

TERMOQUÍMICA



Prof. Ulises Urzúa
Depto Oncología Básica y Clínica
Facultad de Medicina,
Universidad de Chile

Diversas formas de energía



Chemical



Mechanical



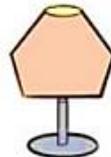
Chemical



Light



Electrical



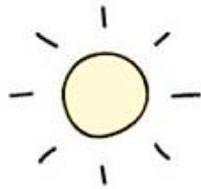
Light



Chemical



Mechanical



Light



Chemical



Electrical



Heat

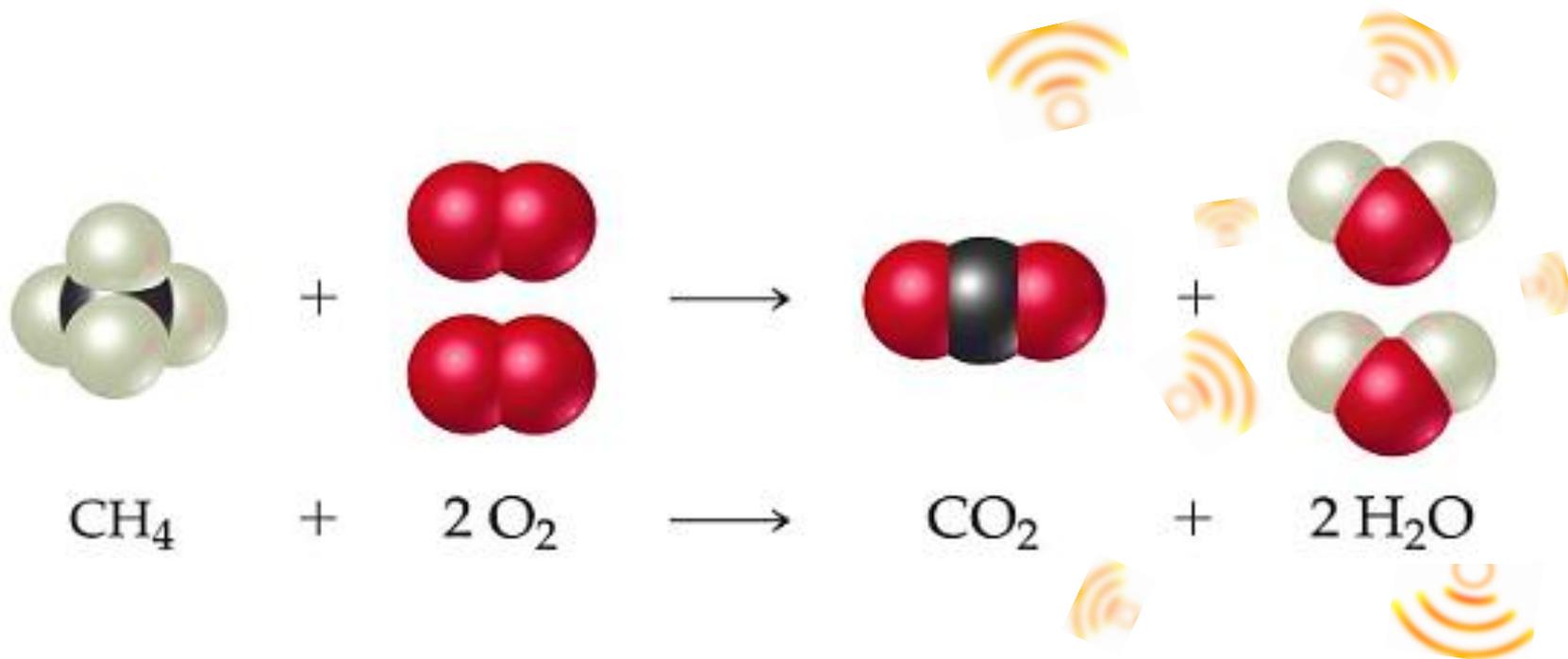
¿Ocurre una reacción? ¿En qué sentido?



Equilibrio – ¿Cuál es el punto final de una reacción?

Cinética – ¿que tan rápido o lento ocurre una reacción?

Diversas formas de energía



Ruptura de enlaces

C-H

O=O

Formación de enlaces

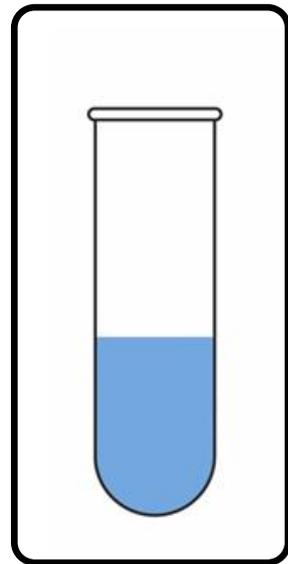
O-H

C=O

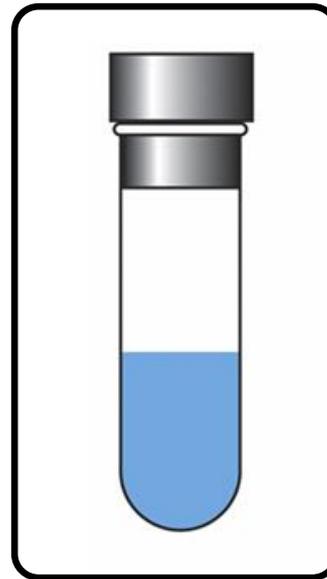
Definiciones

- **Termodinámica:** Estudia los intercambios energéticos entre un sistema y su entorno.
- **Termoquímica:** Estudia los intercambios energéticos entre un sistema *químico* y su entorno.

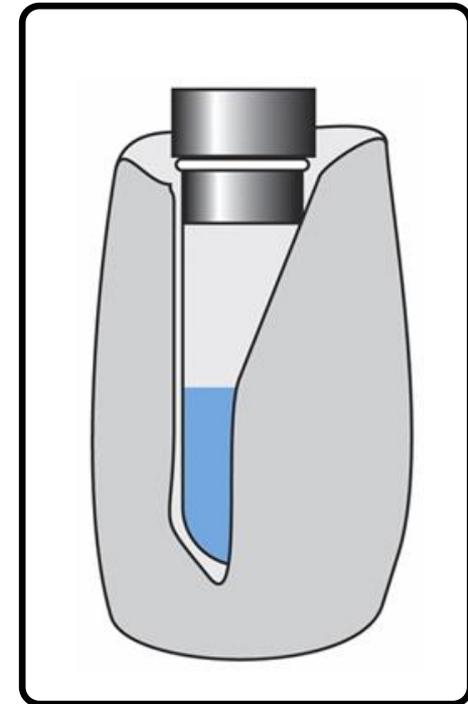
- **Sistema y entorno**



abierto



cerrado



aislado

- Proceso termodinámico

$$\Delta = \text{estado}_{\text{final}} - \text{estado}_{\text{inicial}}$$



- **Funciones de estado:**

Son propiedades macroscópicas que caracterizan el estado de un sistema.

- Temperatura (T)
- Presión (P)
- Volumen (V)
- Masa (n)
- Energía (E, H, G)
- Entropía (S)

• *Si las funciones de estado permanecen constantes, el sistema está en equilibrio termodinámico.*

PRIMERA LEY DE LA TERMODINAMICA

- La energía se convierte de una a otra forma, pero no se crea ni se destruye

$$\Delta E_{sist} = E_f - E_i$$

$$\Delta E_{sist} = - \Delta E_{entorno}$$

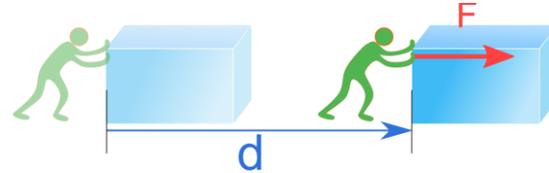
- Ya que es difícil determinar ΔE en el entorno, lo más útil es medir la ΔE del sistema
- Un sistema transfiere o recibe energía hacia/desde su entorno, a través del intercambio de trabajo (w) y de calor(q).
- El trabajo y el calor son dos “formas” de energía, pero no son funciones de estado *por sí solas*.

$$\Delta E = w + q$$

Trabajo (w)

- **Trabajo** (w): energía transferida a un objeto al aplicar una fuerza (F) a lo largo de cierta distancia (d)

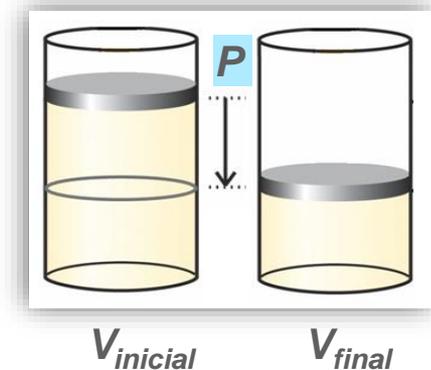
$$w = F \cdot d$$



- **1 Joule** corresponde al trabajo de una fuerza constante de 1 Newton sobre un cuerpo que es desplazado por 1 metro de distancia.

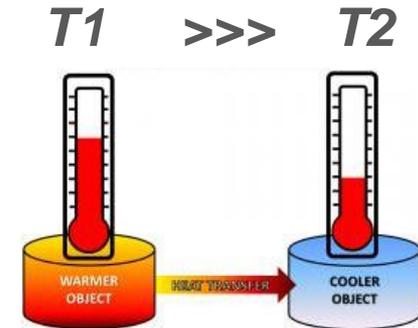
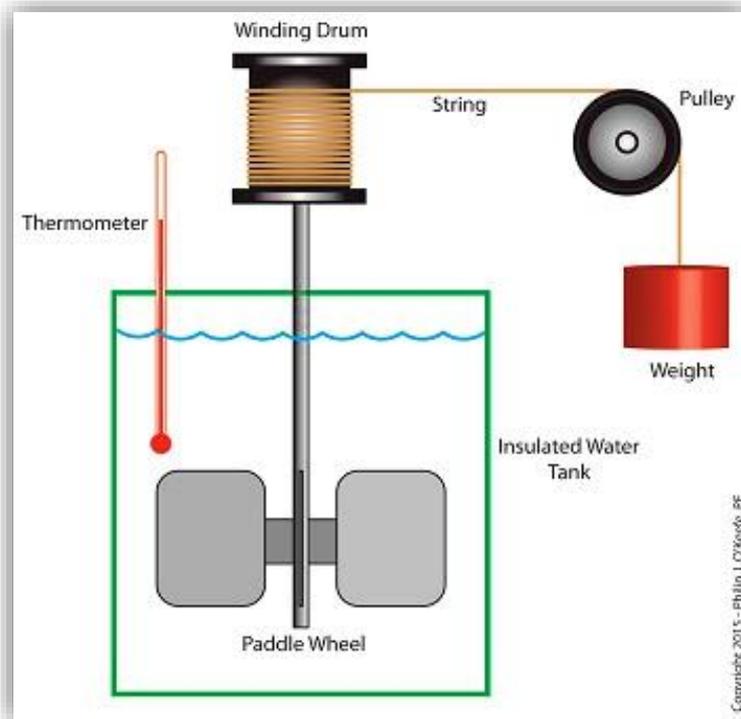
- En química, w se define como un cambio de volumen (ΔV) en respuesta a una presión constante (P) aplicada sobre el sistema

$$w = -P \cdot \Delta V$$



Calor (q)

El calor (q): transferencia de energía térmica entre dos cuerpos que están a diferente temperatura.



- James Prescott Joule (1818-89) demostró que el trabajo mecánico podía ser convertido en energía térmica (calor).

Calor (q)

- Una cierta cantidad de trabajo genera una cantidad proporcional de calor. Por esta razón, el calor al igual que el trabajo, puede ser medido en *Joules*.
- J.P. Joule determinó que 4,17 J de trabajo mecánico permiten subir la temperatura de 1 g de agua en 1°C.
- A este valor se le denomina caloría. Luego:

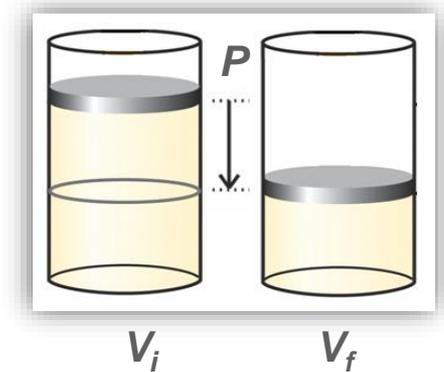
$$1 \text{ cal} = 4,17 \text{ J}$$

Entalpía (H)

$$\Delta E = q + w \quad (w = F d = - P \Delta V)$$

$$\Delta E = q - P \Delta V$$

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



- Entalpía, H

Es la medida de la energía total de un sistema. ΔH es una función de estado; q y w no lo son

$$\Delta H = \Delta E + P \Delta V = q_p$$

En un proceso que ocurre a presión constante y en ausencia de trabajo útil realizado por/hacia el sistema, la entalpía (H) equivale al calor intercambiado entre el sistema y su entorno.

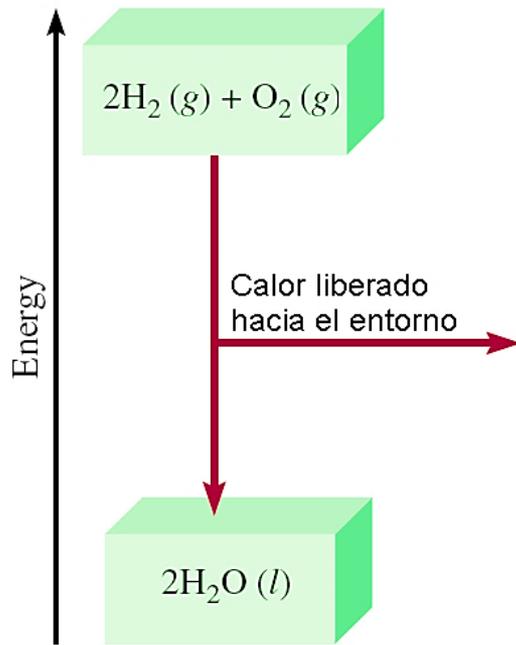
Cambio de entalpía (ΔH)

Exotérmico

Endotérmico

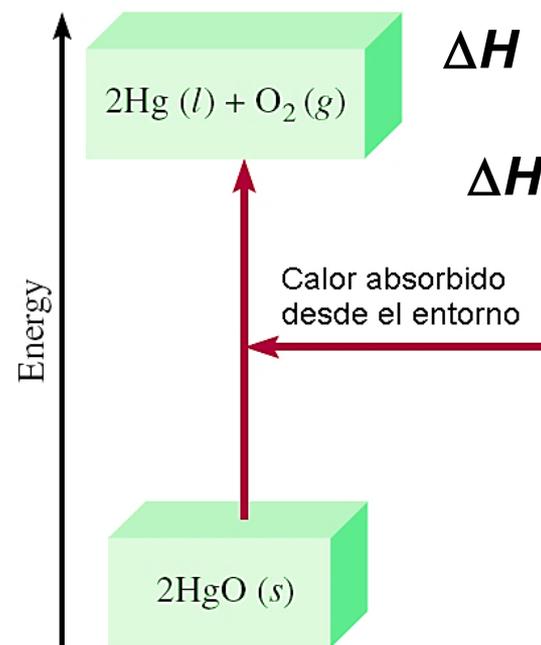
$$\Delta H < 0$$

$$\Delta H (-)$$



$$\Delta H > 0$$

$$\Delta H (+)$$



• Cambios de estado



$$\Delta H = 6.01 \text{ kJ}$$



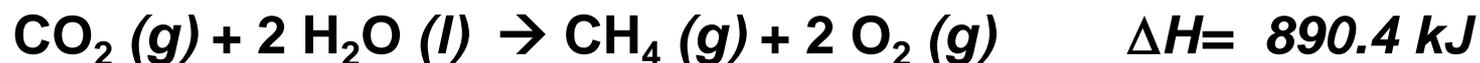
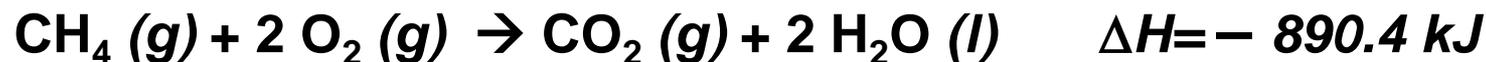
$$\Delta H = -6.01 \text{ kJ}$$

Cambio de entalpía (ΔH)

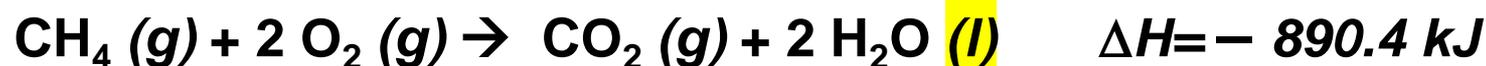
- *Estequiometría*



- *La reacción reversa*



- *Estado físico de reactantes y productos*



- **Ejercicio 1** : ¿Cuál es el cambio de entalpía para la combustión de 266 g de fósforo blanco (P_4) en aire?



- **Respuesta:**

Si P.at (P) = 31 \rightarrow $P_4 = 124$ g; entonces la combustión de 124 g de fósforo libera -3013 kJ

Luego, si 124 g $P_4 \rightarrow -3013$ kJ

266 g $P_4 \rightarrow X$ kJ $X = 6463$ kJ

- **Ejercicio 2** : En base a la misma reacción, ¿Cuántos g de P_4O_{10} se forman al liberarse 1230 kJ?



- **Respuesta:**

1 mol P_4O_{10} = 284 g ; entonces al formarse 284 g de producto se liberan -3013 kJ .

Luego, si 284 g P_4O_{10} \rightarrow -3013 kJ

X g P_4O_{10} \rightarrow -1230 kJ X = 115 g P_4O_{10}

El ΔH de combustión se determina mediante calorimetría

INFORMACIÓN NUTRICIONAL

Porción: 4 galletas (36 g)

Porciones por envase: 3

Cantidad	Por 100 g	
Energía	483 kcal	174 kcal
Hidratos de carbono disponibles	58 g	24 g
Azúcares totales	39 g	14 g
Proteínas	4 g	1,5 g
Grasas totales	21 g	7 g
Grasas saturadas	9 g	3 g
Grasas trans	0 g	0 g
Grasas monoinsaturadas	9 g	3 g
Grasas poliinsaturadas	2 g	1 g
Colesterol	0 mg	0 mg
Sodio	456 mg	164 mg



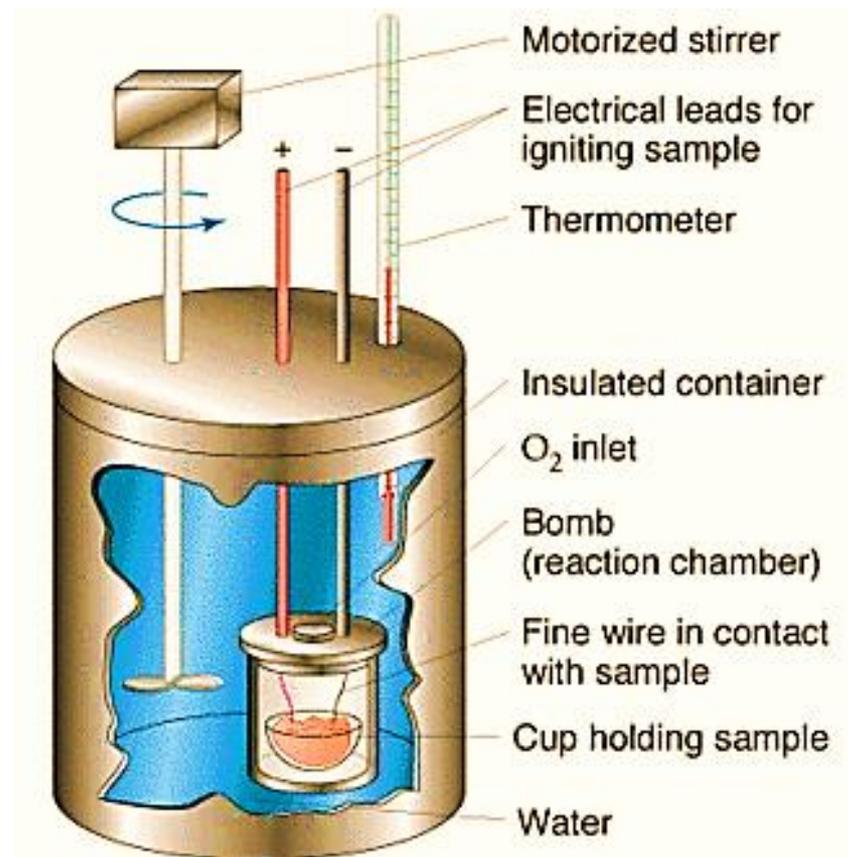
108g

INGREDIENTES: Galleta [Harina de trigo fortificada (hierro, niacina, zinc, tiamina, riboflavina y ácido fólico), azúcar, aceite vegetal (palma), cacao en polvo, jarabe de azúcar invertido, leudantes (bicarbonato de sodio, bicarbonato de amonio), sal, lecitina de girasol (emulsionante), saborizante artificial (vainillina)]. Crema: [Azúcar, manteca vegetal (palma), cacao en polvo, saborizante artificial (vainillina), lecitina de girasol (emulsionante)].

CONTIENE: TRIGO (GLUTEN).



Calorímetro a volumen constante



Caloría: cantidad de calor necesario para subir la temperatura de 1 g de agua en 1°C. [1 cal = 4,17 J]

Entalpía de formación

- **Entalpía estándar de formación, ΔH_f°**

ΔH para la formación de **1 mol** de un compuesto a **1 atm y 25°C** a partir de sus elementos constituyentes

SUBSTANCE	ΔH_f° (kJ/mol)	SUBSTANCE	ΔH_f° (kJ/mol)
Ag(s)	0	H ₂ O ₂ (l)	-187.6
AgCl(s)	-127.04	Hg(l)	0
Al(s)	0	I ₂ (s)	0
Al ₂ O ₃ (s)	-1669.8	HI(g)	25.94
Br ₂ (l)	0	Mg(s)	0
HBr(g)	-36.2	MgO(s)	-601.8
C(graphite)	0	MgCO ₃ (s)	-1112.9
C(diamond)	1.90	N ₂ (g)	0
CO(g)	-110.5	NH ₃ (g)	-46.3
CO ₂ (g)	-393.5	NO(g)	90.4
Cl ₂ (g)	0	O(g)	249.4
HCl(g)	-92.3	O ₂ (g)	0
Cu(s)	0	O ₃ (g)	142.2
CuO(s)	-155.2	S(rhombic)	0
H ₂ (g)	0	S(monoclinic)	0.30
H ₂ O(g)	-241.8	SO ₂ (g)	-296.1
H ₂ O(l)	-285.8	H ₂ S(g)	-20.15

PRIMERA LEY DE LA TERMODINAMICA

- **Entalpía estándar de reacción, $\Delta H^{\circ}_{reaccion}$**

ΔH para una reacción a 1 atm y 25°C.

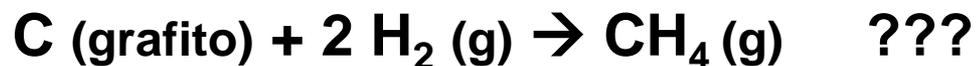


$$\Delta H^{\circ}_{reaccion} = [c\Delta H^{\circ}_f (C) + d\Delta H^{\circ}_f (D)] - [a\Delta H^{\circ}_f (A) + b\Delta H^{\circ}_f (B)]$$

- **Ejercicio 3:** Calcule la entalpía estándar de reacción para la combustión de grafito.



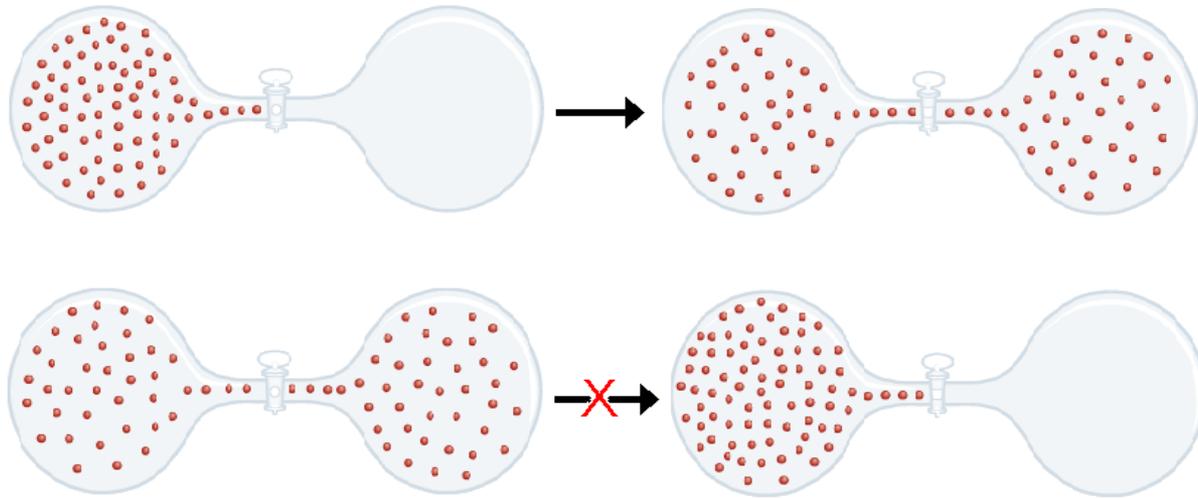
- **Calculo indirecto de $\Delta H^{\circ}_{reaccion}$**



- **Ley de Hess:** Cuando los reactantes son convertidos en productos, el ΔH es el mismo ya sea que la reacción ocurra en un paso directo o en varios pasos secuenciales.

Espontaneidad de un proceso

a) Expansión de un gas

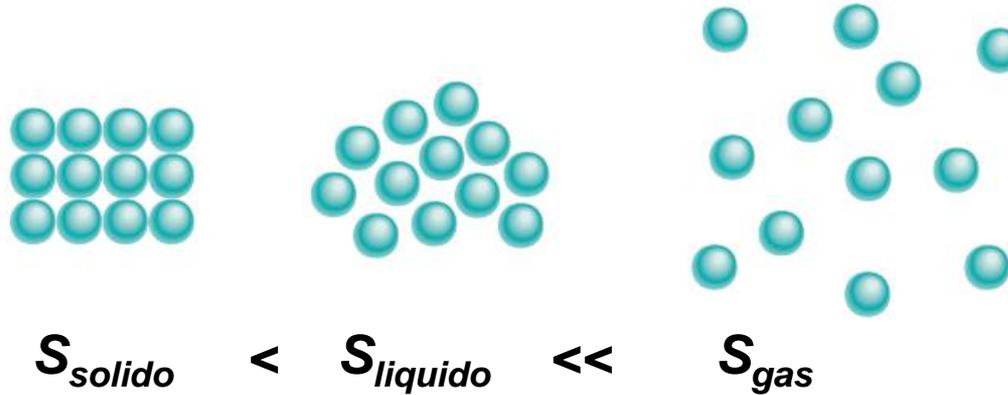


b) Fusión de hielo



ENTROPIA

- **Entropía (S)**, describe la aleatoriedad o desorden de un sistema



- **Entropía estándar, S°**

para 1 mol a
1 atm y 25°C

SUBSTANCE	S° (J/K · mol)
H ₂ O(l)	69.9
H ₂ O(g)	188.7
Br ₂ (l)	152.3
Br ₂ (g)	245.3
I ₂ (s)	116.7
I ₂ (g)	260.6
C(diamond)	2.44
C(graphite)	5.69
He(g)	126.1
Ne(g)	146.2

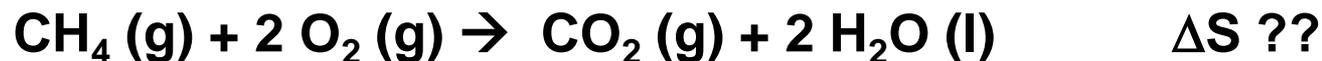
ENTROPIA DE REACCION

- Cambio de entropía estándar de una reacción



$$\Delta S^{\circ}_{reaccion} = [cS^{\circ}(C) + dS^{\circ}(D)] - [aS^{\circ}(A) + bS^{\circ}(B)]$$

- **Ejercicio 4:** Estime cualitativamente el ΔS de las siguientes reacciones.



SEGUNDA LEY DE LA TERMODINAMICA

Dado que $univ = sist + entorno$:

- Proceso espontáneo $\Delta S_{univ} = \Delta S_{sist} + \Delta S_{entorno} > 0$

- Proceso en equilibrio $\Delta S_{univ} = \Delta S_{sist} + \Delta S_{entorno} = 0$

- En un **proceso espontáneo**, ΔS_{sist} o $\Delta S_{entorno}$ pueden ser negativos, pero la suma de ellas ($\Delta S_{sist} + \Delta S_{entorno}$) siempre debe ser positiva.

SEGUNDA LEY DE LA TERMODINAMICA

- La función de estado “**energía libre**” o “**energía de Gibbs**” (**G**) se define como como una cantidad de energía disponible para realizar trabajo en un sistema cerrado a *T* y *P* constantes

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

$\Delta G < 0$ Espontánea (exergónica)

$\Delta G > 0$ No espontánea (endergónica)

$\Delta G = 0$ Equilibrio

SEGUNDA LEY DE LA TERMODINAMICA

- Ejercicio 5

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

Reacción	ΔH	ΔS	ΔG
$2 \text{ O}_3 (\text{g}) \rightleftharpoons 3 \text{ O}_2 (\text{g})$	-	+	alta T - baja T -
$\text{H}_2\text{O} (\text{l}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}(\text{g})$	+	+	alta T - baja T +
$\text{H}_2\text{O} (\text{l}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}(\text{s})$	-	-	alta T + baja T -
$3 \text{ O}_2 (\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{ O}_3 (\text{g})$	+	-	alta T + baja T +

- Una reacción exotérmica no es necesariamente espontánea
- Una ganancia de S, no implica necesariamente espontaneidad

SEGUNDA LEY DE LA TERMODINAMICA

- Cambio de energía libre estándar de una reacción



$$\Delta G^{\circ}_{reaccion} = [c\Delta G^{\circ}_f(C) + d\Delta G^{\circ}_f(D)] \\ - [a\Delta G^{\circ}_f(A) + b\Delta G^{\circ}_f(B)]$$

• ΔG_f° es la energía libre estándar de formación

- Ejemplo



$$\Delta G^{\circ}_{reaccion} = [\Delta G^{\circ}_f(CO_2)] - [\Delta G^{\circ}_f(C, \text{grafito}) + \Delta G^{\circ}_f(O_2)]$$

Dado que $\Delta G^{\circ}_f(C, \text{grafito}) = 0$ y $\Delta G^{\circ}_f(O_2) = 0$

$$\Delta G^{\circ}_{reaccion} = \Delta G^{\circ}_f(CO_2)$$

Energía libre y equilibrio químico

- Al progresar una reacción, ésta se aleja del estado estándar

$$\Delta G = \Delta G^{\circ} + RT \ln Q$$

$$Q = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

- En el equilibrio $\Delta G = 0$ y $Q = K$

$$0 = \Delta G^{\circ} + RT \ln K$$

$$\Delta G^{\circ} = - RT \ln K$$

$$K = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

- Si se conoce ΔG° para una reacción, es posible calcular la ***K_{eq}***, y viceversa

- **Ejercicio 6:** Para la reacción $\mathbf{A + B \rightleftharpoons C}$, en un momento cualquiera $[A] = 0.5 \text{ M}$, $[B] = 0.5 \text{ M}$ y $[C] = 0.01 \text{ M}$. Si el $\Delta G^\circ = 3.1 \text{ Kcal/mol}$ a 25°C , determine:



- A) Si el proceso es espontáneo.

Despejar ΔG ($\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q$). Usar $[A]$, $[B]$ y $[C]$ para obtener Q

- B) Hacia donde se desplaza la reacción para alcanzar el equilibrio.

Despejar K usando ($\Delta G^\circ = - RT \ln K$) y compararlo con Q

Energía libre y equilibrio químico

<i>K</i>	<i>ln K</i>	ΔG°	<i>En el equilibrio...</i>
> 1	+	-	Productos > reactantes
= 1	0	0	Productos ~ reactantes
< 1	-	+	Reactantes > Productos

- **Ejercicio 7:** Calcule el ΔG° y la K a 25°C para la reacción



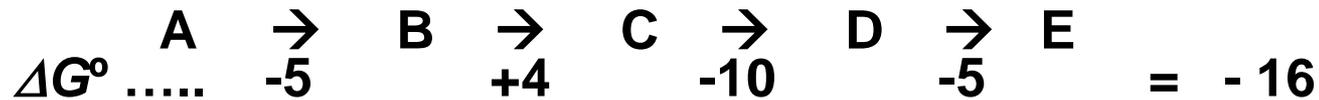
$$\Delta G_f^\circ \quad +20.71 \quad 0 \quad +12.39 = \Delta G_{\text{reacción}}^\circ = -8.32 \text{ Kcal/mol}$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K \rightarrow \rightarrow \text{despejar } K$$

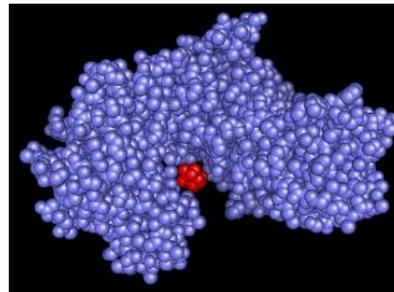
$$\text{Ojo: } R = 1.986 \times 10^{-3} \text{ kcal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

Energía libre en los sistemas vivos

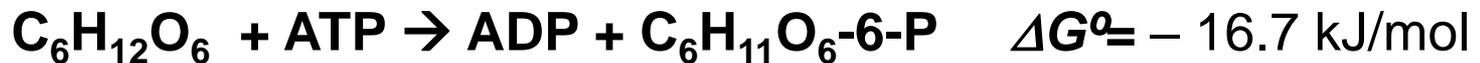
- Metabolismo de la glucosa



- Ejemplo de reacción acoplada



Hexoquinasa



Bibliografía

- Química General – 7ª ed, Chang, R.
- Chemistry, the Central Science – 10ª ed., Brown, LeMay, and Bursten.
- Guía de Química General – Fac.Medicina, U de Chile (1997).

Gracias!!

- **Ulises Urzúa** uurzua@uchile.cl