

# Termodinámica

# Resultados de aprendizaje

- Conocer los conceptos de entalpía, entropía y energía libre de Gibbs.
- Calcular las variaciones de entalpía, entropía y energía libre en una reacción.
- Diferenciar entre una reacción exotérmica de una endotérmica y entre una reacción exergónica y endergónica.
- Predecir la espontaneidad de las reacciones químicas.



# Contenido de la sesión

- **Definiciones básicas:** Termodinámica, sistema, entorno, universo.
- **Propiedades termodinámicas:** calor, trabajo, energía.
- **Variables termodinámicas:** entalpia, entropía, energía de Gibbs. Reacciones endergónicas y exergónicas.





# Definiciones básicas

# Termodinámica

- La **termodinámica** es el estudio de la conversión de calor y otras formas de energía.
- La información termodinámica **permite comprender** muchos de los fenómenos que acompañan a los procesos físicos y químicos.

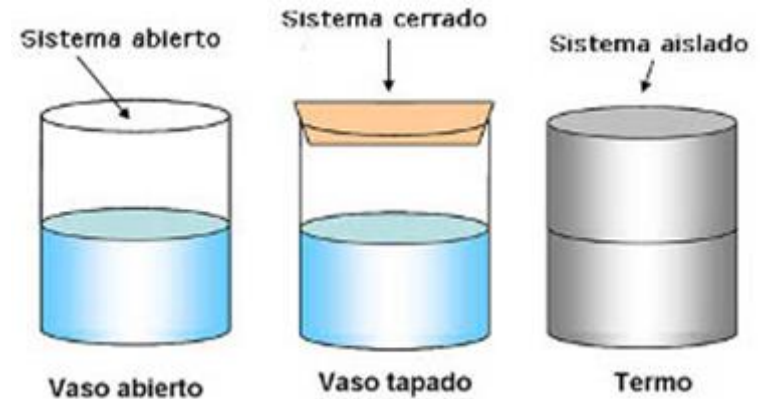


# Sistema y universo

- El **sistema** es una parte del universo que se aísla del resto que lo rodea, que es el **entorno**.

En función de la capacidad de intercambio con el entorno, un sistema puede ser abierto, cerrado o aislado.

- El **universo** es el sistema más su entorno.



## Sistema y universo

**Ejemplo.** Si se estudia el cambio de energía que acompaña a una reacción química en el laboratorio: **Los reactivos y los productos** constituyen el **sistema**. El recipiente y todo lo demás se considera el **entorno**.



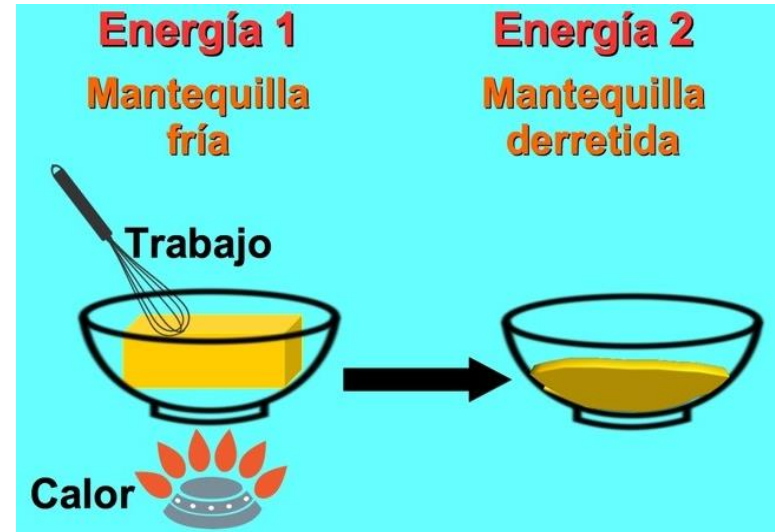


# Propiedades termodinámicas



## Energía, trabajo y calor

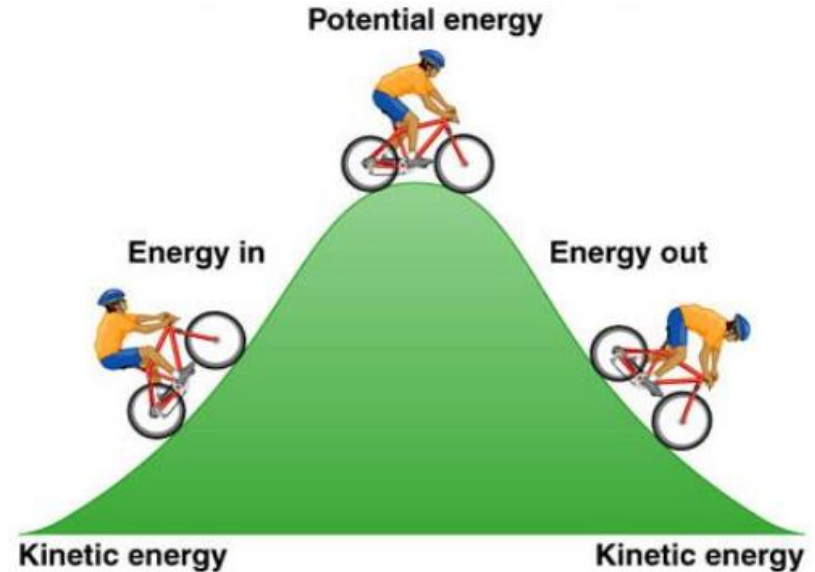
- La **energía** se define como la capacidad para realizar un trabajo o para transferir calor.
- El **trabajo** es la energía transferida mediante una conexión mecánica entre un sistema y sus alrededores.
- El **calor** es la energía transferida a causa de una diferencia de temperatura entre el sistema y sus alrededores.



## Energía, trabajo y calor

Existen diferentes clases de energía:

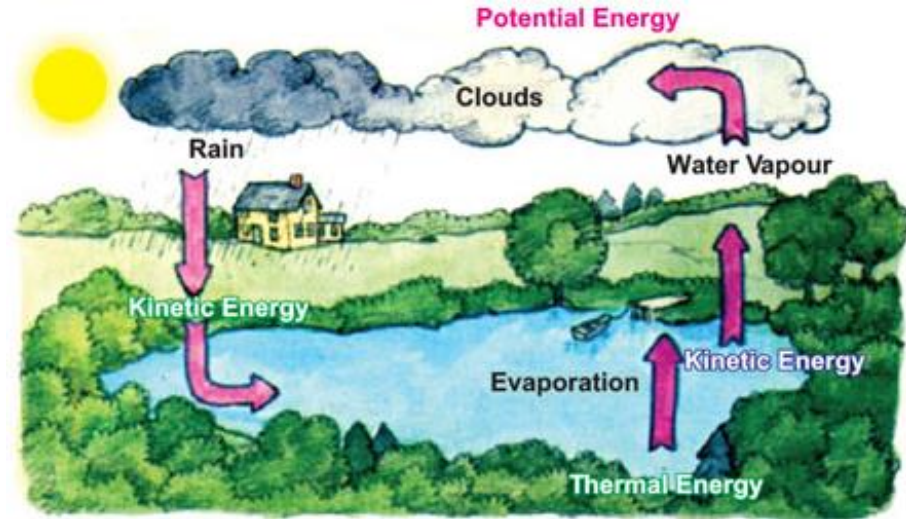
- **Energía cinética:** es la energía debida al movimiento de un objeto.
- **Energía potencial:** es la energía almacenada en un objeto debido a las posiciones u orientaciones relativas de sus componentes.



## Energía, trabajo y calor

La **energía interna** es la suma de todas la energías (cinética, potencial, etc.) existentes en el sistema.

En toda reacción química, la energía se puede **convertir** de una forma a otra pero la **suma de energía total** se mantiene constante.





# Variables termodinámicas

Las variables termodinámicas para todo proceso químico son:

- La entalpía ( $H$ )
- La entropía ( $S$ )
- La energía libre de Gibbs ( $G$ )

## Entalpía ( $H$ )

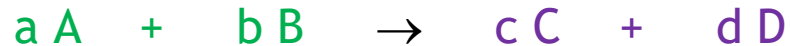
- La **entalpía ( $H$ )** es la cantidad de **calor**, que un sistema intercambia con su entorno a **presión constante**.
- Es una propiedad extensiva y una función de estado.



## Entalpía de reacción $\Delta H_{Rx}$

La **entalpía de reacción** (  $\Delta H_{Rx}$  ) es la diferencia entre la entalpía de los productos y la de los reactantes:

$$\Delta H_{Rx} = \sum \Delta H_{\text{productos}} - \sum \Delta H_{\text{reactantes}}$$



$$\Delta H_{Rx} = [ c \Delta H_C + d \Delta H_D ] - [ a \Delta H_A + b \Delta H_B ]$$

## Entalpía de reacción $\Delta H_{Rx}$ : Ejemplo



Datos:

$$\Delta H_f \text{CO}_{2(\text{g})} = - 393,5 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_f \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} = - 285,8 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_f \text{C}_2\text{H}_{6(\text{g})} = - 84,7 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_f \text{O}_{2(\text{g})} = 0 \text{ kJ/mol}$$



$$\Delta H_f \text{CO}_{2(g)} = -393,5 \text{ kJ/mol} \quad \Delta H_f \text{H}_2\text{O}_{(l)} = -285,8 \text{ kJ/mol} \quad \Delta H_f \text{C}_2\text{H}_{6(g)} = -84,7 \text{ kJ/mol} \quad \Delta H_f \text{O}_{2(g)} = 0 \text{ kJ/mol}$$



UNIVERSIDAD PERUANA  
CAYETANO HEREDIA

Variables termodinámicas

## Entalpía de reacción $\Delta H_{Rx}$ : Ejemplo



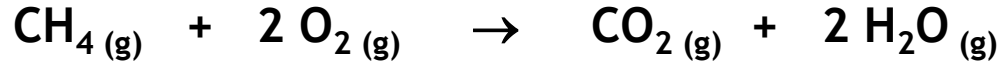
$$\Delta H_{Rx} = \sum \Delta H_{\text{productos}} - \sum \Delta H_{\text{reactantes}}$$

$$\Delta H_{Rx} = [ 4 \Delta H_f \text{CO}_{2(g)} + 6 \Delta H_f \text{H}_2\text{O}_{(l)} ] - [ 2 \Delta H_f \text{C}_2\text{H}_{6(g)} + 7 \Delta H_f \text{O}_{2(g)} ]$$

$$\Delta H_{Rx} = [ 4\text{mol} (-393,5 \text{ kJ/mol}) + 6\text{mol} (-285,8 \text{ kJ/mol}) ] - [ 2\text{mol} (-84,7 \text{ kJ/mol}) + 7\text{mol} (0 \text{ kJ/mol}) ]$$

$$\Delta H_{Rx} = - 3119,4 \text{ kJ}$$

## Entalpía de reacción $\Delta H_{Rx}$ : Ejercicio



Datos:

$$\Delta H_f \text{CO}_{2(\text{g})} = - 393,5 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_f \text{CH}_{4(\text{g})} = - 74,87 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_f \text{O}_{2(\text{g})} = 0 \text{ kJ/mol}$$

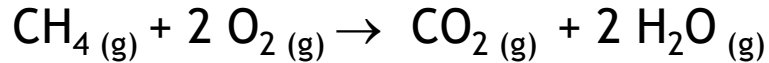
$$\Delta H_f \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} = - 285,83 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_f \text{H}_2\text{O}_{(\text{g})} = - 241,8 \text{ kJ/mol}$$

Calcula  $\Delta H_{Rx}$

## Entalpía de reacción $\Delta H_{Rx}$ : Ejemplo

Determine la variación de entalpía cuando 50 g de metano ( $\text{CH}_4$ ) se queman en exceso de oxígeno. Dato:  $\Delta H_{Rx} = - 890,32 \text{ kJ/mol}$



$$\Delta H_{Rx} = - 890,32 \text{ kJ/mol}$$

$$n = \frac{m(\text{g})}{\bar{M}(\text{g/mol})} \quad n = \frac{50 (\text{g})}{16 (\text{g/mol})} = 3,13 \text{ mol CH}_4$$

Energía térmica liberada:  $\Delta H_{Rx} = 3,13 \text{ mol CH}_4 \times (- 890,32 \text{ kJ/mol CH}_4)$   
 $\Delta H_{Rx} = - 2,78 \times 10^3 \text{ kJ}$

## Entalpía de reacción $\Delta H_{Rx}$

Una reacción se puede clasificar de acuerdo a su  $\Delta H_{Rx}$  en:

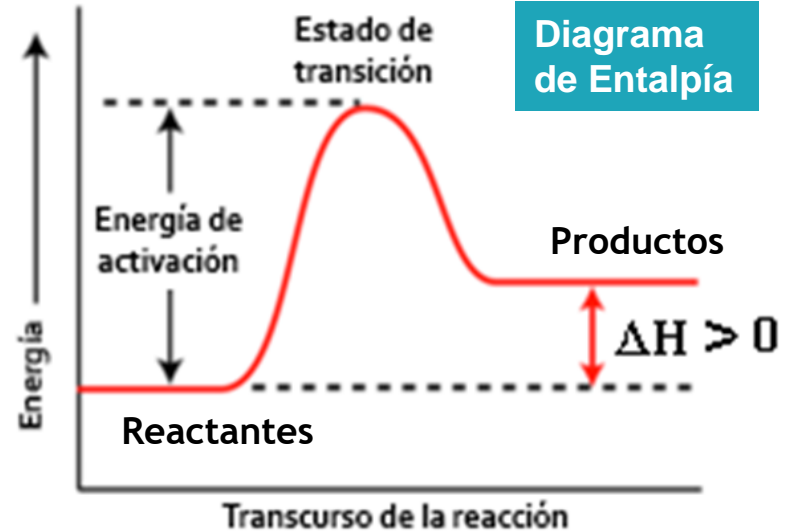
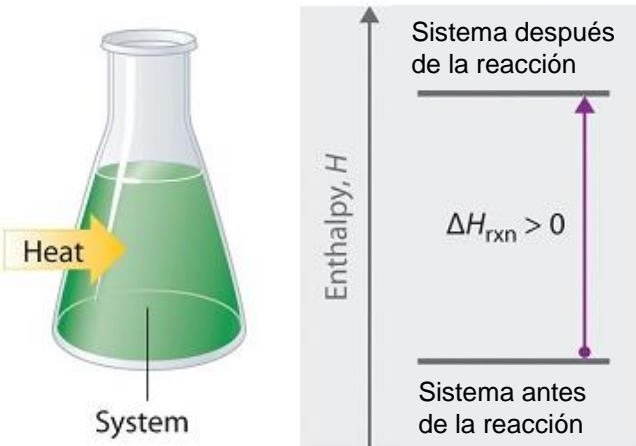
- Endotérmica
- Exotérmica

# Reacción Endotérmica

$\Delta H > 0$  variación de calor positivo (+)

El sistema consume / absorbe calor.

$$\Delta H_{\text{productos}} > \Delta H_{\text{reactantes}}$$



$$\Delta H_{RX} = [20 \text{ kJ/mol}] - [10 \text{ kJ/mol} + 7 \text{ kJ/mol}] = +3 \text{ kJ/mol}$$

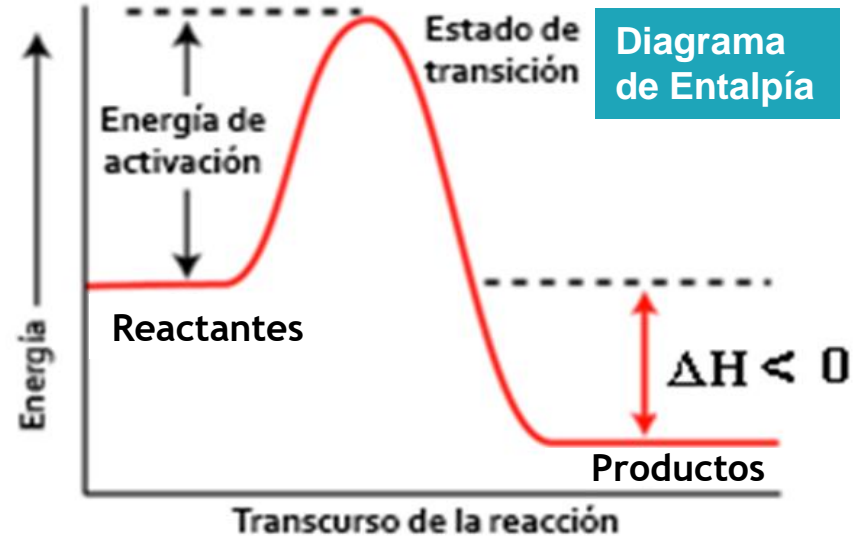
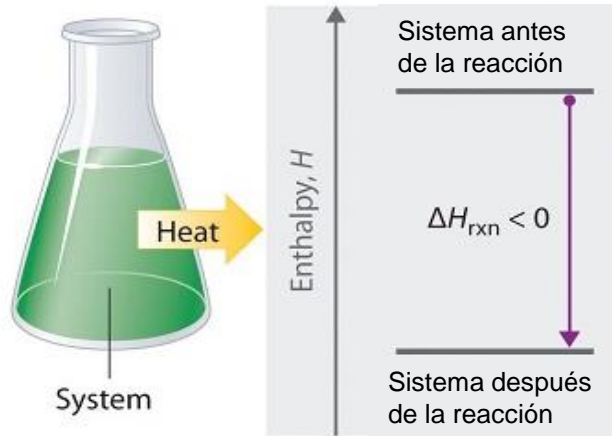
$$\Delta H_f A = 10 \text{ kJ/mol} \quad \Delta H_f B = 7 \text{ kJ/mol} \quad \Delta H_f C = 20 \text{ kJ/mol}$$

# Reacción Exotérmica

$\Delta H < 0$  variación de calor negativo (-)

El sistema produce /cede /libera calor.

$$\Delta H_{\text{productos}} < \Delta H_{\text{reactantes}}$$

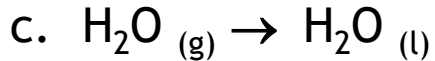
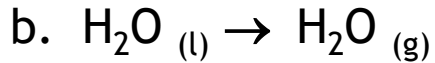
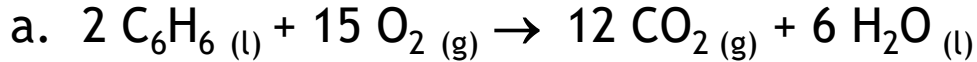


$$\Delta H_{Rx} = [12 \text{ kJ/mol}] - [8 \text{ kJ/mol} + 9 \text{ kJ/mol}] = -5 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_f A = 8 \text{ kJ/mol} \quad \Delta H_f B = 9 \text{ kJ/mol} \quad \Delta H_f C = 12 \text{ kJ/mol}$$

## Entalpía de reacción $\Delta H_{RX}$ : *Ejercicios*

Calcule la variación de entalpía de reacción ( $\Delta H_{RX}$ ) y dibuje el diagrama de entalpía para las siguientes reacciones:



Datos:

$$\Delta H_f \text{CO}_{2(\text{g})} = -393,5 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_f \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} = -285,83 \text{ kJ/mol}$$

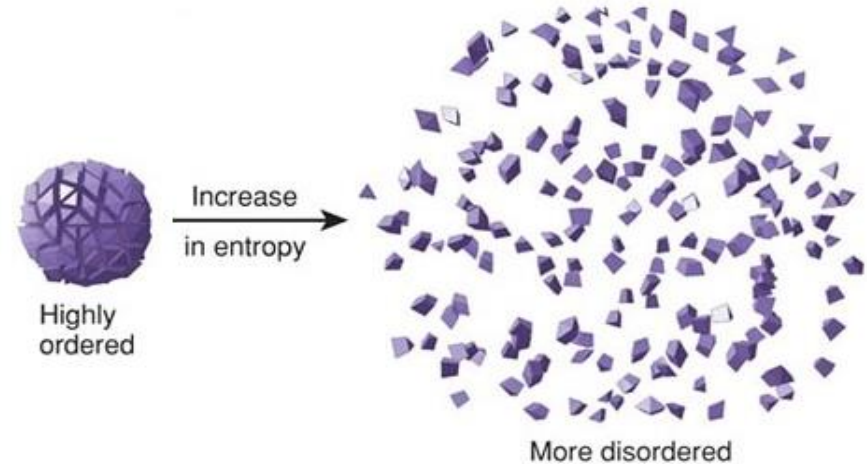
$$\Delta H_f \text{O}_{2(\text{g})} = 0 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_f \text{C}_6\text{H}_{6(\text{l})} = 48,95 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_f \text{H}_2\text{O}_{(\text{g})} = -241,8 \text{ kJ/mol}$$

## Entropía (S)

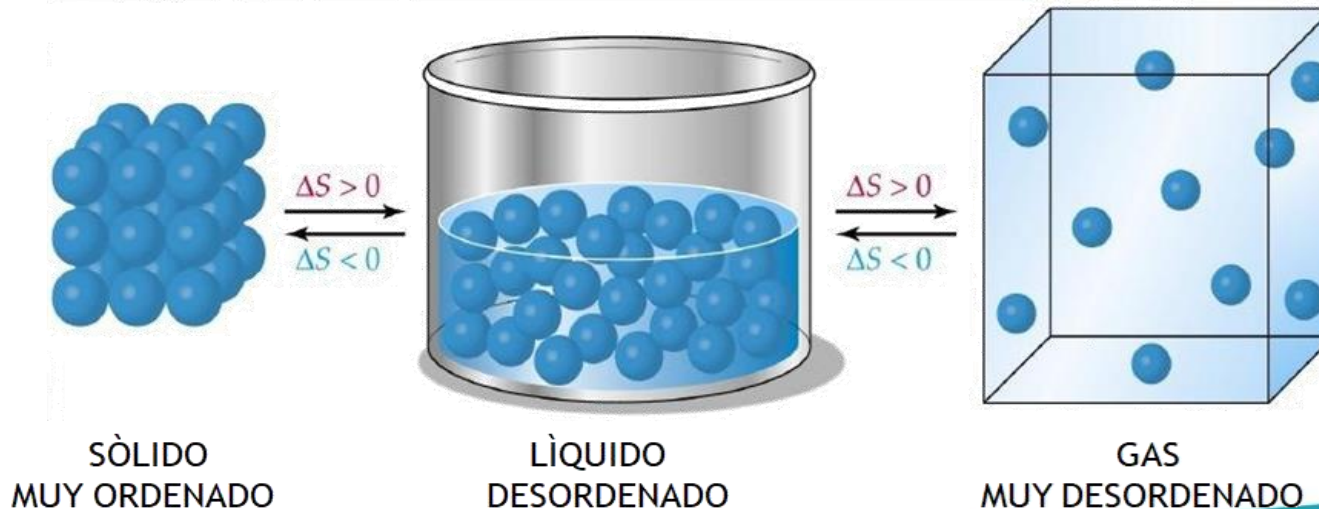
- La entropía (  $S$  ) es una **medida del desorden** del sistema.
- A mayor grado de desorden del sistema, mayor entropía.
- Es una función de estado y una propiedad extensiva.





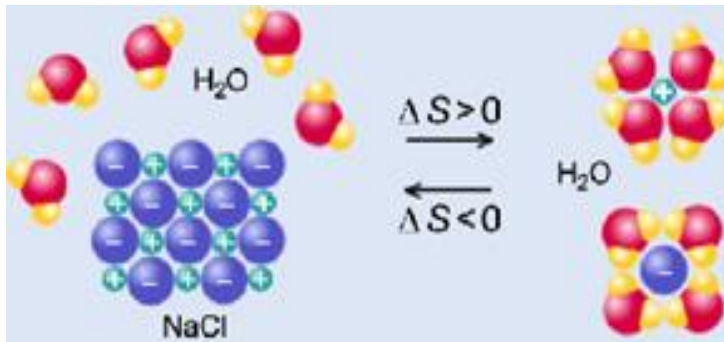
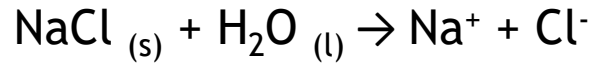
# Entropía en los cambios de estado

- a. Si aumenta el desorden en el sistema:  $\Delta S > 0$  valor (+).
- b. Si disminuye el desorden en el sistema:  $\Delta S < 0$  valor (-).

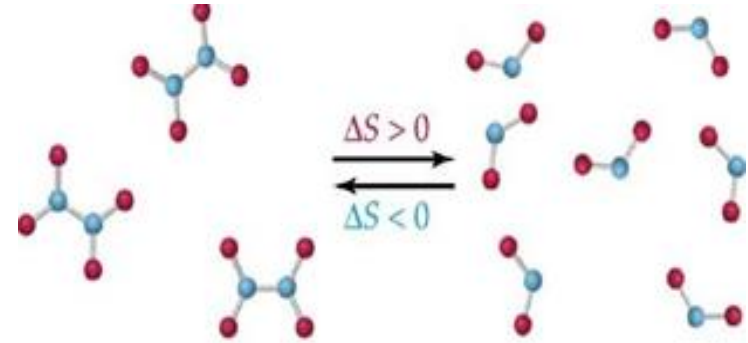
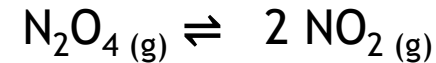


# Entropía

La entropía en una disolución:



La entropía en una reacción química:

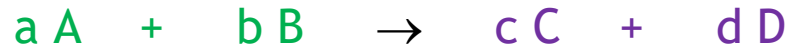




## Entropía de reacción $\Delta S^\circ_{Rx}$

La **entropía de reacción** (  $\Delta S_{Rx}$  ) es la diferencia entre la entropía de los productos y la de los reactantes:

$$\Delta S^\circ_{Rx} = \sum S_{\text{productos}} - \sum S_{\text{reactantes}}$$



$$\Delta S^\circ_{Rx} = [c S_C + d S_D] - [a S_A + b S_B]$$

## Entropía de reacción $\Delta S^\circ_{Rx}$ : Ejemplo



Datos:

$$S^\circ \text{CO}_{2(\text{g})} = 213,64 \text{ J/K.mol}$$

$$S^\circ \text{CH}_{4(\text{g})} = 186,2 \text{ J/K.mol}$$

$$S^\circ \text{O}_{2(\text{g})} = 205,03 \text{ J/K.mol}$$

$$S^\circ \text{H}_2\text{O}_{(\text{g})} = 188,72 \text{ J/K.mol}$$

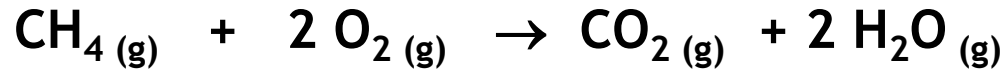
$$S^{\circ} \text{CO}_{2(g)} = 213,64 \text{ J/K.mol} \quad S^{\circ} \text{CH}_{4(g)} = 186,2 \text{ J/K.mol} \quad S^{\circ} \text{O}_{2(g)} = 205,03 \text{ J/K.mol} \quad S^{\circ} \text{H}_2\text{O}_{(g)} = 188,72 \text{ J/K.mol}$$



UNIVERSIDAD PERUANA  
CAYETANO HEREDIA

## Variables termodinámicas

### Entropía de reacción $\Delta S^{\circ}_{Rx}$ : Ejemplo



$$\Delta S^{\circ}_{Rx} = \sum S_{\text{productos}} - \sum S_{\text{reactantes}}$$

$$\Delta S^{\circ}_{Rx} = [ 1 S^{\circ} \text{CO}_{2(g)} + 2 S^{\circ} \text{H}_2\text{O}_{(g)} ] - [ 1 S^{\circ} \text{CH}_{4(g)} + 2 S^{\circ} \text{O}_{2(g)} ]$$

$$\Delta S^{\circ}_{Rx} = [ 1 \text{mol} (213,64 \text{ J/K.mol}) + 2 \text{mol} (188,72 \text{ J/K.mol}) ] - [ 1 \text{mol} (186,2 \text{ J/K.mol}) + 2 \text{mol} (205,03 \text{ J/K.mol}) ]$$

$$\Delta S^{\circ}_{Rx} = - 5,2 \text{ J/K}$$

## Entropía de reacción $\Delta S^\circ_{RX}$ : Ejercicios

1. Prediga si  $\Delta S^\circ_{RX}$  es positivo o negativo en cada uno de los siguientes procesos a temperatura constante.
  - a)  $\text{AgCl}_{(s)} \rightarrow \text{Ag}^+_{(ac)} + \text{Cl}^-_{(ac)}$
  - b)  $\text{CaO}_{(s)} + \text{CO}_{2(g)} \rightarrow \text{CaCO}_{3(s)}$
  - c)  $2 \text{SO}_{2(g)} + \text{O}_{2(g)} \rightarrow 2 \text{SO}_{3(g)}$
  
2. Elija la muestra con mayor entropía:
  - a) 1 mol de  $\text{H}_{2(g)}$  a  $25^\circ\text{C}$  ó 1 mol de  $\text{H}_{2(g)}$  a  $100^\circ\text{C}$ .
  - b) 1 mol de  $\text{NaCl}_{(s)}$  ó 1 mol de  $\text{HCl}_{(g)}$  ambos a  $25^\circ\text{C}$ .

## Energía libre de Gibbs (G)

- Es la energía neta que se puede usar para **realizar trabajo** y además para determinar la **espontaneidad de una reacción**.
- Es una función de estado y una propiedad extensiva.



$C_{(s, \text{diamante})} \rightarrow$



$C_{(s, \text{grafito})}$



## Energía libre de Gibbs

La **espontaneidad** depende de la variación de entalpía ( $\Delta H$ ) y de la variación de entropía ( $\Delta S$ ) a una **determinada temperatura**.

A temperatura constante:

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

Para una reacción:

$\Delta G < 0$	$\Delta G = 0$	$\Delta G > 0$
Espontánea	Equilibrio	No espontánea



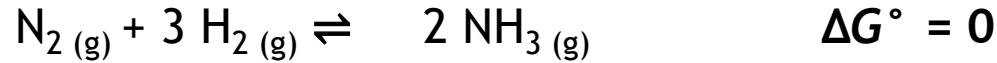
## Energía libre de Gibbs

La espontaneidad y entalpía:

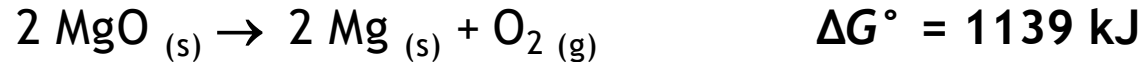
- Muchos cambios exotérmicos son espontáneos:  
Disolución  $\text{MgSO}_4$  en agua  $\Delta H^\circ = - 91,2 \text{ kJ/mol}$
- Muchos cambios endotérmicos son espontáneos:  
Disolución  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  en agua  $\Delta H^\circ = 26,4 \text{ kJ/mol}$
- La **variación de entalpía** no es indicativo de espontaneidad.

## Energía libre de Gibbs. Ejemplos

- La reacción está en equilibrio:



- La reacción es no espontánea:



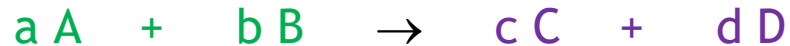
- La reacción es espontánea:



# Energía libre estándar de reacción $\Delta G^\circ_{Rx}$

La energía libre de Gibbs estándar de una reacción(  $\Delta G^\circ_{Rx}$ ) esta dada por:

$$\Delta G^\circ_{Rx} = \sum \Delta G^\circ_f \text{ productos} - \sum \Delta G^\circ_f \text{ reactantes}$$



$$\Delta G^\circ_{Rx} = [c \Delta G^\circ_{fC} + d \Delta G^\circ_{fD}] - [a \Delta G^\circ_{fA} + b \Delta G^\circ_{fB}]$$

$\Delta G^\circ_f$  es la energía libre estándar de formación de un compuesto.

## Energía libre de Gibbs. Ejemplo

Determine  $\Delta G^\circ$  para la siguiente reacción a 25 °C y diga si es espontánea:



Datos:

$$\Delta G^\circ_f \text{CO}_2 (\text{g}) = - 394,4 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta G^\circ_f \text{CH}_4 (\text{g}) = - 50,8 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta G^\circ_f \text{H}_2\text{O} (\text{l}) = - 237,2 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta G^\circ_f \text{O}_2 (\text{g}) = 0 \text{ kJ/mol}$$

## Energía libre estándar de reacción $\Delta G^\circ_{Rx}$ : Ejemplo



$$\Delta G^\circ_{Rx} = \sum \Delta G^\circ_{f \text{ productos}} - \sum \Delta G^\circ_{f \text{ reactantes}}$$

$$\Delta G^\circ_{Rx} = [ 1 \Delta G^\circ_f \text{CO}_{2(g)} + 2 \Delta G^\circ_f \text{H}_2\text{O}_{(l)} ] - [ 1 \Delta G^\circ_f \text{CH}_{4(g)} + 2 \Delta G^\circ_f \text{O}_{2(g)} ]$$

$$\Delta G^\circ_{Rx} = [ 1 \text{mol} (-394,4 \text{ kJ/mol}) + 2 \text{mol} (-237,2 \text{ kJ/mol}) ] - [ 1 \text{mol} (-50,8 \text{ kJ/mol}) + 2 \text{mol} (0 \text{ kJ/mol}) ]$$

$$\Delta G^\circ_{Rx} = -818 \text{ kJ} \quad \text{Reacción espontánea}$$

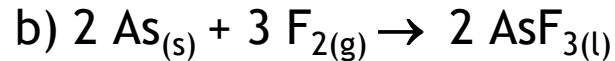
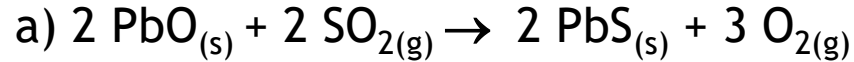
## Espontaneidad de una reacción

Depende del signo de  $\Delta G$ , el cual depende de los signos y magnitudes de  $\Delta H$  y  $-T\Delta S$ .

$\Delta H$	$\Delta S$	$-T\Delta S$	$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$	Espontaneidad	Ejemplo
+	+	-	Depende de T	Espontánea a altas T, no espontánea a bajas T	$\text{H}_2\text{O}_{(s)} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_{(l)}$
+	-	+	+	No espontánea a todas T	$3 \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{O}_3$
-	+	-	-	Espontánea a todas T	$2 \text{O}_3 \rightarrow 3 \text{O}_2$
-	-	+	Depende de T	Espontánea a bajas T, no espontánea a altas T	$\text{H}_2\text{O}_{(l)} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_{(s)}$

## Energía libre de Gibbs. Ejemplos

1. Predecir la espontaneidad de las siguientes reacciones:

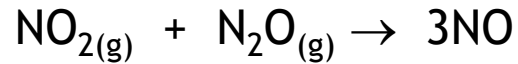


Datos:

	$\Delta H^\circ$ (kJ)	$\Delta S^\circ$ (J/K)
a)	+ 830,8	+ 168
b)	- 1643	- 0,316
c)	+ 110,5	- 89,4

## Energía libre de Gibbs. Ejemplos

2. A continuación se presenta una reacción y sus correspondientes variables termodinámicas. Calcular  $\Delta H^\circ_{Rx}$ ,  $\Delta S^\circ_{Rx}$  y  $\Delta G^\circ_{Rx}$ .



Datos:

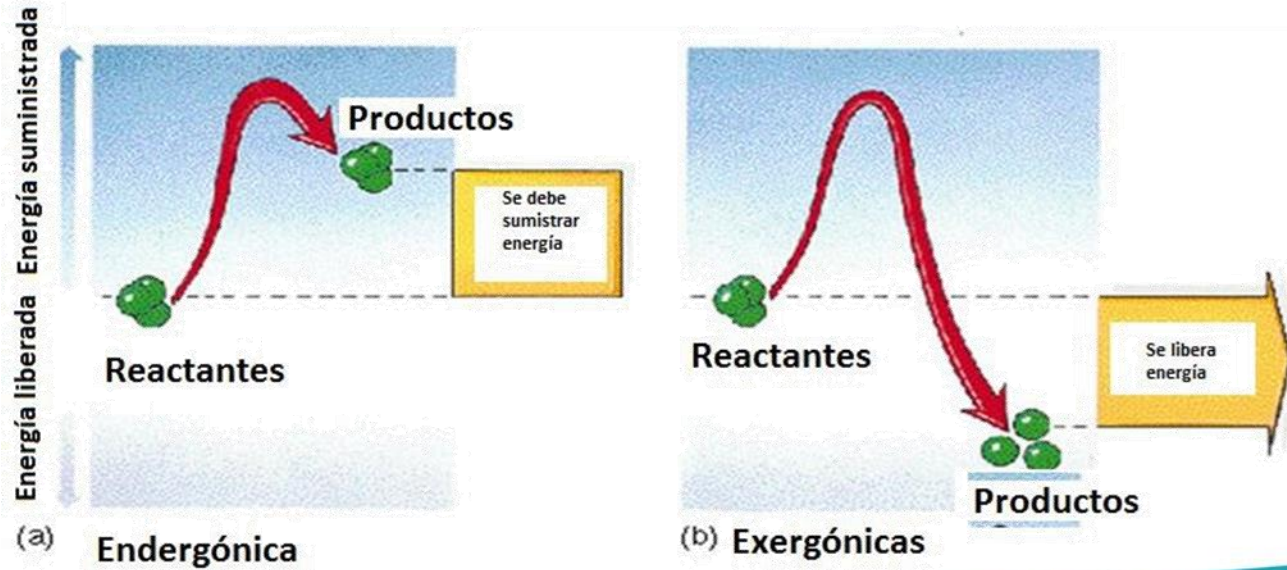
	$\text{NO}_2 \text{ (g)}$	$\text{N}_2\text{O} \text{ (g)}$	$\text{NO}$
$S^\circ \text{ (J/mol.K)}$	240,5	220	210,6
$\Delta H^\circ_f \text{ (kJ/mol)}$	33,8	81,6	90,4



# Reacciones endergónicas y exergónicas

En base a la variación de la energía libre, se puede clasificar las reacciones en endergónicas y exergónicas.

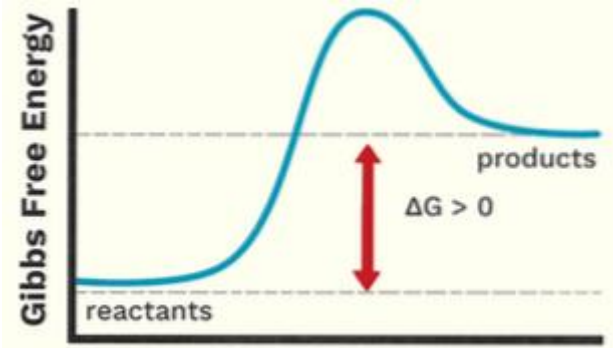
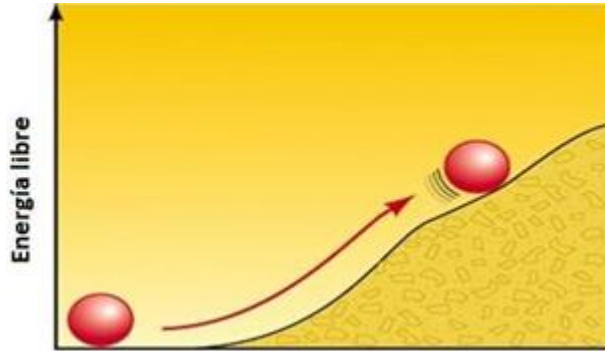
Energía en las reacciones químicas



# Energía libre de Gibbs. Reacciones endergónicas

Una reacción endergónica es una reacción no espontánea o desfavorable, por eso el incremento de energía libre es positivo, así:  $\Delta G > 0$ .

**Ejemplo:** Procesos anabólicos.

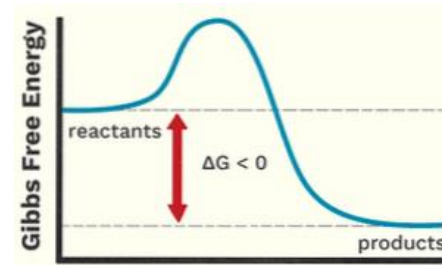
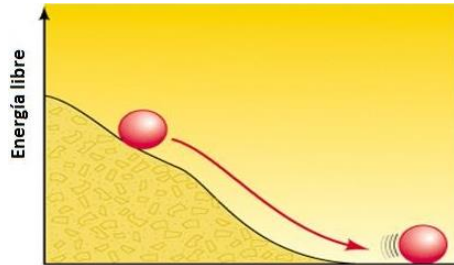


# Energía libre de Gibbs. Reacciones exergónicas

A temperatura y presión constantes, una reacción exergónica se define como una reacción con incremento de energía libre negativa, así:  $\Delta G < 0$ .

Significa que es espontánea.

**Ejemplo:** La respiración celular, donde al oxidar la glucosa genera energía para realizar funciones vitales.



## Energía libre de Gibbs. Reacciones acopladas

Son aquellas donde la energía libre de una reacción (exergónica) es utilizada para conducir/dirigir una segunda reacción (endergónica). Los cambios de energía libre de reacciones acopladas son aditivos. **Ejemplo:**

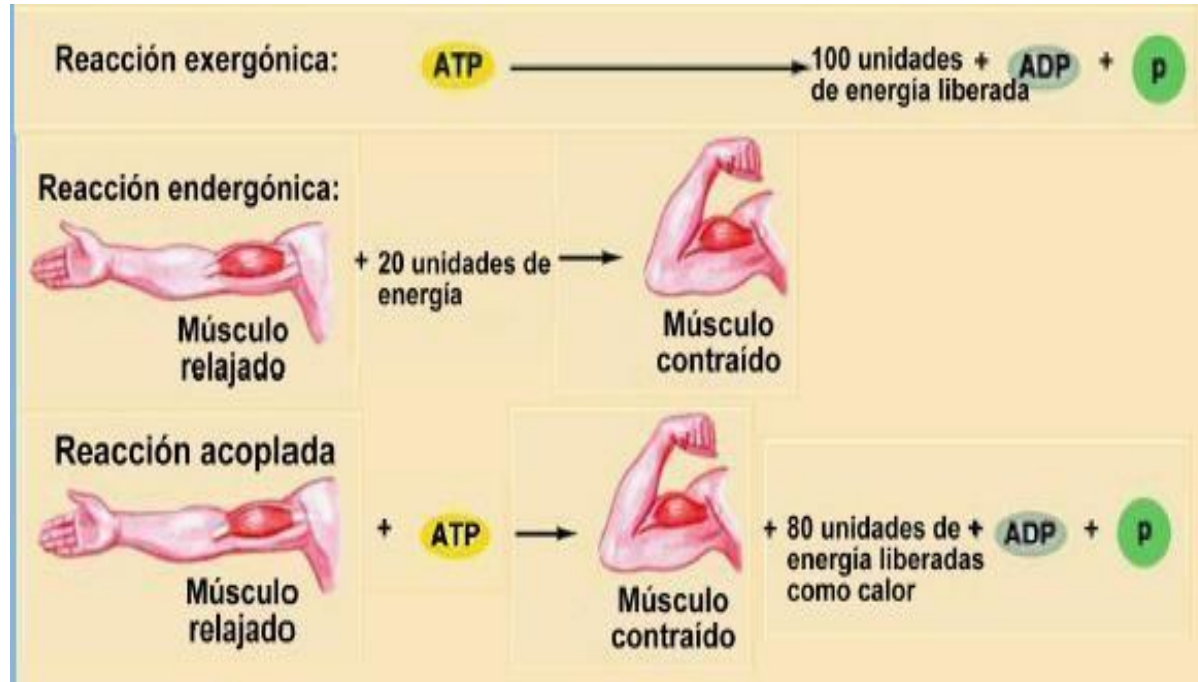
**Reacción catalizada por una enzima:**



**Reacción acoplada:**



# Energía libre de Gibbs. Reacciones acopladas



# Resultados de aprendizaje

- Conocer los conceptos de entalpía, entropía y energía libre de Gibbs.
- Calcular las variaciones de entalpía, entropía y energía libre en una reacción.
- Diferenciar entre una reacción exotérmica de una endotérmica y entre una reacción exergónica y endergónica.
- Predecir la espontaneidad de las reacciones químicas.

