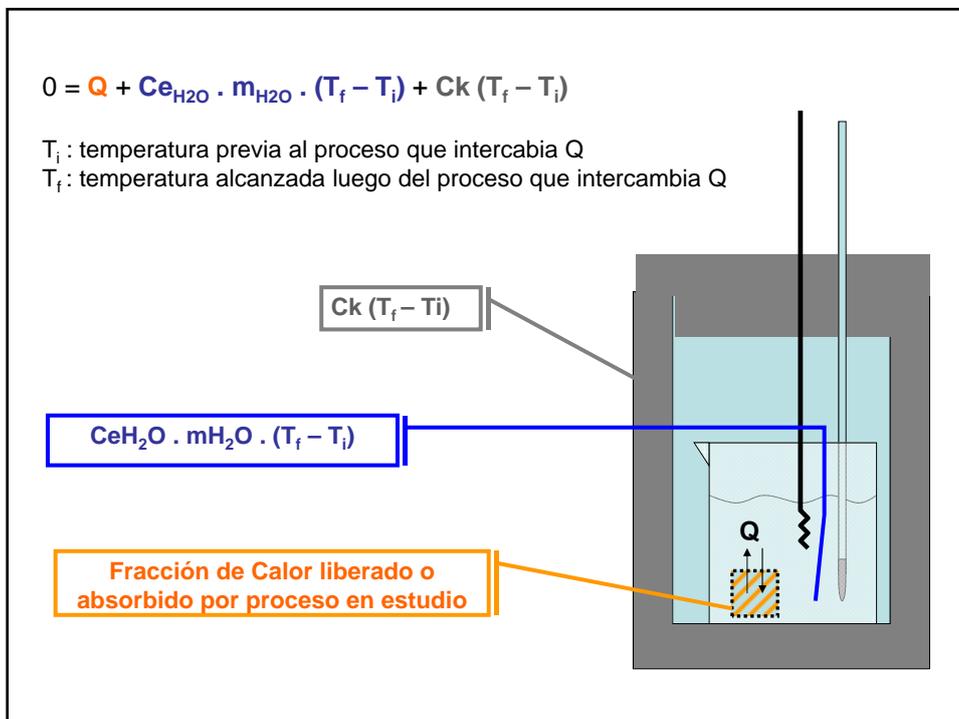
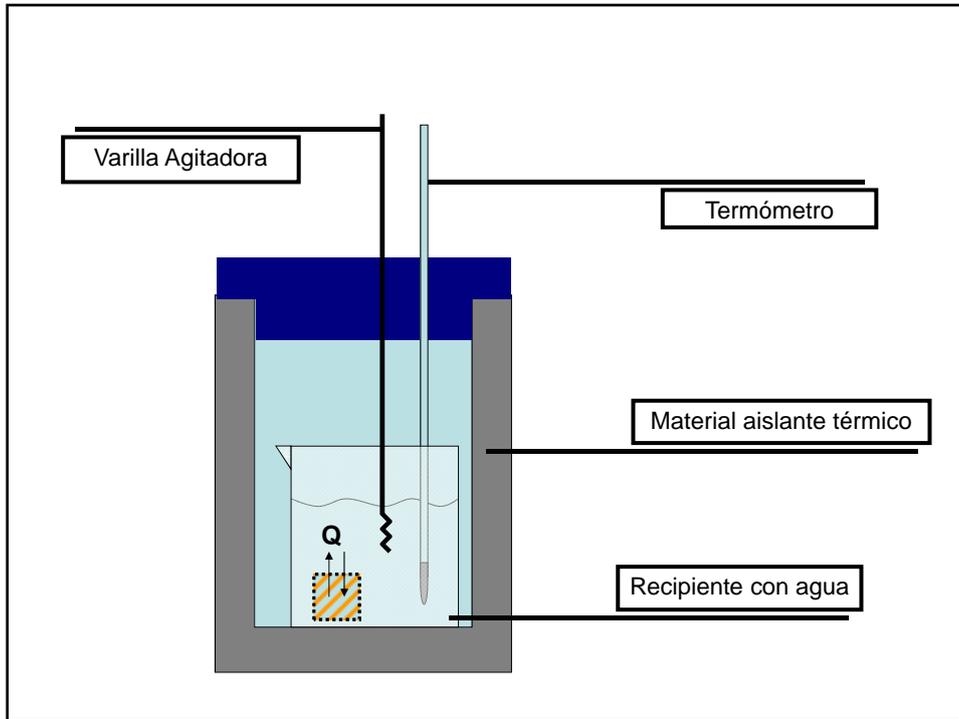
**COMO CONSECUENCIA DE PROCESOS FÍSICOS,  
QUÍMICOS Y FISICOQUÍMICOS SE PRODUCEN  
INTERCAMBIOS DE CALOR CON EL MEDIO.**

**ESTOS INTERCAMBIOS DE CALOR PUEDEN SER  
MEDIDOS POR MEDIO DE SISTEMAS  
CALORIMÉTRICOS.**

## **CALORÍMETRO ADIABÁTICO**

Sistema Adiabático : Es un sistema que no intercambia calor con el medio. Está aislado, térmicamente hablando.

Si bien esta definición implica un sistema ideal, una aproximación sería simplemente un termo.



Ejemplos:

- Si Q es simplemente un cuerpo caliente **A** que es introducido en el calorímetro)

$$0 = C_{eA} m_A \cdot (T_f - T_{Ai}) + C_{eH_2O} \cdot m_{H_2O} \cdot (T_f - T_i) + C_k (T_f - T_i)$$

**$T_{Ai}$  : temperatura inicial del cuerpo al instante de ser introducido**

- Si Q es debido a una reacción química

$$0 = C_{\text{reacción}} + C_{eH_2O} \cdot m_{H_2O} \cdot (T_f - T_i) + C_k (T_f - T_i)$$

(exo o endo)

-Si Q es debido a un cambio de estado de agregación

Primero debemos definir calor latente de cambio de estado

## Calor latente de cambio de estado

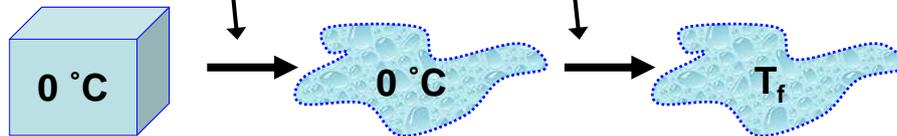
Es la cantidad de calor utilizada para cambiar el estado de agregación de 1 gramo de una sustancia, por ejemplo de sólido a líquido o de líquido a gaseoso, a la temperatura que se produce dicho cambio de estado.

Como este intercambio de calor no se traduce en una variación de temperatura, es que se llama "**calor latente**" en oposición a "**calor sensible**".

$\Delta H_{f,H_2O}$  : la cantidad de calor que debemos entregarle a 1g de agua sólida (hielo) a 0 °C para producir su fusión completa a temperatura y presión constante.

Si una masa ( $m$ ) de hielo ( $h$ ) a  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  es introducida en un calorímetro que contiene  $\text{H}_2\text{O}$  y está a una  $T > 0\text{ }^{\circ}\text{C}$

$$0 = \underbrace{\Delta H_{f_h} \cdot m_h}_{\text{Fusión del hielo}} + \underbrace{C_{e_{\text{H}_2\text{O}}} \cdot m_h \cdot (T_f - 0^{\circ}\text{C})}_{\text{Calentamiento del agua proveniente del hielo hasta } T_f} + C_{e_{\text{H}_2\text{O}}} \cdot m_{\text{H}_2\text{O}} \cdot (T_f - T_i) + C_k (T_f - T_i)$$

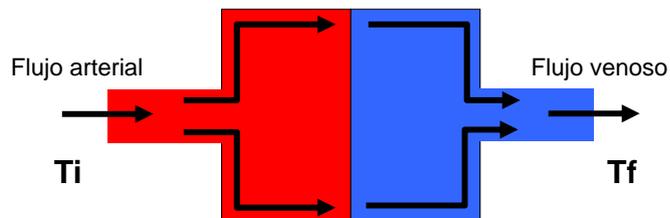


## Calorimetría Biológica

- Las células, y por lo tanto los tejidos, órganos y organismos viven a expensas de una suma de innumerables reacciones químicas.
- Estas reacciones, en su mayoría exotérmicas, liberan calor al medio.
- Por lo tanto la actividad bioquímica metabólica de un sistema vivo puede ser estudiada en términos de liberación de calor.

## Calorimetría de Tejidos Perfundidos

### Método de las diferencias de temperatura arterio-venosa



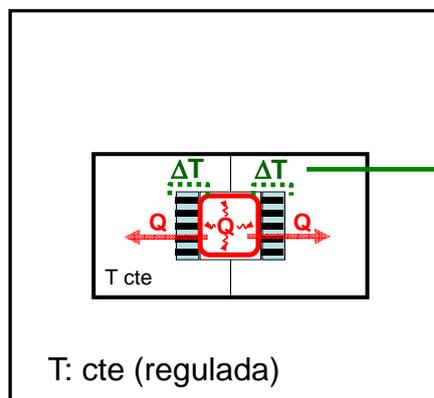
ÓRGANO  
Metabolismo  $\Rightarrow$  Producción de Calor

Se mide un  $\Delta T = T_f - T_i$  que es mantenido por la actividad del tejido

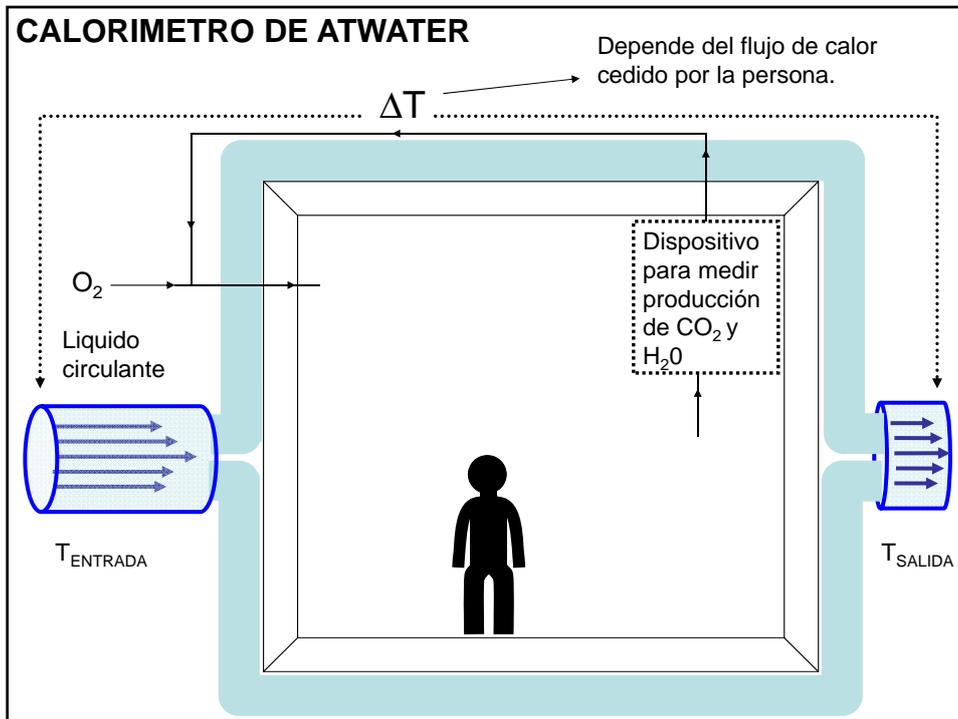
$\Delta T$  será función del Q liberado por el tejido por unidad de tiempo, es decir del FLUJO de CALOR producto de la actividad metabólica

## Calorimetría de Tejidos Perfundidos

### Calorímetro de flujo



Esta diferencia de temperatura es función del calor/tiempo generado por el tejido. Es registrado por un sistema de termocuplas.

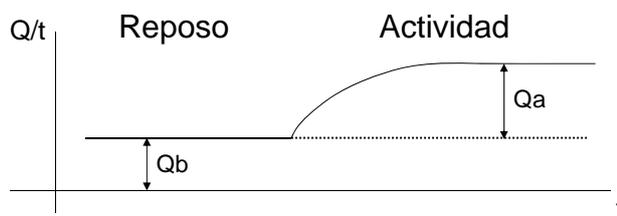


En general tendremos:

**Calor Basal:** flujo de calor ( $Q/t$ ) liberado por el metabolismo basal del tejido o individuo

Este se da en condiciones de reposo, es decir cuando el sistema no realiza trabajo, ni actividad alguna excepto las necesarias para su propio mantenimiento en estado estacionario.

**Calor Activo:** es el flujo de calor liberado por sobre el calor basal cuando un tejido realiza un trabajo (por ejemplo contracción de un músculo, secreción de una hormona por una glándula, transmisión del impulso nervioso por un nervio)



## Valor Calórico de los Alimentos

Es el calor de combustión de los alimentos. Se expresa por unidad de masa del alimento combustionado.

Teóricamente tenemos un  $\Delta H$  de combustión total de los alimentos

Sin embargo en el organismo, estos no se combustionan en forma completa. Particularmente las proteínas sufren combustión incompleta.

Hay residuos no combustionados = Heces y orina. Estos deben ser descontados para calcular el  $\Delta H$  liberado.

## Valor calórico del oxígeno

Es la variación de entalpía de la reacción de combustión por unidad de masa o volumen de  $O_2$  consumido.

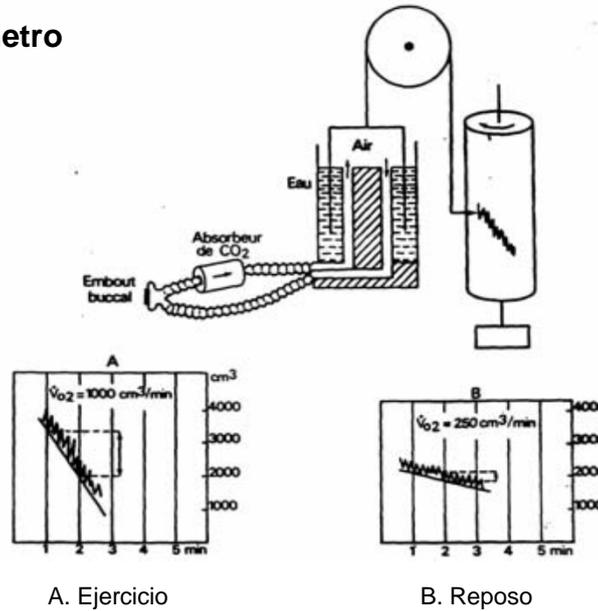
$$\text{Cociente Respiratorio} = \frac{\text{CO}_2 \text{ producido en moles o volumen}}{\text{O}_2 \text{ consumido en moles o volumen}}$$



Para glúcidos como la glucosa (arriba) este cociente vale 1,

Pero por ejemplo para proteínas es menor que 1.

## Espirómetro

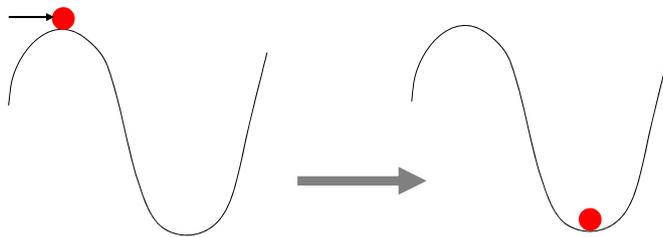


A. Ejercicio

B. Reposo

## Equilibrio, Estado Estacionario y Espontaneidad

Cuando a los sistemas se los perturba (se los saca de un estado de equilibrio), estos tienden a evolucionar **espontáneamente** a un nuevo equilibrio, que es básicamente un estado de mínima energía.



**¿Que parámetro termodinámico nos puede predecir la espontaneidad de los procesos?**

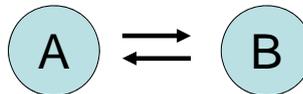
$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

G : La energía libre de un sistema representa la fracción de energía capaz de transformarse en otros tipos de energía, entre ellas trabajo.

Criterio de espontaneidad: un sistema siempre tenderá a disminuir su energía libre.

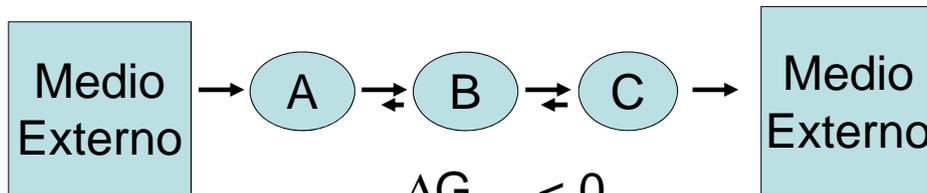
Si un sistema se encuentra entre dos estados posibles, A y B	{	Si $\Delta G$ (definido como $G_B - G_A$ ) $< 0 \Rightarrow A \rightarrow B$ Si $\Delta G > 0 \Rightarrow B \rightarrow A$ Si $\Delta G = 0 \Rightarrow$ Estamos en equilibrio $A \rightleftharpoons B$
--	---	---

Estado de Equilibrio:



$$\Delta G_{B-A} = 0$$

Estado Estacionario:

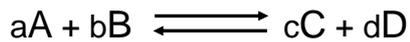


$$\Delta G_{B-A} < 0$$

En ambos casos la magnitud de G en A y B se mantiene estable en el tiempo. Pero en Estado Estacionario hay una interacción con el medio externo que implica una entrada y una pérdida.

## $\Delta G$ de Reacciones Químicas

Tenemos una reacción:



$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b}$$

OJO: No representa constante de equilibrio si  $\Delta G$  es distinta de 0

Si  $\Delta G < 0$  : reacción exergónica : Son espontáneas en sentido escrito

Si  $\Delta G > 0$  : reacción endergónica : ocurren en sentido contrario salvo que estén acopladas a una reacción con  $\Delta G \ll 0$

Es importante notar que el valor y signo de  $\Delta G$  dependerá en buena parte de las concentraciones de reactivos y productos.

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b}$$

El valor de  $\Delta G$  de una reacción representa el trabajo máximo ideal que se puede extraer de ella.

La cantidad de  $W$  obtenido puede en realidad ser mucho menor o nula, y dependerá de la eficiencia del sistema de acoplamiento.

Ejemplos: la hidrólisis del ATP se acopla al transporte contragradiente de Na y K a través de la Na/K ATPasa; la hidrólisis del ATP se acopla a la contracción muscular gracias a un complejo sistema macromolecular donde intervienen muchas proteínas.

Para que se produzca una reacción en el sentido escrito:

$\Delta G$  debe ser  $< 0$

La reacción procede hasta el equilibrio:  $\Delta G = 0$

Durante el transcurso del proceso el sistema puede realizar trabajo.