### Universidad de los Andes

#### PROYECTO DE GRADO

## Thesis title

Autor:
Juan BARBOSA

Director:

Edgar Francisco VARGAS,

Ph.D.

Proyecto de Grado para optar por el título de Químico

Termodinámica de Soluciones Departamento de Química

1. Introducción 1

#### 1. Introducción

La termodinámica es el estudio de las transformaciones de energía, en la etapa más temprana de esta rama de las ciencias, se pensaba que el calor era una clase de fluido cuya cantidad neta en el universo permanecía siempre constante. El aumento de temperatura de un objeto era explicado a partir de la migración de calor de un objeto a otro [1, 2]. Usando esta teoría del calor como fluido del ingeniero Sadi Carnot dio origen a la termodinámica con el análisis del problema sobre cómo generar el mejor y más eficiente motor de vapor en 1824. Posteriormente, Julius von Mayer en 1842 descubrió una equivalencia entre calor y trabajo mecánico, también publicado por James Joule el siguiente año [2]. A raíz de esto hoy se considera el calor como una forma de energía que puede ser convertida a energía mecánica, eléctrica, lumínica, etc. [2].

Los resultados de la termodinámica se encuentran implícitos en una serie de declaraciones que reciben el nombre de leyes de la termodinámica, las cuales nos permiten conocer la dirección natural en la que tienen lugar los cambios químicos y físicos en la materia [3]. Históricamente la termodinámica fue desarrollada antes que se tuviera un entendimiento sobre la estructura interna de la materia, además sus leyes tampoco siguen un orden cronológico [1]. La primera ley surge del trabajo realizado por Mayer en 1842, una de las leyes más importantes de la ciencia en general: la conservación de la energía [1, 2]. La segunda se atribuye a Carnot y Clausius en 1824, y habla sobre la reversibilidad de los procesos [1].

A pesar que el estudio de las transformaciones de energía parece un tema distante de la química, la termodinámica, estudiada a través de la fisicoquímica, ha demostrado ser de vital importancia tanto en la química como la biología [3]. No sólo permite entender la producción o consumo de energía en las reacciones químicas, además constituye una herramienta fundamental para responder preguntas que se encuentran en el corazón de la bioquímica, por ejemplo sobre cómo fluye la energía en una célula, y qué tan grande puede ser la agrupación de moléculas que forman estructuras complejas como las células [3].

Dentro de la fisicoquímica, el estudio y medición de las transferencias de energía en forma de calor se denomina calorimetría, y constituye una de las áreas más viejas de esta rama de la química [4]. Se podría considerar que la historia de esta comienza en junio de 1783, con la presentación de *Memoria del calor* (Mémoire de la Chaleur) por Lavoisier y Laplace a la Academia Francesa [4]. Empíricamente todos los procesos físicos y químicos están acompañados de absorción o liberación de energía en forma de calor. Lo anterior hace de la calorimetría una técnica con un amplio rango de aplicaciones [5].

El instrumento para realizar este tipo de mediciones se denomina calorímetro, y existen de diversas

Dentro de la calorimetría, dependiendo del rango de las potencias medidas, se tienen dos términos comunmente usados: *microcalorimetría* para el caso de experimentos realizados en el rango de los microvatios [5, 6], mientras que para escalas de nanovatios son usados *nanocalorímetros* [6]. El término isotérmico hace referencia a que la temperatura del calorímetro se mantiene constante o con pequeñas fluctuaciones dentro de tolerancias estrictas [5].

La temperatura a la que un evento en particular ocurre, o el rango en el que una reacción pasa, son características de la naturaleza e historia de la misma [7].

2277 EN PARTICULAR

#### 2. Justificación del proyecto

Understanding the interactions involving macromolecules in aqueous solution o†ers an interesting and important challenge in view of the importance of these interactions industrially, commercially and biologically. In principle calorimetric techniques o†er sensitive procedures for probing these interactions [8].

The study of the thermodynamics of physically adsorbing systems has a long and venerable history. Countless papers have been written on the subject, and conferences held and books published. In part, this is because of the universality of the phenomenon of physical adsorption on surfaces and, in part, because of a need for understanding as a basis for use in numerous industrial processes such as, for example, in the separation of gas mixtures. Wartime needs for efficient adsorbents for gas masks led to much research on the adsorptive properties of porous carbons or charcoals [9].

It is not the intention of this contribution to give an exhaustive historical survey of calorimeters or of the application of calorimetry in the study of physical adsorption. While some developments from the more distant past will be mentioned, much more attention will be given to the role that calorimetry and thermodynamics can play in helping to investigate relatively new fundamental deductions about systems with fewer than three dimensions [9].

Adiabatic calorimetry at low temperature is the classical method for heat capacity measurement, from which many other thermodynamic properties such as enthalpy, entropy, and Gibbs free energy can be calculated. These data are of significance in theoretical study, application development, and industrial production of a compound. In

3. Objetivos 3

the present paper, a small-sample automated adiabatic calorimeter is described in more detail on the basis of our previous work. 1,2 At the same time, the heat capacities of the standard reference material R-Al 2 O 3 were measured to demonstrate the accuracy of this calorimeter [10].

The method for the detection of exchanged heat is calorimetry. Calorimetry has the advantages of being un- specific, non-invasive and insensitive to the electrochemical and optical properties of the investigated system. Regarding these features calorimetry appears well suited for the online monitoring of bioprocesses [1] studying the growth process of microbial cultures or for the detection of biological key components [2,3] [11].

### 3. Objetivos

#### 4. Metodología

#### 5. Cronograma

Actividades		Semana														
		2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
Revisión bibliográfica	х	х	х	х	х	х	х	х	х	х	х	Х	х	х	х	Х
Puesta en marcha del equipo	х	х	х	х	х	х										
Calibración del equipo							х	х	х	Х						
Análisis de datos											Х	Х	х			
Elaboración del documento						х	х	х						х	х	Х
Presentación del proyecto																х

TABLA 1: Cronograma de actividades

### 6. Presupuesto

#### 7. Consideraciones éticas

La metodología del proyecto requiere de pocos reactivos químicos, ninguno de los cuales implica cuidados especiales más allá de la correcta disposición final de los mismos. Por otro lado, el resultado de la tesis será un equipo de laboratorio en funcionamiento y calibrado, lo anterior es considero como la generación de una herramienta,

sin ninguna consideración ética especial.

# Referencias

- (1) Feynman, R. P.; Leighton, R. B. y Sands, M., *The Feynman lectures on physics, Vol. I: The new millennium edition: mainly mechanics, radiation, and heat;* Basic books: 2011; vol. 1.
- (2) Fermi, E., *Notes on thermodynamics and statistics*; University of Chicago Press: 1986.
- (3) Atkins, P. y De Paula, J., *Physical chemistry for the life sciences*; Oxford University Press, USA: 2011.
- (4) Zielenkiewicz, W. y Margas, E., *Theory of calorimetry*; Springer Science & Business Media: 2006; vol. 2.
- (5) Wadsö, I. y Goldberg, R. N. Pure and Applied Chemistry **2001**, 73, 1625-1639.
- (6) Wadsö, I. y Wadsö, L. *Thermochimica acta* **2003**, 405, 15-20.
- (7) Gaisford, S.; Kett, V. y Haines, P., *Principles of thermal analysis and calorimetry*; Royal society of chemistry: 2016.
- (8) Blandamer, M. J.; Briggs, B.; Cullis, P. M.; Irlam, K. D.; Engberts, J. B. y Kevelam, J. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* **1998**, 94, 259-266.
- (9) Morrison, J. Pure and applied chemistry 1987, 59, 7-14.
- (10) Wang, M.-H.; Tan, Z.-C.; Sun, X.-H.; Zhang, H.-T.; Liu, B.-P.; Sun, L.-X. y Zhang, T. *Journal of Chemical & Engineering Data* **2005**, *50*, 270-273.
- (11) Winkelmann, M; Hüttl, R y Wolf, G Thermochimica acta 2004, 415, 75-82.