

**Teoría, Dra. Sandra Signorella**

**Profesora Titular  
Área Química General e  
Inorgánica**

**Tema TERMODINÁMICA**

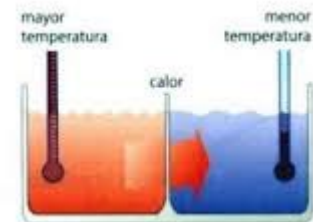


**Año 2026**



# TERMODINÁMICA

- **Conceptos básicos**
  - Procesos espontáneos
  - Procesos reversibles e irreversibles
    - Entropía
  - Cambios de entropía en expansión adiabática, cambios de estado y disolución de sales
- **Segunda ley de la Termodinámica**
  - Entropía de sistema y entorno
    - Entropía y calor
    - Cálculo de entropía
  - 3ra Ley de la Termodinámica
    - Energía Libre de Gibbs
    - Cálculo de energía libre
    - Espontaneidad y  $\Delta G$



# PROCESOS ESPONTÁNEOS

Ocurren sin  
intervención de un  
estímulo externo



Los procesos espontáneos en una dirección no pueden ocurrir espontáneamente en la dirección opuesta en las mismas condiciones

Espontáneo

No espontáneo

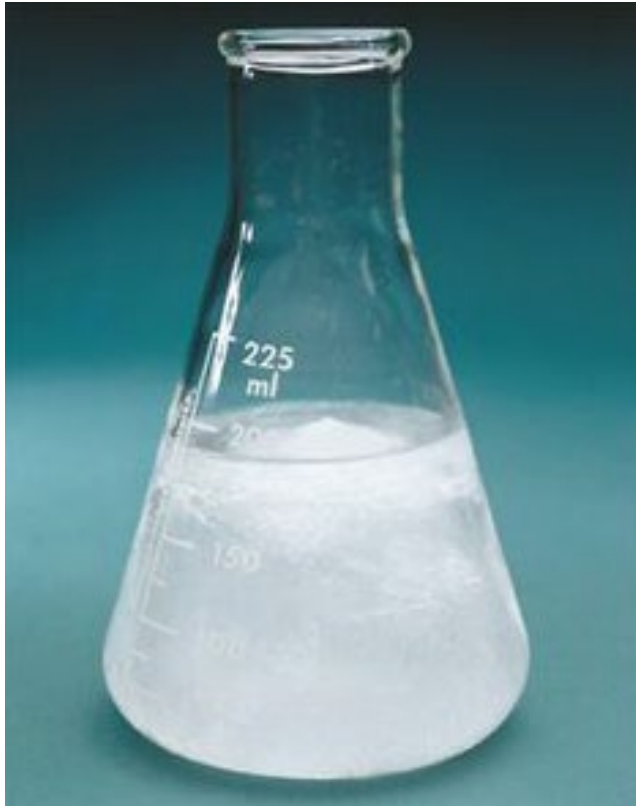


Espontáneo

No espontáneo

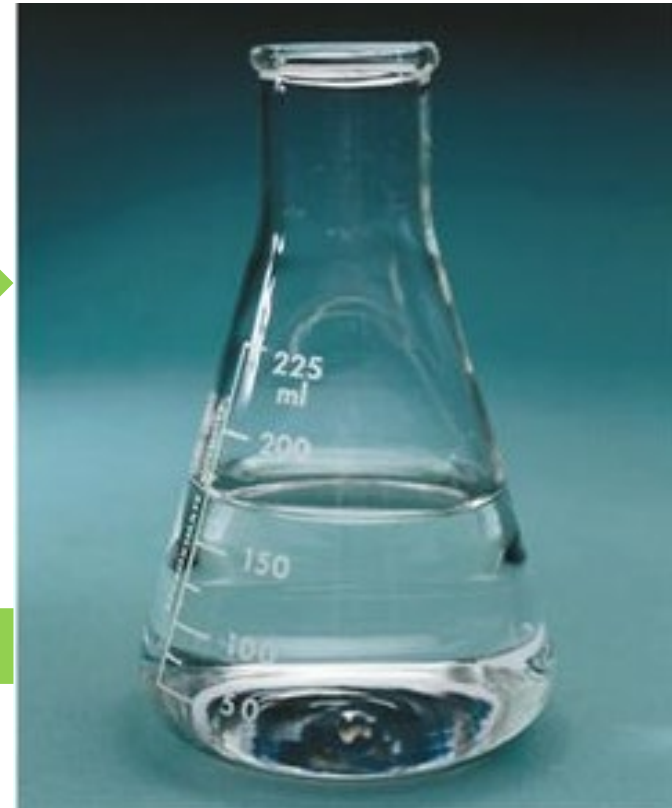


# Al variar las condiciones el proceso inverso puede ser espontáneo



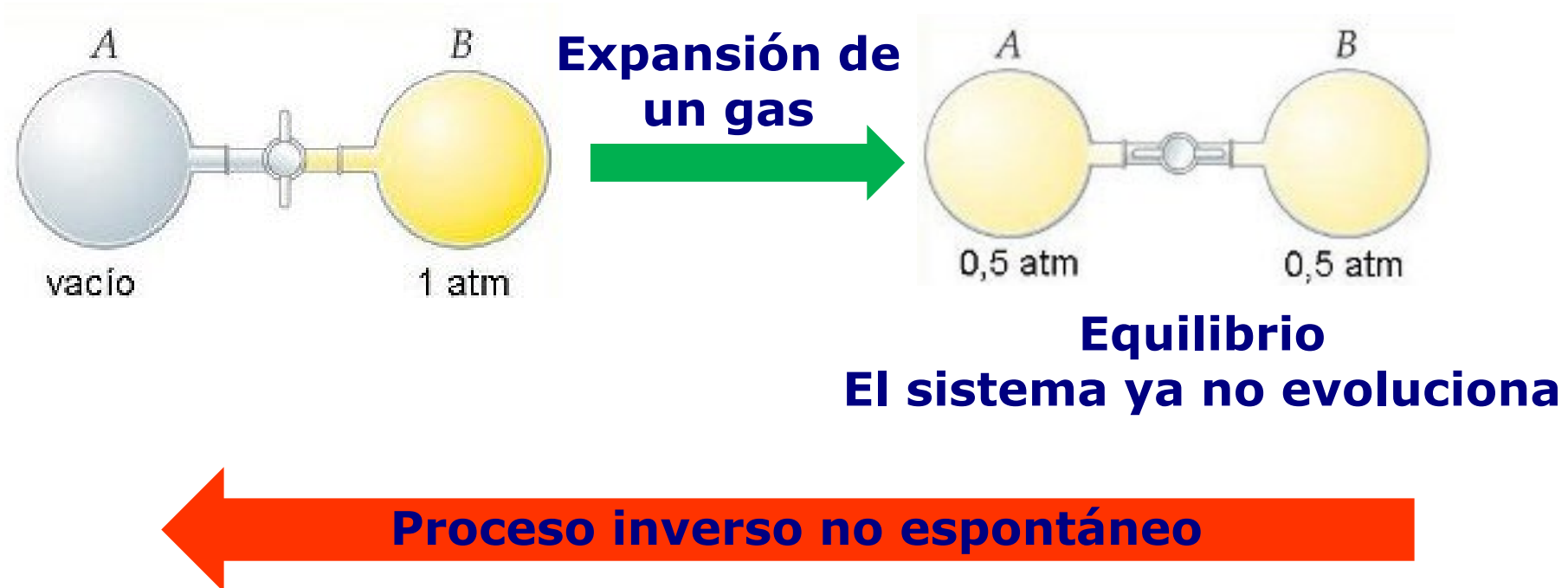
**Espontáneo a 10°C**

**Espontáneo a -10°C**



# PROCESO ESPONTÁNEO

- Ocorre sin influencia externa (puede ser lento)
- Mueve el sistema hacia un estado de equilibrio
- Depende de la temperatura, presión, composición



**A 0°C (el punto de fusión del hielo) la fusión y la solidificación ocurren con igual velocidad.**

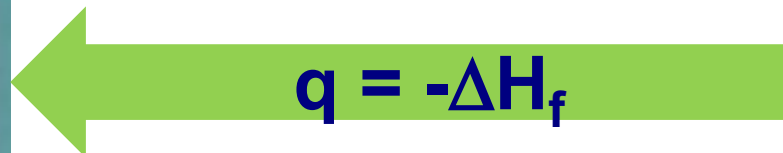
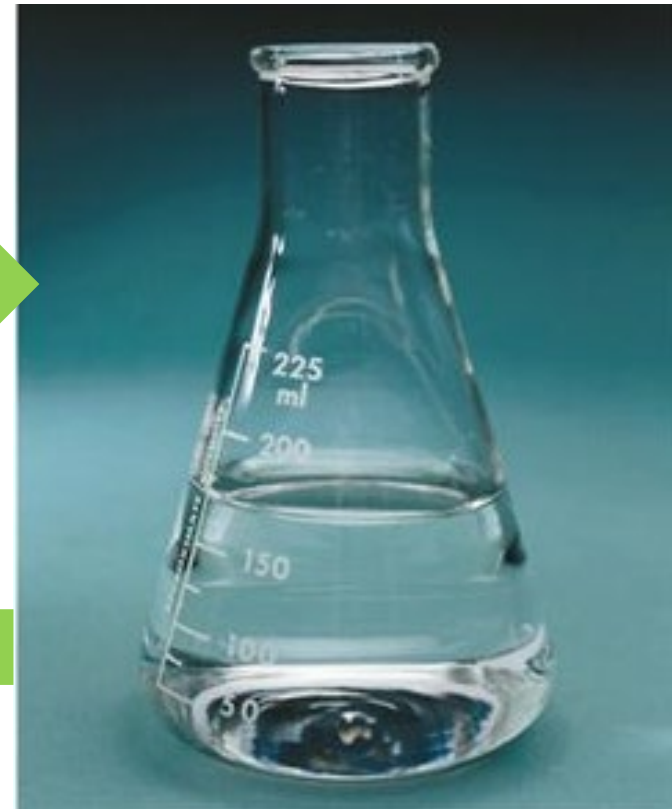
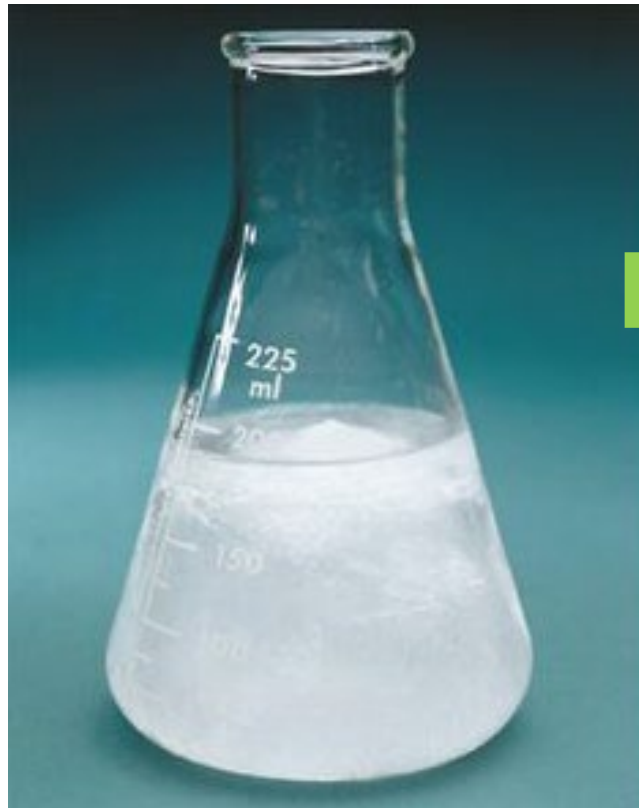
**El proceso no es espontáneo en ninguna dirección**

**El hielo y el agua líquida se hallan en equilibrio a 0°C**



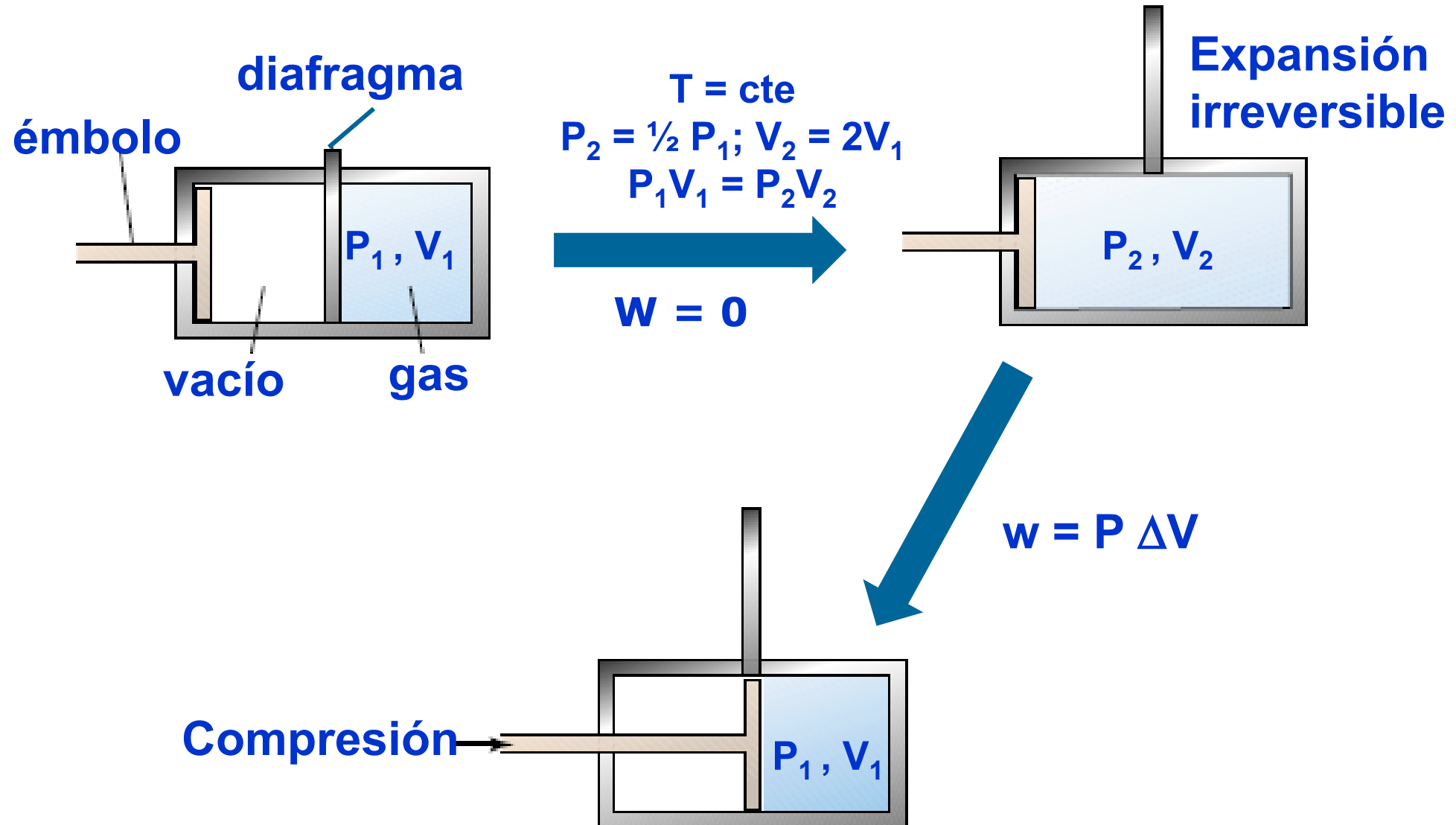
# PROCESO REVERSIBLE

Se puede retornar al estado inicial por el mismo camino



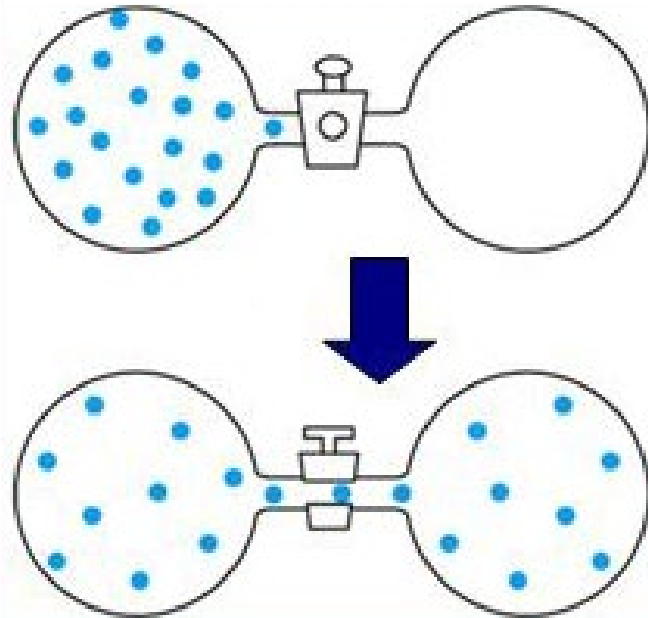
# PROCESO IRREVERSIBLE

No se puede retornar al estado inicial por el mismo camino.  
Debe seguirse un camino diferente (distinto q ó w)



# ENTROPÍA (S)

Grado de desorden



## Expansión isotérmica

$$T = \text{cte}$$

$$P_1V_1 = P_2V_2 = nRT$$

$$w = 0$$

$$q = 0$$

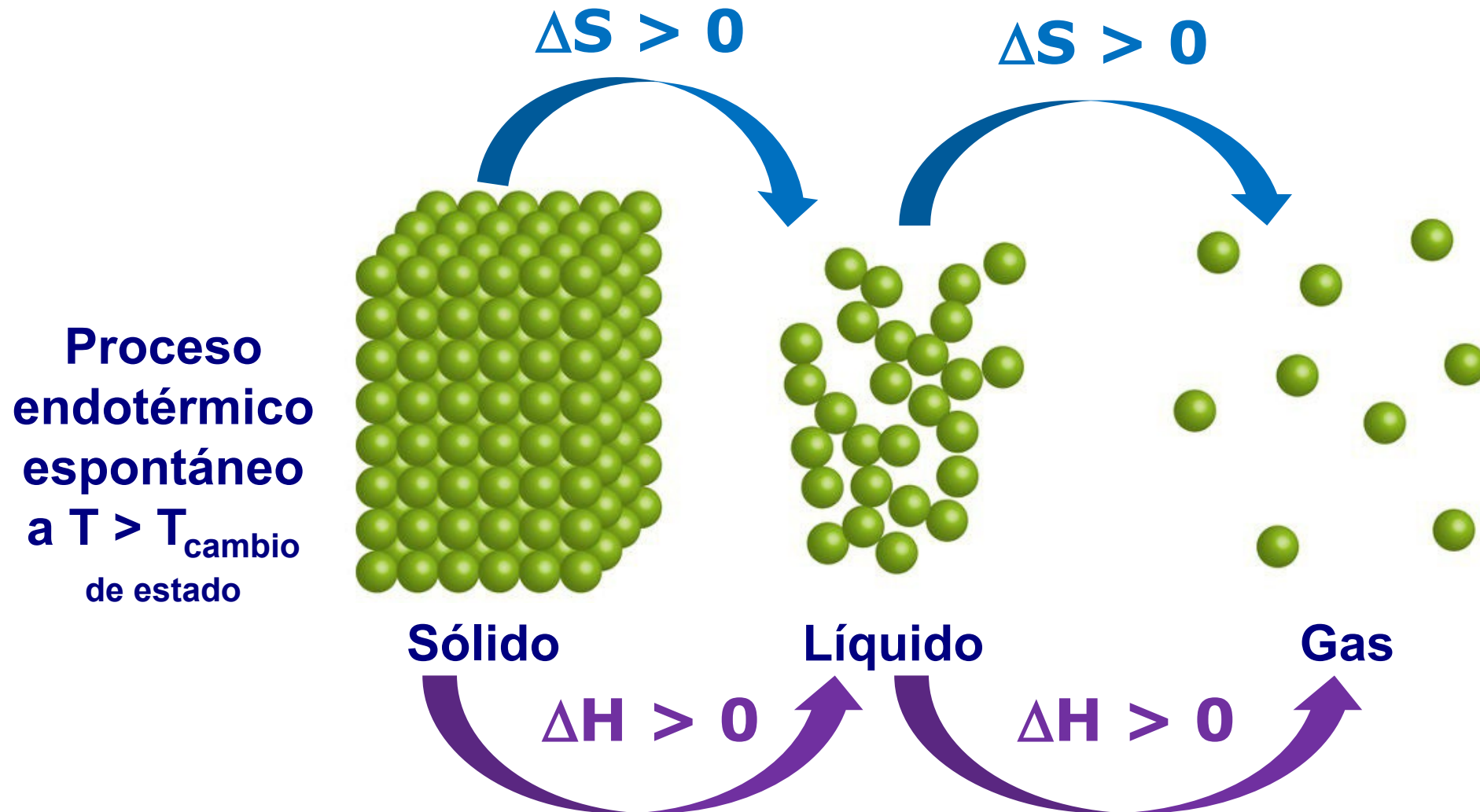
$$\Delta E = 0$$

El proceso es espontáneo

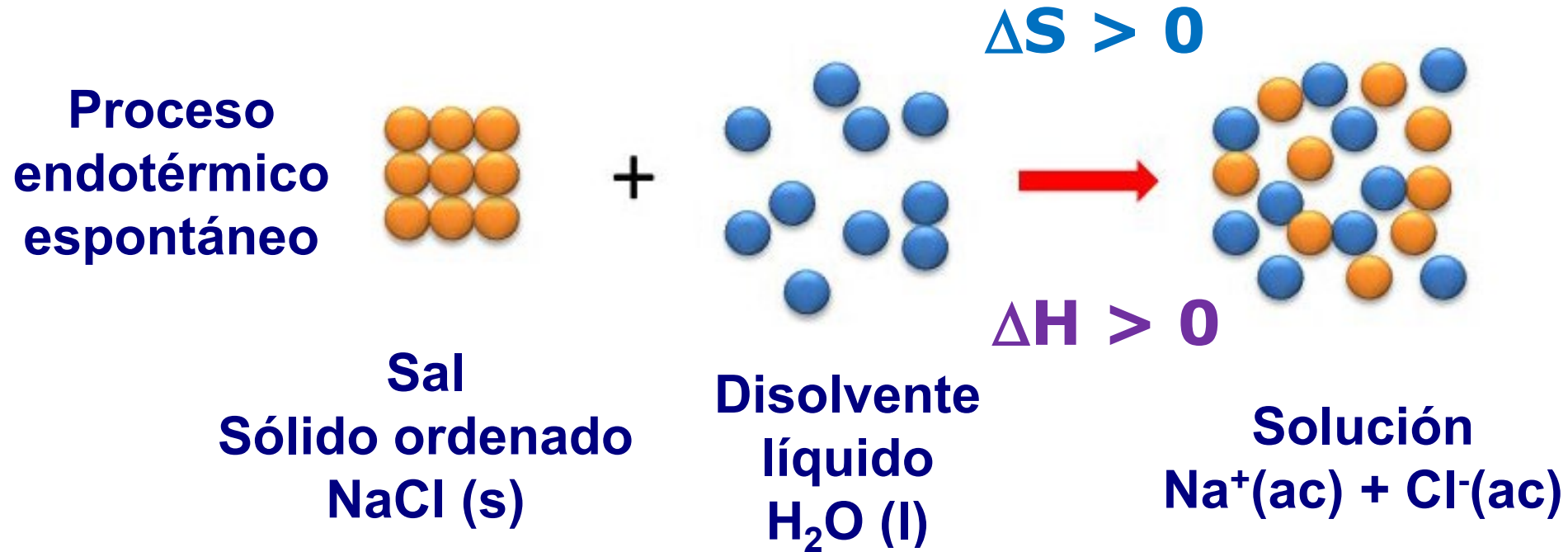
$$\Delta S > 0$$

**Los procesos que van acompañados de un aumento del desorden tienden a ocurrir espontáneamente**

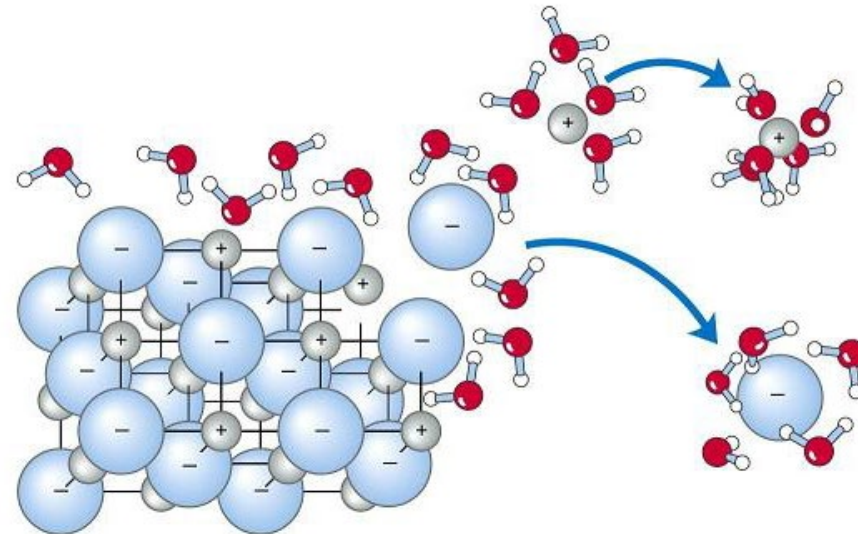
# VARIACIÓN DE ENTROPÍA EN LOS CAMBIOS DE ESTADO DE AGREGACIÓN: $S_{\text{gas}} > S_{\text{líquido}} > S_{\text{sólido}}$



# DISOLUCIÓN DE UN SÓLIDO IÓNICO EN AGUA



El aumento de desorden al separar cationes de aniones del sólido es mayor que el ordenamiento de moléculas de agua en torno a los iones disueltos



## 2da LEY DE LA TERMODINÁMICA

La entropía del universo no se conserva, sino que aumenta en todos los procesos espontáneos (irreversibles) y se mantiene constante en procesos reversibles

En los procesos espontáneos (irreversibles) la entropía del universo aumenta:

$$\Delta S_{\text{universo}} = \Delta S_{\text{total}} = \Delta S_{\text{sistema}} + \Delta S_{\text{entorno}} > 0$$

Si el sistema está aislado:  $\Delta S_{\text{ent}} = 0$  y  $\Delta S_{\text{sistema}} > 0$

En los procesos reversibles la entropía no cambia

$$\Delta S_{\text{universo}} = \Delta S_{\text{total}} = \Delta S_{\text{sistema}} + \Delta S_{\text{entorno}} = 0$$

Si el sistema está aislado:

$$\Delta S_{\text{entorno}} = 0 \text{ y } \Delta S_{\text{sistema}} = 0$$

# ENTROPÍA DE CAMBIO DE ESTADO DE AGREGACIÓN

Estos procesos son reversibles si el sistema y los alrededores están a igual T

$$\Delta S_{\text{sistema}} = -\Delta S_{\text{entorno}}$$

$$\Delta S_{\text{vap}} = q_{\text{vap}} / T_{\text{eb}} \quad (T_{\text{eb}} = \text{temperatura ebullición})$$

$$\Delta S_{\text{fus}} = q_{\text{fus}} / T_{\text{fus}} \quad (T_{\text{fus}} = \text{temperatura fusión})$$

**Fusión de hielo en agua a 0°C y 1 atm**

$$\Delta H_{\text{fus}} = 6,01 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta S_{\text{fus}} = 6,01 \text{ kJ mol}^{-1} / 273 \text{ K} = 0,022 \text{ kJ mol}^{-1}\text{K}^{-1} = 22 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$$

# La entropía del sistema es una función de estado

$$\Delta S = S_{\text{final}} - S_{\text{inicial}}$$

$$\Delta S_{\text{Reacción}}^0 = \sum n S_{\text{Productos}}^0 - \sum m S_{\text{Reactivos}}^0$$

$\Delta S > 0 \Rightarrow$  estado final más desordenado

$\Delta S < 0 \Rightarrow$  estado final más ordenado

**Se espera un aumento de entropía del sistema si:**

**-Se forman líquidos o soluciones a partir de sólidos.**

**-Se forman gases a partir de sólidos o líquidos.**

**-El número de moléculas de gas aumenta durante una reacción química.**

**Entropía estándar  
P = 1 atm, T = 25°C**

Sustancia	$S^{\circ}$ (J/K · mol)
H <sub>2</sub> O(l)	69.9
H <sub>2</sub> O(g)	188.7
Br <sub>2</sub> (l)	152.3
Br <sub>2</sub> (g)	245.3
I <sub>2</sub> (s)	116.7
I <sub>2</sub> (g)	260.6
C (diamante)	2.4
C (grafito)	5.69
CH <sub>4</sub> (metano)	186.2
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> (etano)	229.5
He(g)	126.1
Ne(g)	146.2

$$\Delta S_{\text{Reacción}}^0 = \sum n S_{\text{Productos}}^0 - \sum m S_{\text{Reactivos}}^0$$



**Predicción:**  $\Delta S_{\text{reacción}} > 0$

**Cálculo**  $\Delta S_r^0 = S_{\text{CaO}(\text{s})}^0 + S_{\text{CO}_2(\text{g})}^0 - S_{\text{CaCO}_3(\text{s})}^0 =$

$$= 39,8 \text{ J K}^{-1} + 213,6 \text{ J K}^{-1} - 92,9 \text{ J K}^{-1} = 160,5 \text{ J K}^{-1}$$



**Predicción:**  $\Delta S_{\text{reacción}} < 0$

**Cálculo**  $\Delta S_r^0 = 2 S_{\text{O}_3(\text{g})}^0 - 3 S_{\text{O}_2(\text{g})}^0 =$

$$= 2 \times 237,6 \text{ J K}^{-1} - 3 \times 205 \text{ J K}^{-1} = -139,8 \text{ J K}^{-1}$$



**Espontáneo**



**Predicción:  $\Delta S_{\text{reacción}} < 0$**

$$\Delta S_r^0 = 2S^0_{\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s})} - 3S^0_{\text{O}_2(\text{g})} - 4S^0_{\text{Fe}(\text{s})} =$$

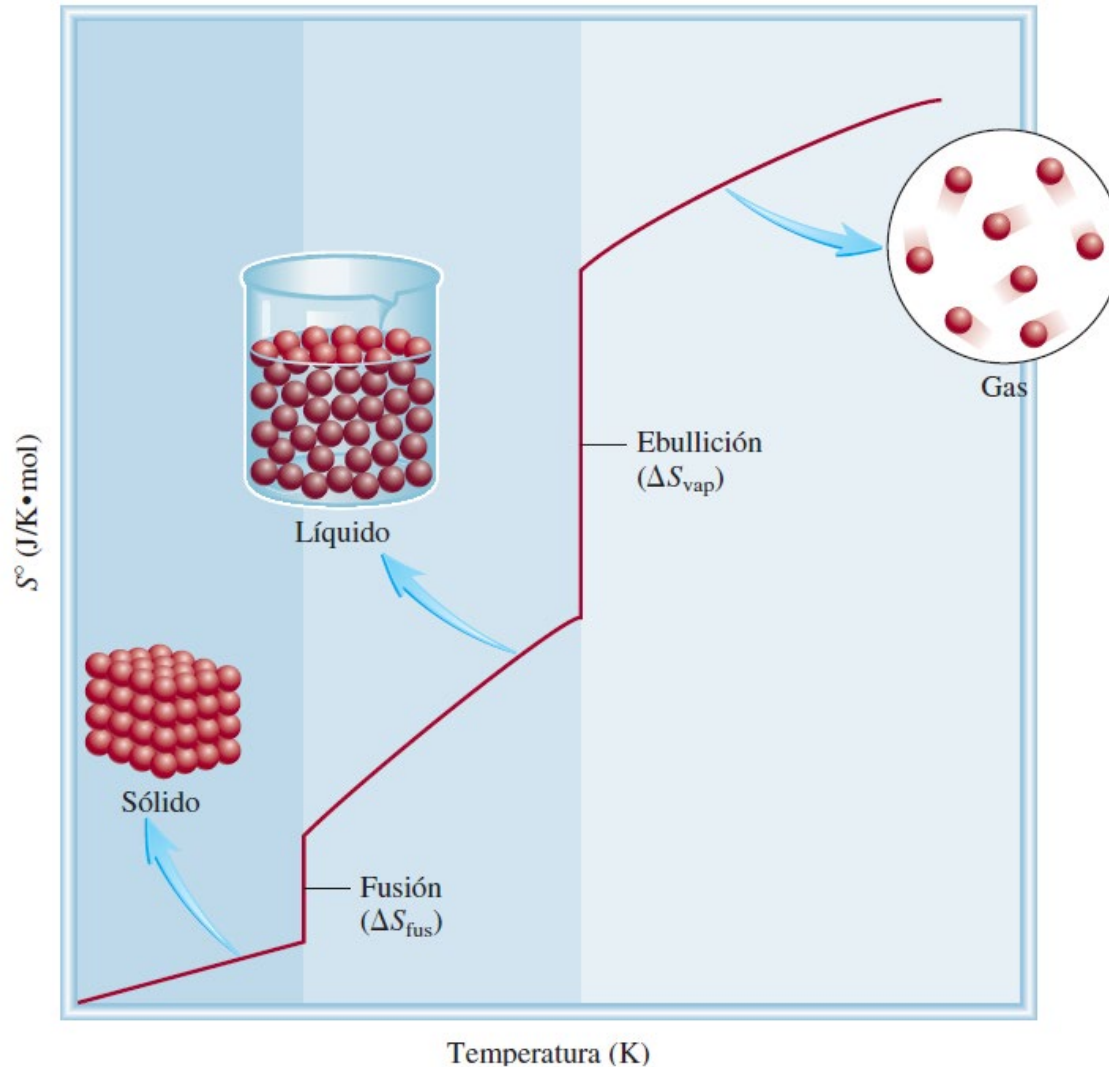
$$2 \times 90 \text{ J K}^{-1} - 3 \times 205 \text{ J K}^{-1} - 4 \times 27,2 \text{ J K}^{-1} = -543,8 \text{ J K}^{-1}$$

$$\Delta S_{\text{entorno}} > 0$$

**Reacción exotérmica que produce mayor desorden en el entorno**

# Tercera ley de la termodinamica

La entropia de una sustancia cristalina perfecta es cero a la temperatura del cero absoluto



Los valores de entropía son **valores absolutos**, no relativos.

A 1 atm, se llama Entropía estándar  $S^0$

Como  $\Delta S = S_f - S_i$  si se mide  $\Delta S$  al calentar desde 0K, puede conocerse el valor absoluto a cualquier temperatura

# ***CAMBIOS DE ENTROPÍA DEL ENTORNO*** ***en un proceso espontáneo***

$$\Delta S_{\text{universo}} = \Delta S_{\text{sistema}} + \Delta S_{\text{entorno}} > 0$$

$$\text{A } T=\text{cte: } \Delta S_{\text{entorno}} = -\Delta H_{\text{sistema}} / T$$



$$\Delta S_r^0 = -543,8 \text{ J K}^{-1}$$

$$\Delta H_r^0 = 2 \Delta H_f^0 \text{ Fe}_2\text{O}_3(\text{s}) = -1644,4 \text{ kJ}$$

$$\Delta S_{\text{entorno}}^0 = -\Delta H_r^0 / T = +1644,4 \text{ kJ} / 298 \text{ K} \\ = 5518 \text{ J K}^{-1}$$

$$\Delta S_{\text{universo}} = (-543,8 + 5518) \text{ J K}^{-1} = 4974,2 \text{ J K}^{-1}$$

# EJEMPLO DE REACCIÓN NO ESPONTÁNEA



$$\Delta S_r^0 = S^0_{\text{CaO}(\text{s})} + S^0_{\text{CO}_2(\text{g})} - S^0_{\text{CaCO}_3(\text{s})} = 160,5 \text{ J K}^{-1}$$

$$\Delta H_r^0 = \Delta H_f^0_{\text{CaO}(\text{s})} + \Delta H_f^0_{\text{CO}_2(\text{g})} - \Delta H_f^0_{\text{CaCO}_3(\text{s})} = +177,8 \text{ kJ}$$

$$\begin{aligned} \Delta S_{\text{entorno}} &= -\Delta H_{\text{sistema}} / T = -177,8 \text{ kJ} / 298 \text{ K} \\ &= -0,597 \text{ kJ K}^{-1} = -597 \text{ J K}^{-1} \end{aligned}$$

$$\Delta S_{\text{universo}} = (160,5 - 597) \text{ J K}^{-1} = -436,5 \text{ J K}^{-1}$$

$$\Delta S_{\text{universo}} < 0 \Rightarrow \text{Reacción no espontánea}$$

# ***ENERGÍA LIBRE DE GIBBS: Una nueva función de estado para definir la espontaneidad de un proceso***

a T=cte

$$\Delta S_{\text{universo}} = \Delta S_{\text{sistema}} + \Delta S_{\text{entorno}}$$

$$\Delta S_{\text{universo}} = \Delta S_{\text{sistema}} - \Delta H_{\text{sistema}} / T$$

$$T \Delta S_{\text{universo}} = T \Delta S_{\text{sistema}} - \Delta H_{\text{sistema}}$$

$$- T \Delta S_{\text{universo}} = - T \Delta S_{\text{sistema}} + \Delta H_{\text{sistema}}$$

$$\Delta G = \Delta H_{\text{sistema}} - T \Delta S_{\text{sistema}}$$

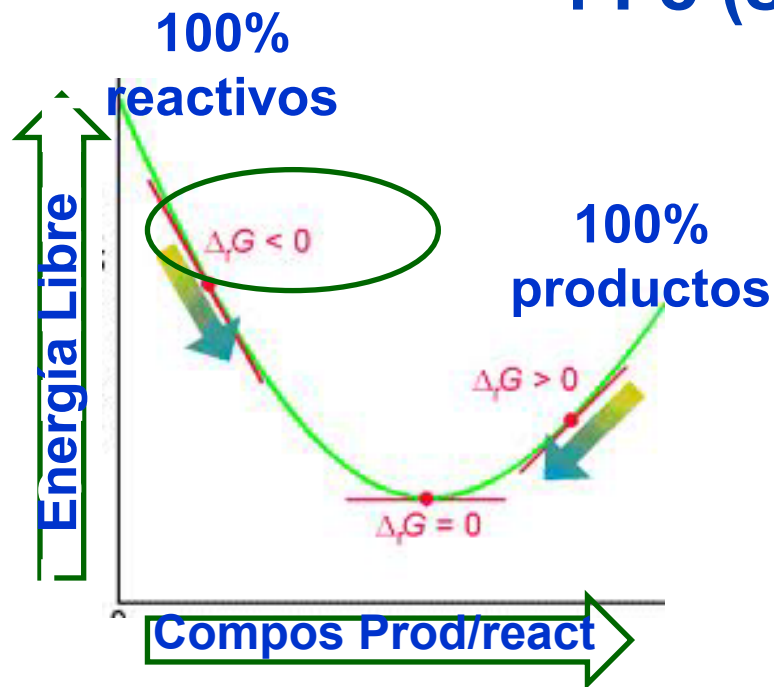
$\Delta G < 0$  proceso espontáneo

$\Delta G = 0$  sistema en equilibrio

$\Delta G > 0$  proceso no espontáneo

# EJEMPLO DE APLICACIÓN DE LA ECUACIÓN DE GIBBS

$$\Delta G = \Delta H_{\text{sistema}} - T \Delta S_{\text{sistema}}$$



$$\Delta S_r^0 = -0,5438 \text{ kJ K}^{-1}$$

$$\Delta H_r^0 = -1644,4 \text{ kJ}$$

$$T = 298 \text{ K}$$

$$\Delta G = (-1644,4 - 298 \times (-0,5438)) \text{ kJ} = -1482,35 \text{ kJ}$$

$\Delta G < 0 \Rightarrow$  PROCESO ESPONTÁNEO

$$\Delta G_{\text{Reacción}}^0 = \sum n \Delta G_f^0(\text{productos}) - \sum m \Delta G_f^0(\text{reactivos})$$

$\Delta G_f^0$  están tabulados a  $P = 1 \text{ atm}$  y  $T = 25^\circ\text{C}$

Condiciones estándar: sólido puro, líquido puro, gas = 1 atm,  
solución: 1M, elementos:  $\Delta G_f^0 = 0$

Si  $\Delta G_r^0 < 0 \Rightarrow$  los reactivos mezclados se convertirán en productos;  $\Delta G_r^0$  es una medida de la capacidad máxima de trabajo que puede realizar el sistema

Si  $\Delta G_r^0 > 0 \Rightarrow$  la mezcla de los productos se convertirá en reactivos (la reacción opuesta es espontánea);  $\Delta G_r^0$  es una medida de la cantidad mínima de trabajo que debe realizarse sobre el sistema para que la reacción ocurra

## EJEMPLO DE APLICACIÓN



$$\Delta S_r^0 = 0,1605 \text{ kJ K}^{-1} ; \Delta H_r^0 = +177,8 \text{ kJ}$$

$$\Delta G_r^0 = \Delta H_r^0 - T \Delta S_r^0 = (177,8 - 298 \times (0,1605)) \text{ kJ} \\ = +130 \text{ kJ}$$

$$\Delta G_r^0 = \Delta G_f^0 \text{ CaO}(\text{s}) + \Delta G_f^0 \text{ CO}_2(\text{g}) - \Delta G_f^0 \text{ CaCO}_3(\text{s}) = \\ = (-604,2 - 394,4 - (-1128,8)) \text{ kJ} = +130 \text{ kJ}$$

La reacción no ocurre

Para la reacción inversa



Espontánea

## *A qué T será espontánea la reacción?*



$$\Delta S_r^0 = 0,1605 \text{ kJ K}^{-1} ; \Delta H_r^0 = +177,8 \text{ kJ}$$

**Cuando  $\Delta G_r = 0$**

$$\Delta H_r^0 / T = \Delta S_r^0$$

$$T = \Delta H_r^0 / \Delta S_r^0 = 1108 \text{ K} = 835^\circ\text{C}$$

**La reacción será espontánea a  $T > 835^\circ\text{C}$  ya que a  $T > 835^\circ\text{C}$   $\Delta G_r$  se vuelve negativo. A  $835^\circ\text{C}$  la  $p_{\text{CO}_2} = 1 \text{ atm}$**

**Ejemplo:  $T = 1113 \text{ K}$**

$$\begin{aligned} \Delta G_r &= \Delta H_r^0 - T \Delta S_r^0 = (177,8 - 1113 \times (0,1605)) \text{ kJ} \\ &= -0,837 \text{ kJ} \end{aligned}$$