

# Termodinámica Química

- *Termodinámica Química: **Conceptos básicos** y la **Primera Ley**.*
- *Entalpías **de reacción**: medida, cálculo y estimación.*
- *Entalpías **de cambio de fase**.*
  
- *Espontaneidad: Entropía, **Segunda y Tercera Ley**.*
- *La función de energía libre de Gibbs y los cálculos de espontaneidad.*

**Bibliografía:** Cap. 7 y 20 de *Petrucci*

# Termodinámica Química

## Termodinámica Química: conceptos básicos y la Primera Ley.

¿Qué es energía?

### Tipos de energía

$$\frac{1}{2}mv^2 \quad E. \text{ cinética}$$

$$mgh \quad E. \text{ potencial gravitatoria}$$

$$\frac{q_1q_2}{4\pi\epsilon_0|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \quad E. \text{ potencial eléctrica}$$

$$\epsilon_0 E^2 \quad \text{Densidad de energía OEM}$$

$$D(O = O) \quad \text{Enlaces químicos}$$

### Termodinámica



Ciencia que estudia los cambios energéticos asociados a todos los procesos físicos y químicos



# Termodinámica Química

**Termodinámica Química: conceptos básicos y la Primera Ley.**

**Objetivos de la  
Termodinámica  
Química**

**La 1<sup>o</sup> Ley: permitirá el cálculo y medida de los calores de reacción.**



**La 2<sup>a</sup> (y 3<sup>a</sup>) Ley: permitirá predecir la espontaneidad (o no) de los procesos físicos y químicos.**

# Termodinámica Química

## Termodinámica Química: conceptos básicos y la Primera Ley.

### Termodinámica: Definiciones básicas

**Universo** = Alrededores + Sistema



**Paredes**

- Rígidas o no rígidas
- Permeables o impermeables
- Adiabáticas o diatérmicas

Aislado (

Cerrado

Abierto

Adiabático

Diatérmico



**Ecuación de estado:** relaciona las variables de estado. (Ej:  $PV = nRT$ ).  
Permite definir el estado mediante un número de variables independientes (los **grados de libertad**).

**Ej: si la composición y el tamaño se fijan, hay 2 GL, P y T por ej.**

### Variables, funciones o propiedades de estado:

caracterizan el sistema, ellas o sus cambios se pueden medir.

- **Intensivas:**  $T$ ,  $P$ , densidad, composición, etc
- **Extensivas:**  $V$ ,  $U$ , etc

# Termodinámica Química

## Termodinámica Química: conceptos básicos y la Primera Ley.

### Termodinámica: Definiciones básicas

**Estado de equilibrio del sistema:** un sistema cerrado está en **equilibrio termodinámico** si las propiedades macroscópicas del mismo **no cambian con el tiempo**.

Para ello deben darse *simultáneamente tres condiciones*:

- **Equilibrio mecánico:** equilibrio entre fuerzas internas y externas del sistema (no hay flujos)
- **Equilibrio material:** la composición en cada punto del sistema no se modifica con el tiempo.
- **Equilibrio térmico:** las propiedades del sistema no cambian aunque la pared sea diatérmica ( $T$  cte y uniforme)

**Proceso:** camino a través del cual un sistema evoluciona de un estado de equilibrio a otro.

Pueden ser :

- **Isotérmicos:** ocurren a temperatura constante
- **Isócoros:** ocurren a volumen constante
- **Isobáricos:** ocurren a presión constante
- **Adiabáticos:** ocurren sin intercambio de calor
- **Cíclicos:** coinciden el punto inicial y final del proceso

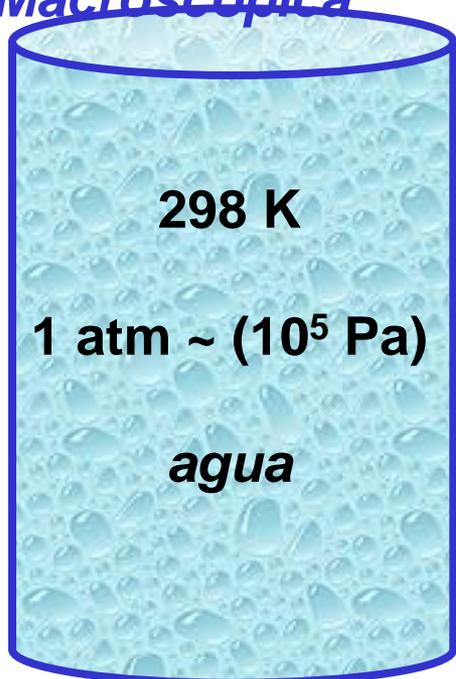
# Termodinámica Química

## Termodinámica Química: conceptos básicos y la Primera Ley.

¿Qué es la energía interna ( $U$ )?

*Escala Molecular*

*Escala Macroscópica*



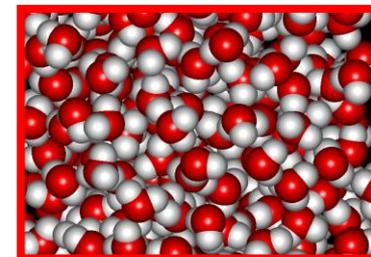
$U(p, T, n)$

$U_{\text{cinética}}$   
 $\approx 10 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$

Traslacional

Rotacional

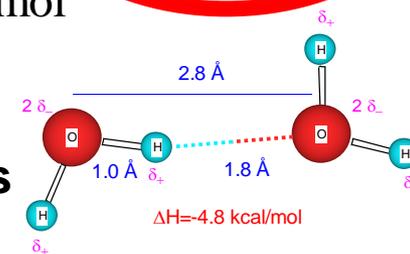
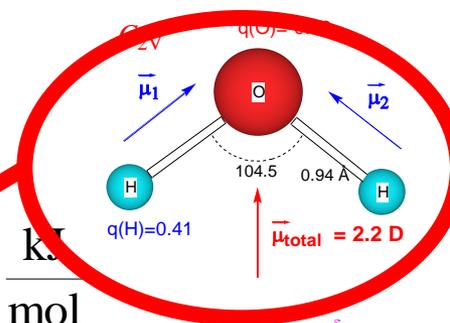
Vibracional



$U_{\text{potencial}}$

Enlaces Químicos  $\approx -10^2 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$

Interacciones entre moléculas  $\approx -10 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$



¡ Casi todo el calor de quemar combustibles viene de la ruptura y formación de **enlaces químicos** !

# Termodinámica Química

## Termodinámica Química: conceptos básicos y la Primera Ley.

### ¿ Qué es el calor ( $q$ ) ?

**Calor:** energía que se *transfiere* en virtud de diferencias de  $T$  entre sistema y entorno.

El movimiento molecular es **desordenado (caótico)**.

Depende del proceso ( **$q$  NO es función de estado**)

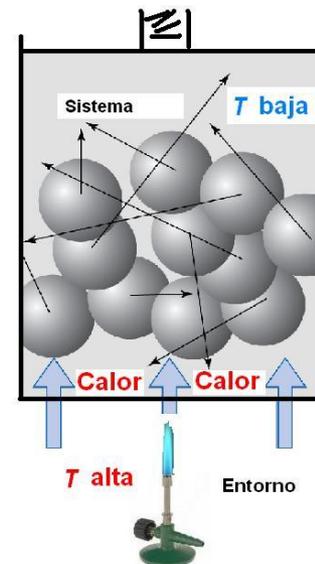
Cálculo/medición de  $q$

$$dq = I^2 R dt$$

Efecto Joule

$$dq = m C_e dT$$

Calor específico y calorimetría



# Termodinámica Química

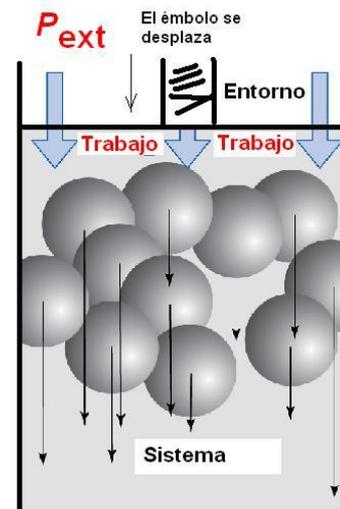
## Termodinámica Química: conceptos básicos y la Primera Ley.

### ¿ Qué es el trabajo ( $w$ ) ?

**Trabajo  $P$ - $V$ :** energía que se *transfiere* en virtud de cambios de  $V$ .

El movimiento molecular es **ordenado (coherente)**.

Depende del proceso ( **$w$  NO es función de estado**).



Cálculo de  $W$  {

$$w_{\text{rev}} = - \int_{V_A}^{V_B} p dV$$
$$w_{\text{irrev}} = - p_{\text{ext}} \Delta V$$

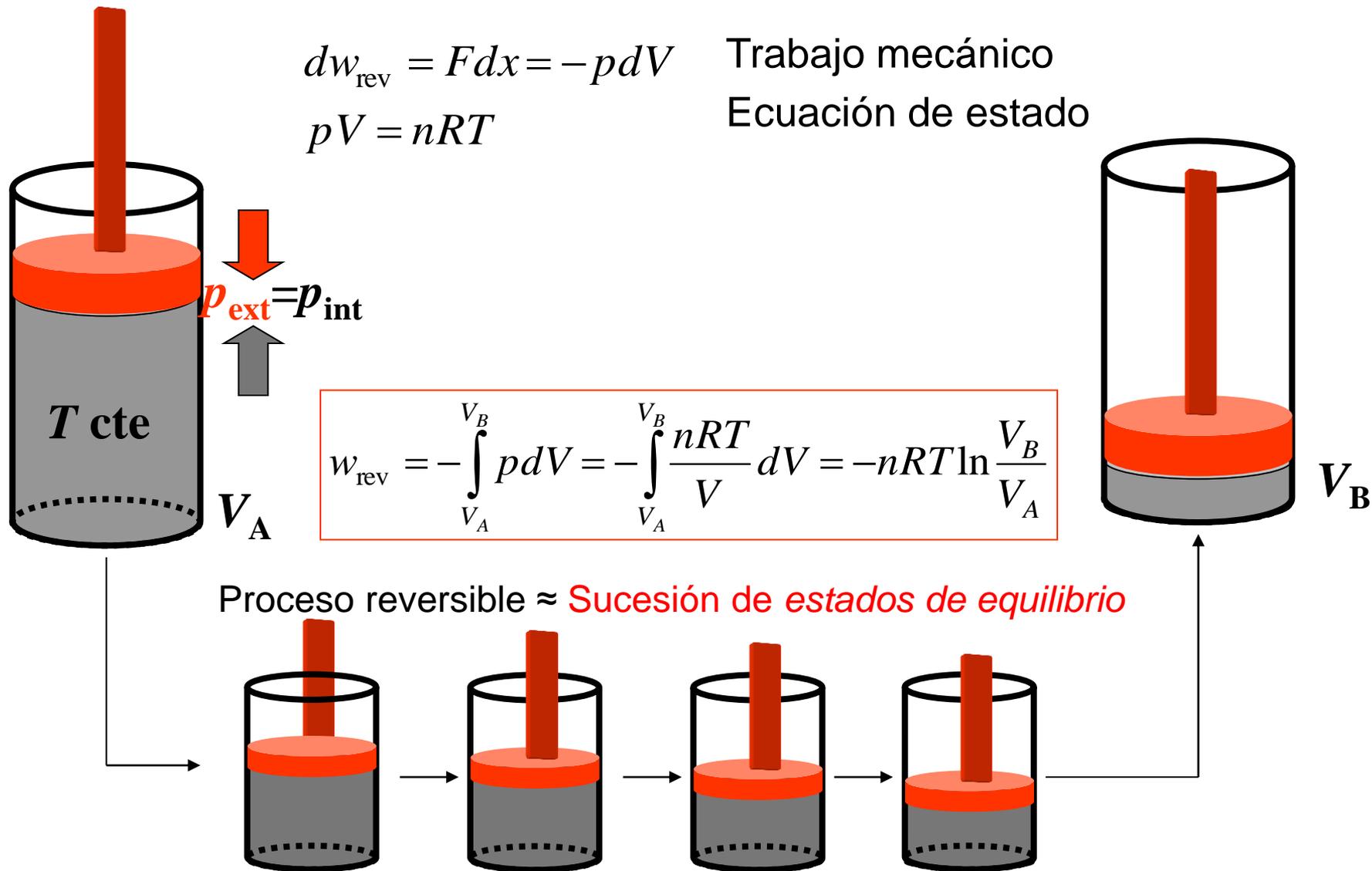
Compresión o  
expansión reversible

Compresión o  
expansión irreversible

# Termodinámica Química

## Termodinámica Química: conceptos básicos y la Primera Ley.

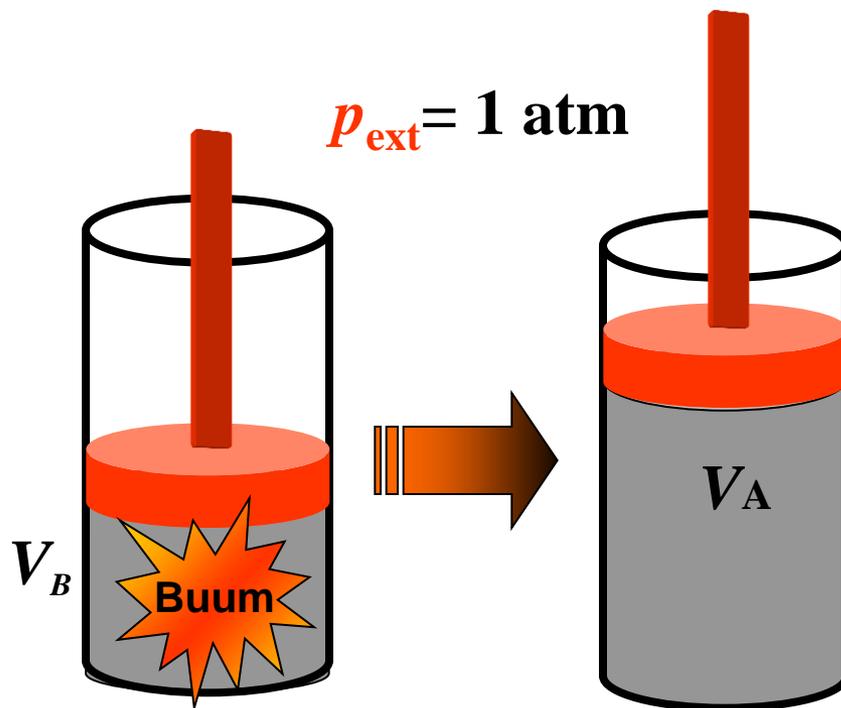
### Compresión Isotérmica Reversible de un Gas Ideal



# Termodinámica Química

## Termodinámica Química: conceptos básicos y la Primera Ley.

### Expansión Irreversible contra una $p$ constante



$$w_{\text{irrev}} = -p_{\text{ext}} \Delta V$$

Si el émbolo  
no disipa energía

# Termodinámica Química

## Termodinámica Química: conceptos básicos y la Primera Ley.

### 1ª Ley (conservación de la energía)

La energía transferida como  $q$  y  $w$  a un sistema en un proceso se almacena como energía interna  $U$  del sistema, que cambia de estado termodinámico.



$$\Delta U = U_B - U_A = q + w$$

O sea, que podemos cambiar la **energía** contenida en las moléculas  
¡ **calentando y comprimiendo** !

# Termodinámica Química

## Entalpías de Reacción: medida, cálculo y estimación

¿Cómo se libera  $U$  en una reacción química?

**Calores de reacción:** asociada a cualquier reacción química  $\text{Re} \rightarrow \text{Pr}$  existe una salida (reacciones **exotérmicas**) o entrada de calor (reacciones **endotérmicas**) en **sistemas cerrados**. En general  $q_{\text{reacción}}$  no es función de estado, pero a  $V$  o  $P$  cte sí lo es:

• si transcurre a  **$V$  cte:**  $q_v = \Delta U$

• si transcurre a  **$P$  cte:**  $q_p = \Delta H$ ,  $H = U + PV$  entalpía

definición  $H$

1ª Ley

Sólo  $W$  p-V

$$dw = -pdV$$

$p$  cte.

$$dH = dU + d(pV) = dq + dw + d(pV) = dq - pdV + d(pV) = dq_p - pdV + pdV = dq_p$$

# Termodinámica Química

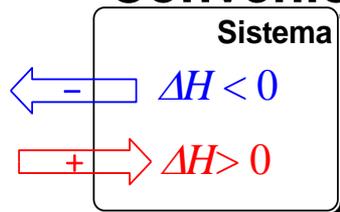
## Entalpías de Reacción: medida, cálculo y estimación

**Entalpía estándar de reacción** (a temperatura  $T$ ): es el calor asociado cuando todos los moles estequiométricos de Re en estado estándar se convierten en todos los moles de Pr en estado estándar (1 bar y  $T$ , que suele tomarse 298 K):



Todas las sustancias a 1 bar y  $T$  (si  $T = 298 \text{ K}$ , el agua es líquida)

### Convenio de signos



**exotérmico**

**endotérmico**

¡A veces se omiten  
sub y/o  
superíndices,  $\Delta H$ !

¡se dan en forma  
intensiva: **por mol  
de reacción!**



# Termodinámica Química

## Entalpías de Reacción: medida, cálculo y estimación

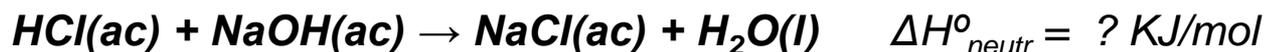
### ¿Cómo se miden los calores de reacción?

#### Problema (en la serie):

Calcular el calor de neutralización entre un ácido fuerte y una base fuerte sabiendo que cuando se mezclan **500 mL de HCl 0.200 M con 500 mL de NaOH 0.200 M** en un calorímetro cuya capacidad calorífica es **2010 J/°C** se produce una elevación de la temperatura de **2.77°C**.

#### Solución:

La reacción de neutralización es:

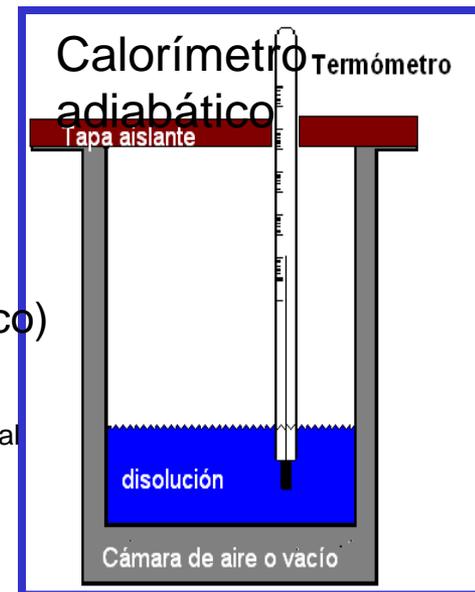


El sistema total es un **calorímetro adiabático a P cte** (no cierre hermético) que contiene el sistema reactivo. Por la 1ª ley el calor generado por la reacción se emplea en calentar el calorímetro de Capacidad calorífica  $C_{\text{cal}}$  previamente calibrada:

$$-\Delta H_{\text{neutr}} = q_{\text{cal}} = C_{\text{cal}} \Delta T = 2010 \text{ J/K} \times 2.77 \text{ K} = 5.57 \text{ KJ}$$

Pero ese calor se refiere a las cantidades reaccionadas (0.500 L x 0.200 mol/L = 0.100 mol de HCl con 0.100 mol de NaOH) de modo que **para "1 mol de reacción"**:

$$-\Delta H_{\text{neutr}} = 5.57 \text{ KJ} / 0.100 \text{ mol} = 55.7 \text{ KJ/mol}$$



### Calorimetría

# Termodinámica Química

## Entalpías de Reacción: medida, cálculo y estimación

### ¿Cómo se miden los calores de reacción?

#### Problema (en apuntes):

Cuando la hidracina ( $\text{N}_2\text{H}_4$ ) líquida se quema en exceso de oxígeno forma nitrógeno y agua. En una **bomba calorimétrica de V cte**, la temperatura asciende 3.51 K cuando se queman 1.00 g de  $\text{N}_2\text{H}_4$ . Si la capacidad calorífica de la bomba  $C_{\text{cal}}$  es de  $5510 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$ , ¿cuál es el calor desprendido en la combustión de: **a)** la muestra; **b)** un mol de hidrazina?

**Solución:** La reacción de combustión es:  $\text{N}_2\text{H}_4(l) + \text{O}_2(g) \rightarrow \text{N}_2(g) + 2\text{H}_2\text{O}(g)$

El sistema es la bomba calorimétrica con su contenido:

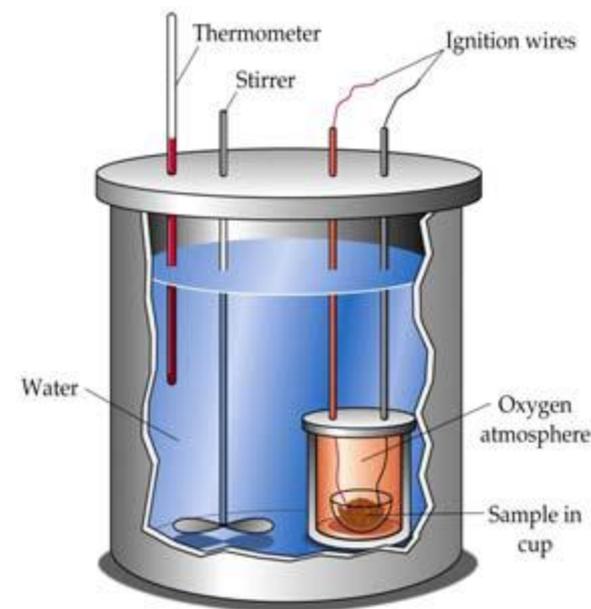
$$\Delta U_{\text{sistema}} = q_{\text{reaccion}} + q_{\text{absorbido}} = \Delta H_{\text{comb}} + q_{\text{absorbido}} = 0$$

$$-\Delta H_{\text{comb}} = q_{\text{absorbido}} = C_{\text{cal}} \Delta T$$

$$-\Delta H_{\text{comb}} = 5510 \frac{\text{J}}{\text{K}} \cdot 3.51 \text{ K} = 19.3 \text{ kJ}$$

$$\Delta H_{\text{comb}} = -19.3 \text{ kJ} \text{ muestra de } 1.00 \text{ g de } \text{N}_2\text{H}_4$$

$$\Delta H_{\text{comb}} = -19.3 \frac{\text{kJ}}{\text{g}} \cdot \frac{32.04 \text{ g } \text{N}_2\text{H}_4}{1 \text{ mol } \text{N}_2\text{H}_4} = -618 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$



# Termodinámica Química

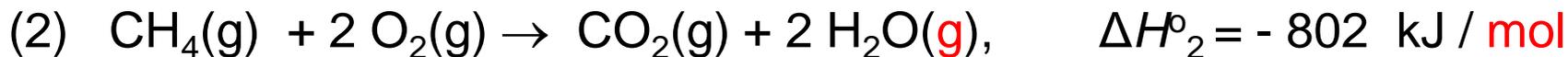
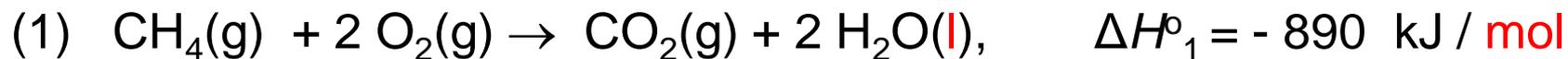
## Entalpías de Reacción: medida, cálculo y estimación

### ¿Cómo se calculan los calores de reacción?

Unos calores se pueden obtener de otros usando la **Ley de Hess**: la entalpía de un proceso no depende del número de etapas (reales o formales) en que éste se descomponga.

**Ejemplo:** La combustión de un mol de metano para dar dióxido de carbono gas y agua líquida libera 890 kJ y si es agua gas libera 802 kJ ¿Cuál es la entalpía de vaporización del agua?

**Solución:** Sabemos que:



Como  $X = ((2)-(1)) / 2$ , será

$$\Delta H^\circ_x = (\Delta H^\circ_2 - \Delta H^\circ_1) / 2 = 44 \text{ kJ / mol agua}$$

# Termodinámica Química

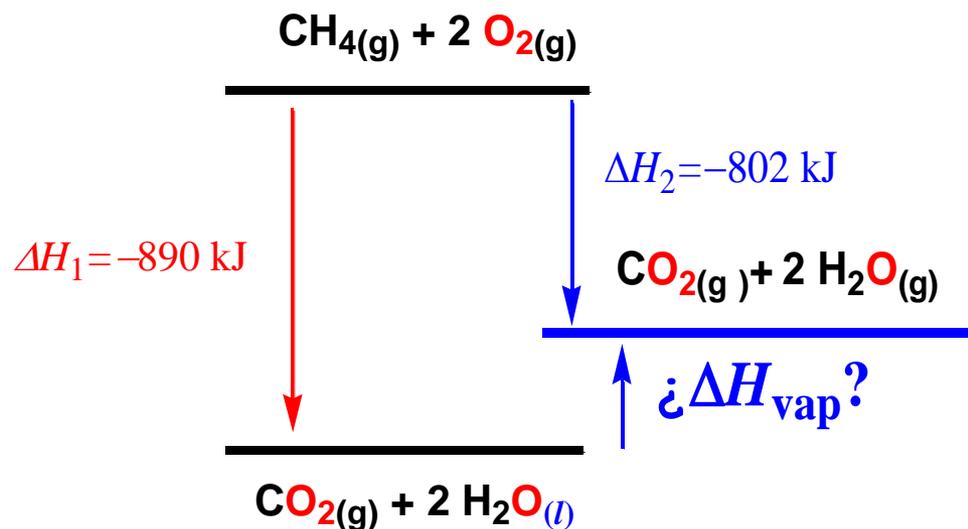
## Entalpías de Reacción: medida, cálculo y estimación

### ¿Cómo se calculan los calores de reacción?

La ley de Hess se puede plantear gráficamente para resaltar que está basada en los **ciclos termodinámicos**, en los que las variaciones de las funciones de estado no dependen del camino.

**Ejemplo:** La combustión de un mol de metano para dar dióxido de carbono gas y agua líquida libera 890 kJ y si es agua gas libera 802 kJ.

¿Cuál es la **entalpía de vaporización** del agua?



$$\Delta H_{\text{vap}} = 88 \text{ kJ}/2 \text{ mol agua} = 44 \text{ kJ/mol agua}$$

# Termodinámica Química

## Entalpías de Reacción: medida, cálculo y estimación

### ¿Cómo se calculan los calores de reacción?

**Entalpía estándar de formación de una sustancia** (a temperatura  $T$ ): es la entalpía de la reacción particular en la que se forma **1 mol** de sustancia en estado estándar (e.e.) a partir de sus elementos en e.e:

elementos (1 bar,  $T$ )  $\rightarrow$  **1 mol** sustancia (1 bar,  $T$ ),  $\Delta H^\circ_{f, T}(\text{sustancia})$

- $\text{C}(\text{grafito}, \text{s}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{g}), \Delta H^\circ_{f, 298}(\text{CO}_2(\text{g})) = - 393.5 \text{ kJ / mol}$
- $\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{l}), \Delta H^\circ_{f, 298}(\text{H}_2\text{O}(\text{l})) = - 285.8 \text{ kJ / mol}$
- $\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2(\text{g}), \Delta H^\circ_{f, 298}(\text{elem. en e.e.}) = 0 \text{ kJ / mol}$

¡todos los elementos en su e.e. tienen entalpía de formación 0!

Tabla de propiedades de e.e. (1 bar, 298 K)

# Termodinámica Química

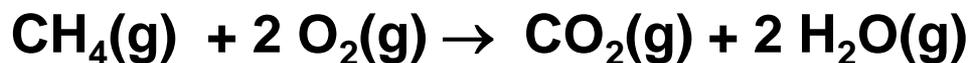
## Entalpías de Reacción: medida, cálculo y estimación

¿Cómo se calculan los calores de reacción?

$$\Delta H_{\text{reaccion}}^0 = \sum_i^{\text{productos}} \nu_i \Delta H_f^0(i) - \sum_j^{\text{reactivos}} \nu_j \Delta H_f^0(j)$$

Tabla de propiedades de e.e. (1 atm, 298 K)

**Ejemplo:** calcular la energía desprendida por la combustión completa de 1.0 g de metano a agua gas.



**Solución:**

$$\begin{aligned} \Delta H^0 &= \Delta H_f^0(\text{CO}_2(\text{g})) + 2 \Delta H_f^0(\text{H}_2\text{O}(\text{g})) - \Delta H_f^0(\text{CH}_4(\text{g})) - 2 \Delta H_f^0(\text{O}_2(\text{g})) \\ &= -393.509 \quad + 2 (-241.82) \quad - (-74.81) \quad \text{kJ / mol} \\ &= -802.3 \text{ kJ / mol CH}_4 \end{aligned}$$

Vale 0

Para 1.0 g de metano:

$$1.0 \text{ g de CH}_4 \cdot \frac{1.0 \text{ mol CH}_4}{16.0 \text{ g CH}_4} \cdot \frac{-802.3 \text{ kJ}}{1.0 \text{ mol CH}_4} = -50 \text{ kJ / g de CH}_4$$

# Termodinámica Química

## Entalpías de Reacción: medida, cálculo y estimación

¿Cómo se estiman los calores de reacción en fase gas?

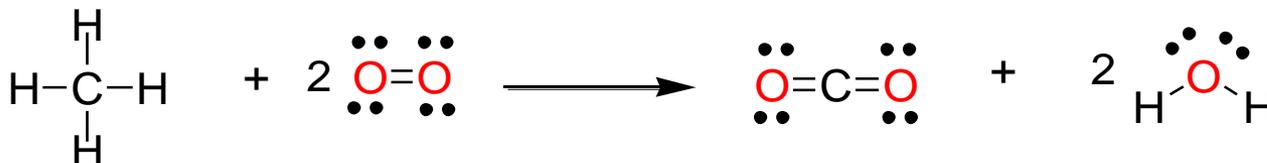
$$\Delta H_{reaccion}^0 \approx \sum_{enlaces} D^0(\text{rotos}) - \sum_{enlaces} D^0(\text{formados}) \quad \text{Tabla de } D^0$$

$D^0(\text{enlace})$  = **energía promedio de enlace**, es positiva y está tabulada.

¡Ojo! Un enlace doble NO equivale a dos sencillos:  $D^0(\text{C}=\text{C}) \neq 2 D^0(\text{C}-\text{C})$

**Ejemplo:** estima el calor de la reacción de combustión completa del  $\text{CH}_4(\text{g})$ .  
Todas las sustancias en fase gas.

**Solución:** comenzamos escribiendo la reacción en la forma en que se vean todos los enlaces (un enlace doble NO equivale a dos sencillos).



Ahora se ve que se rompen 4 enlaces C-H y 2 enlaces O=O y se forman 2 enlaces C=O y 4 enlaces O-H, luego:

$$\Delta H_{reaccion} = 4D^0(\text{C}-\text{H}) + 2D^0(\text{O}=\text{O}) - 2D^0(\text{C}=\text{O}) - 4D^0(\text{O}-\text{H}) = -808 \text{ kJ}$$

## Enlaces simples

A-B	$D^0$	$d_{A-B}$	A-B	$D^0$	$d_{A-B}$	A-B	$D^0$	$d_{A-B}$	A-B	$D^0$	$d_{A-B}$
C-H	413	1.10	N-H	391	1.01	O-H	463	0.96	F-F	155	1.26
C-C	348	1.50	N-N	163	1.47	O-O	146	1.48			
C-N	293	1.44	N-O	201	1.36	O-F	190	1.27	Cl-F	253	1.66
C-O	358	1.40	N-F	272	1.31	O-Cl	203	1.67	Cl-Cl	242	2.07
C-F	485	1.39	N-Cl	200	1.71	O-I	234	2.03			
C-Cl	328	1.79	N-Br	243	1.86				Br-F	237	1.82
C-Br	276	1.95				S-H	339	1.34	Br-Cl	218	2.22
C-I	240	2.15	H-H	436	0.74	S-F	327	1.68	Br-Br	193	2.37
C-S	259	1.81	H-F	567	0.98	S-Cl	253	2.09			
			H-Cl	431	1.38	S-Br	218	2.24	I-Cl	208	2.42
Si-H	323	1.49	H-Br	366	1.54	S-S	266	2.02	I-Br	175	2.57
Si-Si	226	2.33	H-I	299	1.74				I-I	151	2.77
Si-C	301	1.88									
Si-O	368	1.63									

## Enlaces múltiples

A-B	$D^0$	$d_{A-B}$	A-B	$D^0$	$d_{A-B}$	A-B	$D^0$	$d_{A-B}$
C=C	614	1.34	N=N	418	1.24	O=O	495	1.21
C≡C	839	1.20	N≡N	941	1.10			
C=N	615	1.38				S=O	523	1.48
C≡N	891	1.16				S=S	418	-
C=O	799	1.23						
C≡O	1072	1.13						



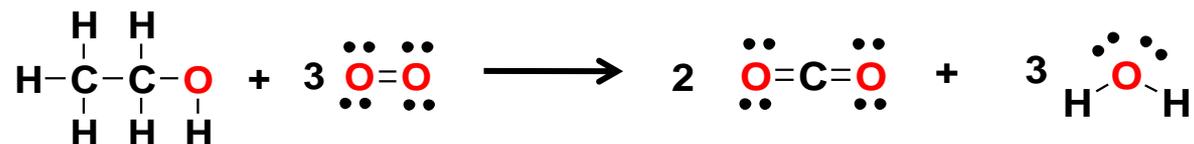
# Termodinámica Química

## Entalpías de Reacción: medida, cálculo y estimación

### Ejemplo (en la serie):

(a) calcula el calor de combustión del etanol gas usando la tabla de entalpías de formación y que el calor de vaporización de etanol es 42.6 kJ/mol.

(b) estima el calor de combustión del etanol gas usando energías de enlace.



### Solución:

(a) Primero calculamos la entalpía de formación de etanol gas a partir de la del líquido y de la de vaporización:  $-277.7 + 42.6 = -235.1$  kJ/mol. Ahora

$$\Delta H_{comb} = 2(-393.509) + 3(-241.818) - (-235.1) = -1277.4 \text{ kJ/mol etanol(g)}$$

(b) Observando los enlaces que se rompen y forman llegamos a:

$$\begin{aligned} \Delta H_{comb} &\approx 5 D(\text{C-H}) + D(\text{C-C}) + D(\text{C-O}) + D(\text{O-H}) + 3 D(\text{O=O}) - 4 D(\text{C=O}) - 6 D(\text{O-H}) = \\ &= 5(413) + 348 + 358 + 463 + 3(495) - 4(799) - 6(463) = -1255 \text{ kJ/mol etanol(g)} \end{aligned}$$

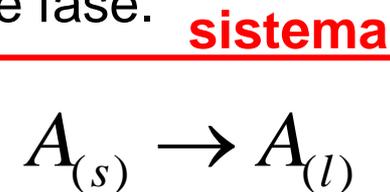
¡Esto es menos del **2% de error!**

# Termodinámica Química

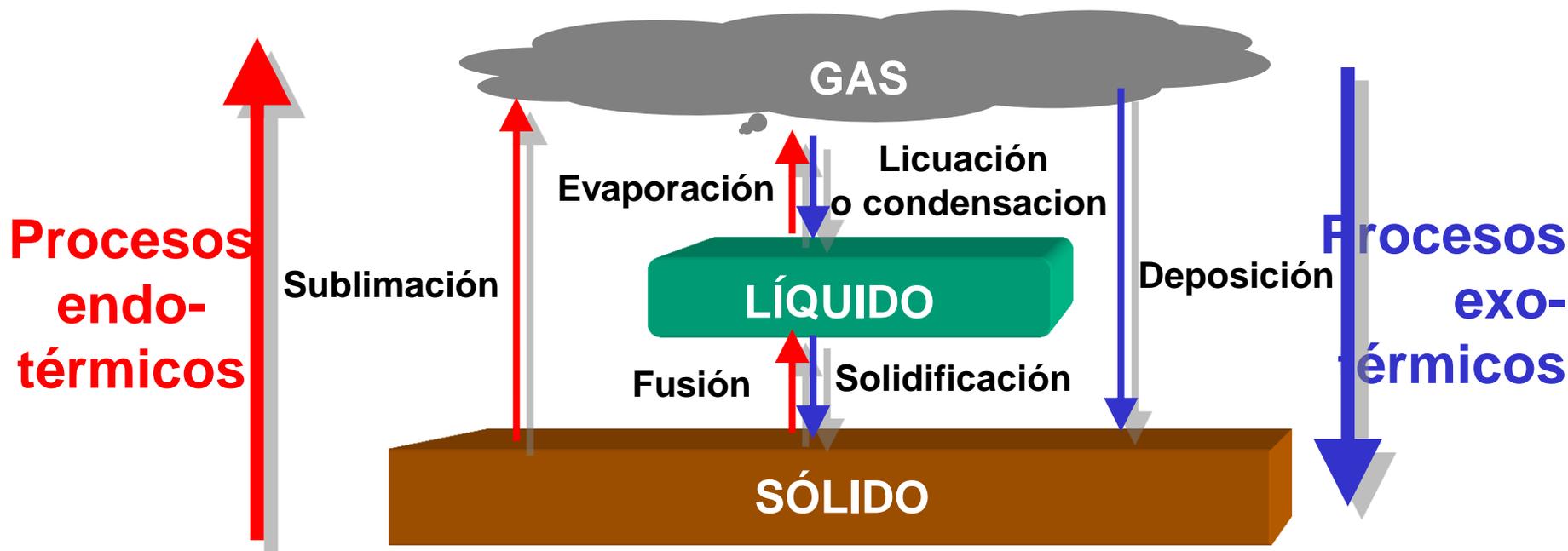
## Entalpías de Cambio de Fase

Las propiedades moleculares de los sólidos y líquidos determinan los cambios energéticos que ocurren en los cambios de fase.

Un cambio de fase conecta dos **estados de equilibrio termodinámico** de un sistema simple



Un cambio de fase siempre implica **cambios de energía**

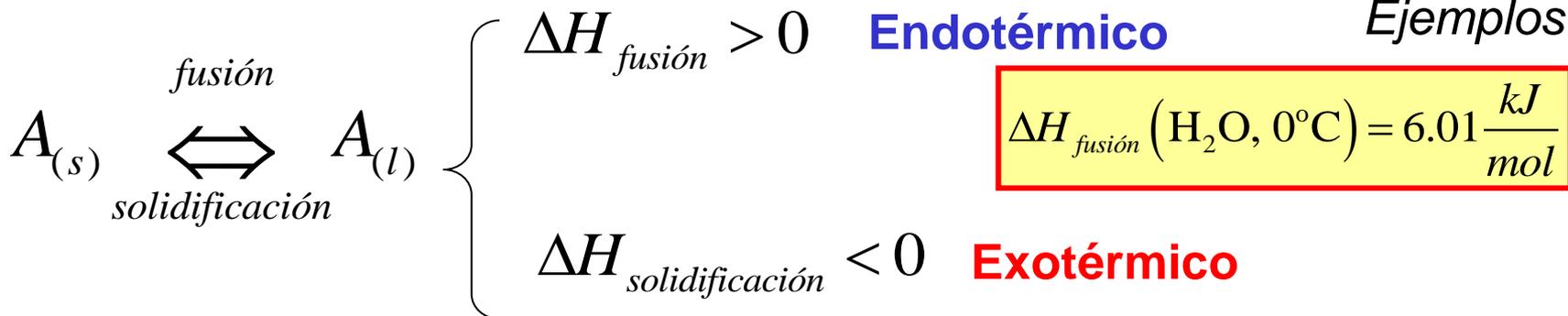


# Termodinámica Química

## Entalpías de Cambio de Fase

Para cuantificar la variación de energía en un cambio de fase se hace uso del calor cedido o absorbido a **presión constante**, es decir, de la **entalpía de cambio de fase**.

Ejemplos



$$\Delta H_{\text{fusión}} (\text{H}_2\text{O}, 0^\circ\text{C}) = 6.01 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

$$\Delta H_{\text{fusión}} + \Delta H_{\text{solidificación}} = 0$$



$\Delta H_{\text{vaporización}} > 0$  **endotérmico**

$$\Delta H_{\text{vaporización}} (\text{H}_2\text{O}, 100^\circ\text{C}) = 40.67 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

$$\Delta H_{\text{vaporización}} + \Delta H_{\text{licuación}} = 0$$

$\Delta H_{\text{licuación}} < 0$  **exotérmico**

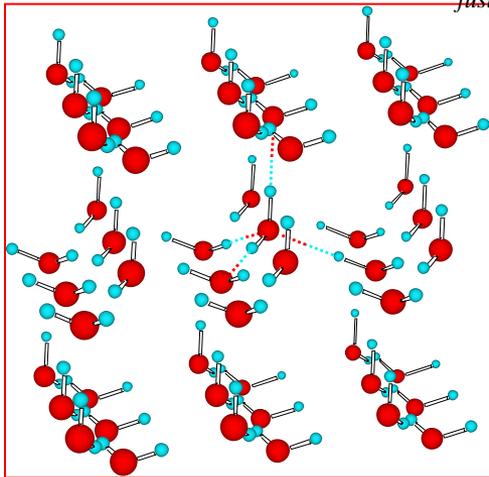
# Termodinámica Química

## Entalpías de Cambio de Fase

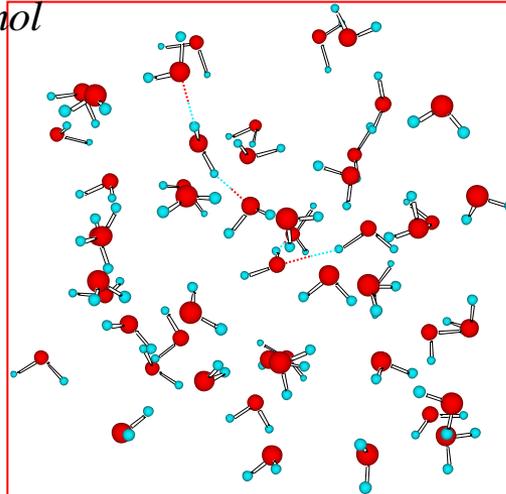
Las **entalpías de cambio de fase** miden la energía de las **interacciones moleculares** que se rompen/forman durante el cambio de fase

$$\Delta H_{vap} = 40.67 \frac{kJ}{mol}$$

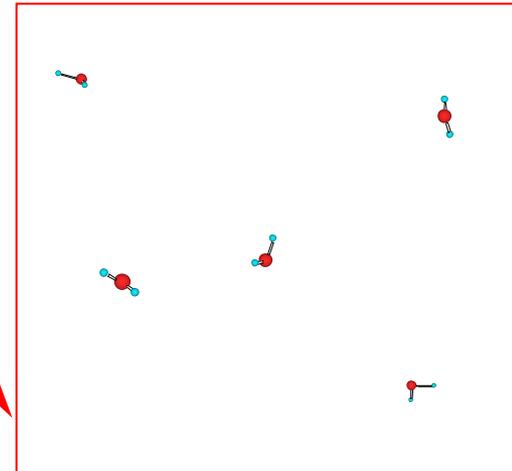
$$\Delta H_{fusión} = 6.01 \frac{kJ}{mol}$$



4 puentes H / molécula



2-3 puentes H / molécula

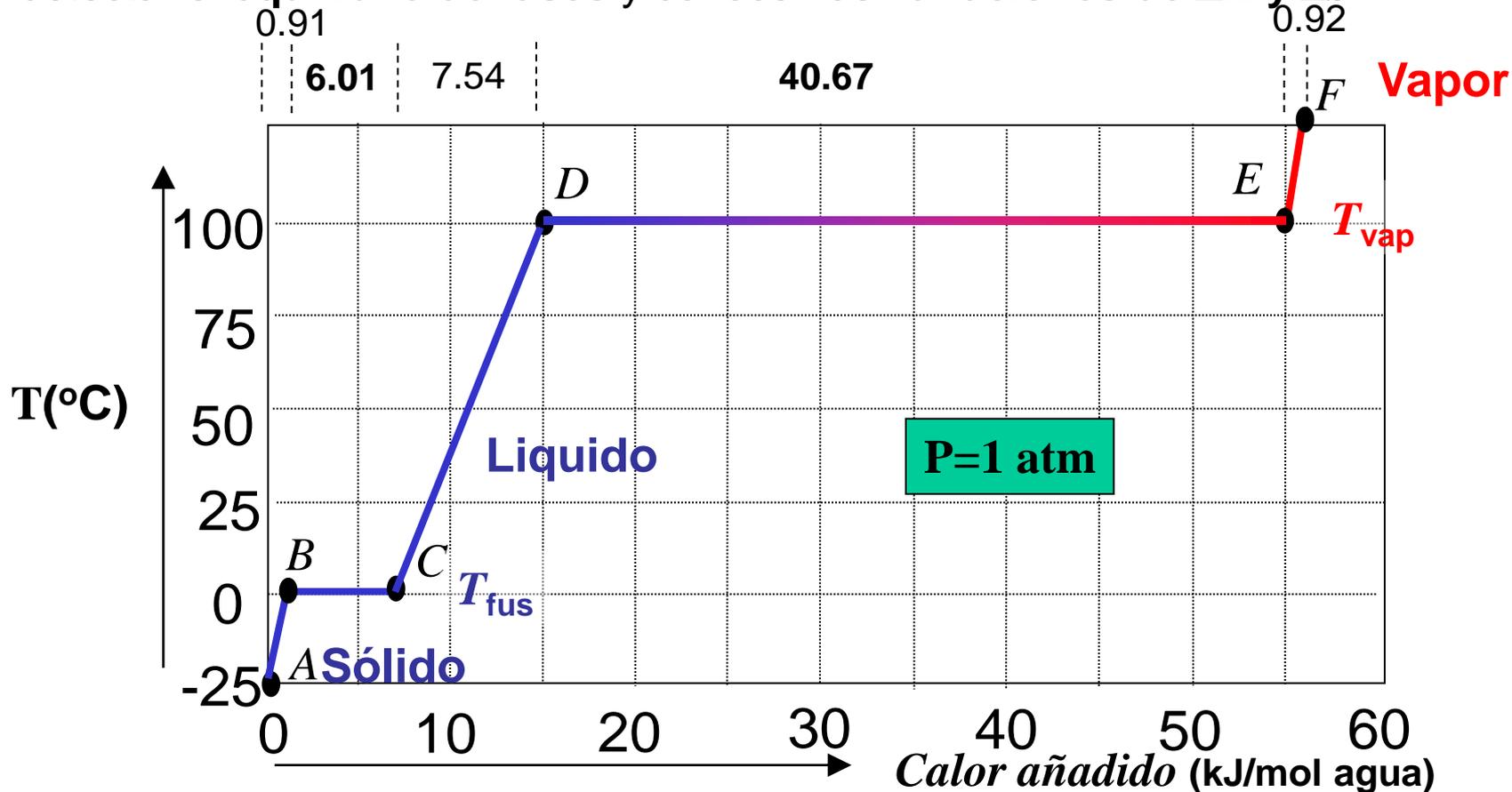


Prácticamente  
sin interacciones  
intermoleculares

# Termodinámica Química

## Entalpías de Cambio de Fase

Con la ayuda de un calorímetro se determinan las **curvas de calentamiento** para detectar el **equilibrio de fases** y conocer las **variaciones de  $\Delta H$  y  $\Delta S$**

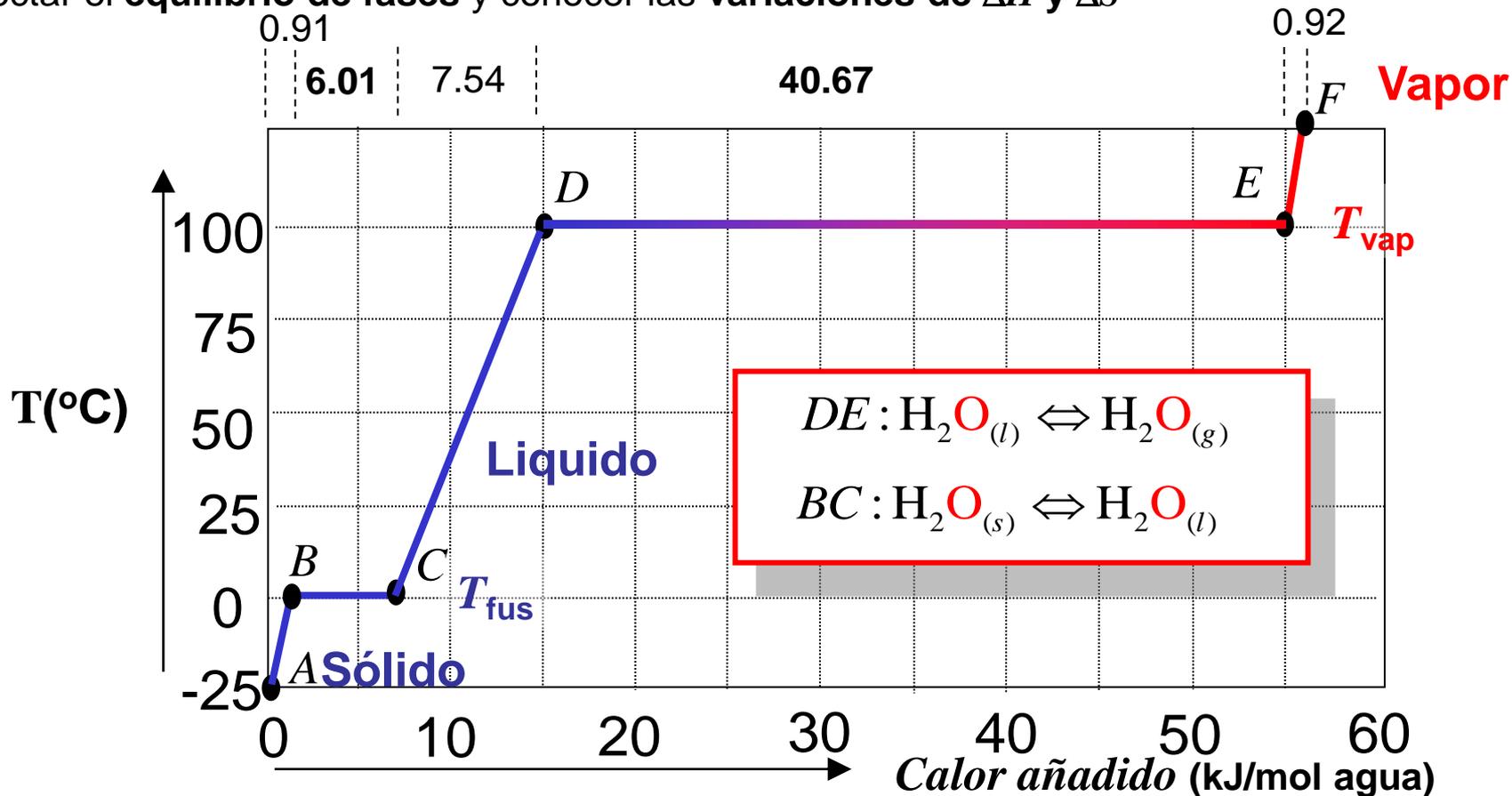


**Calentamiento (lento) reversible, de modo que el sistema puede considerarse en equilibrio termodinámico. a lo largo de la curva**

# Termodinámica Química

## Entalpías de Cambio de Fase

Con la ayuda de un calorímetro se determinan las **curvas de calentamiento** para detectar el **equilibrio de fases** y conocer las **variaciones de  $\Delta H$  y  $\Delta S$**



Entalpía de cambio de fase

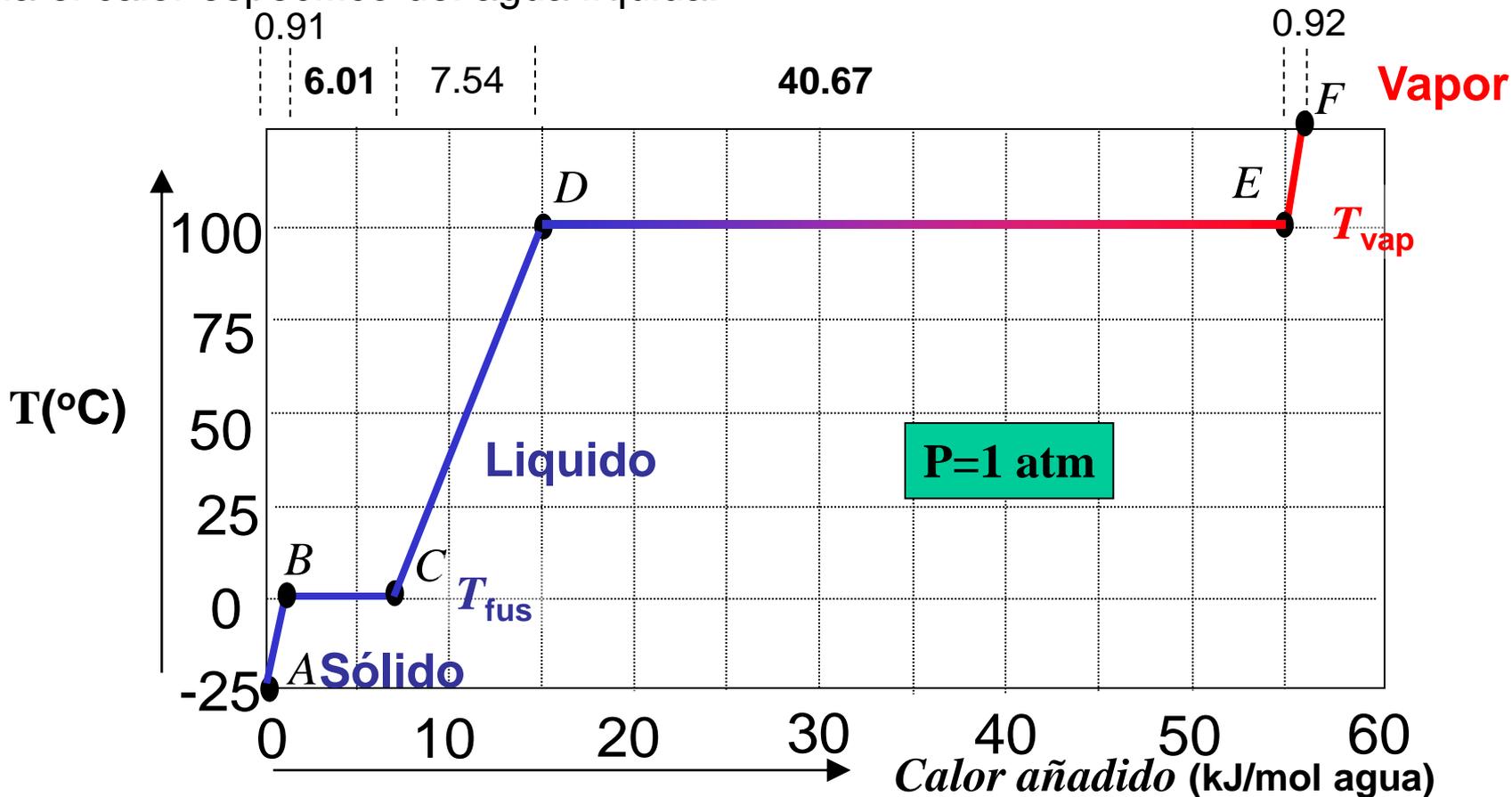
$$\Delta H_{fus} = q_{BC}$$

$$\Delta H_{vap} = q_{DE}$$

# Termodinámica Química

## Entalpías de Cambio de Fase

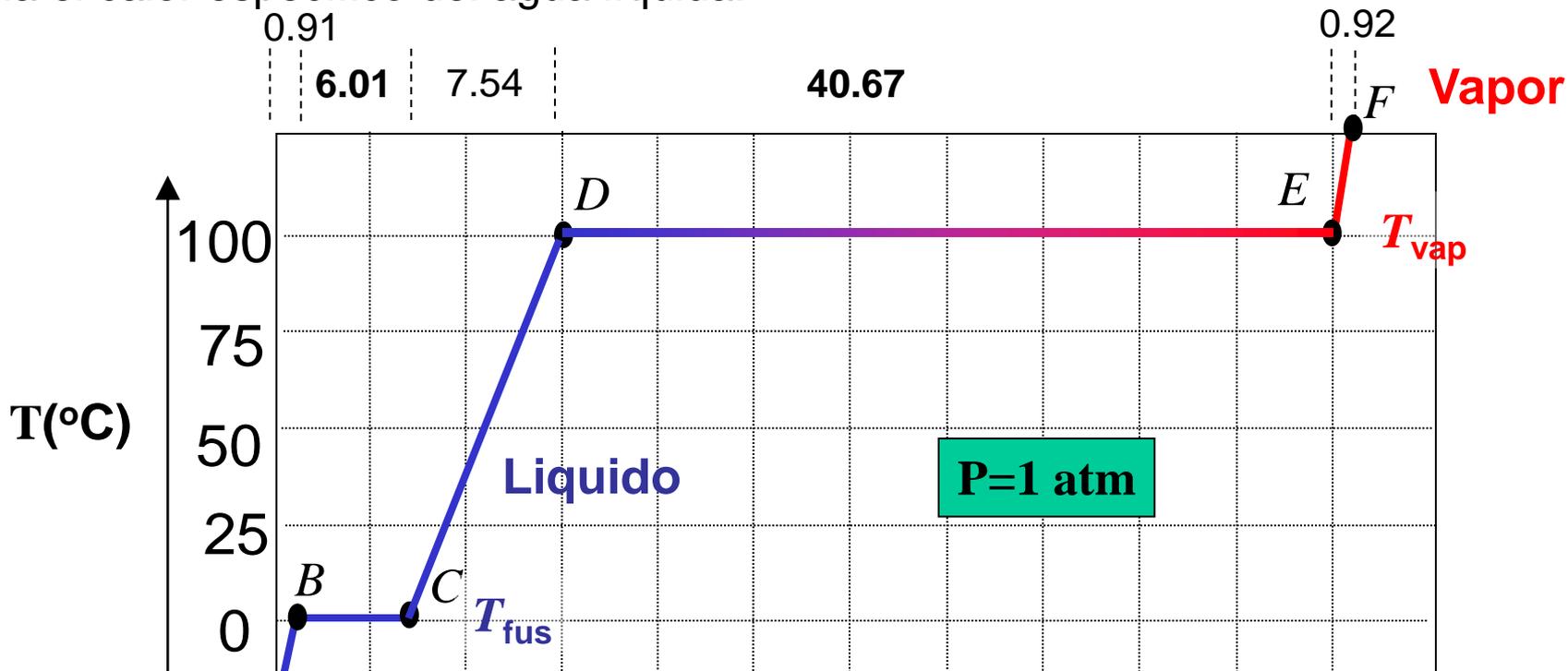
**Problema:** A partir de la curva de calentamiento de una sustancia también es posible conocer su capacidad calorífica. Haciendo uso de la curva de calentamiento, determina el calor específico del agua líquida.



# Termodinámica Química

## Entalpías de Cambio de Fase

**Problema:** A partir de la curva de calentamiento de una sustancia también es posible conocer su capacidad calorífica. Haciendo uso de la curva de calentamiento, determina el calor específico del agua líquida.



$$c_e(H_2O) = \frac{q_{CD}}{m_{H_2O} \Delta T} = \frac{7.54 \cdot 10^3 \frac{J}{mol}}{18.02 \frac{g}{mol} (100^\circ C)} = 4.18 \frac{J}{g^\circ C}$$

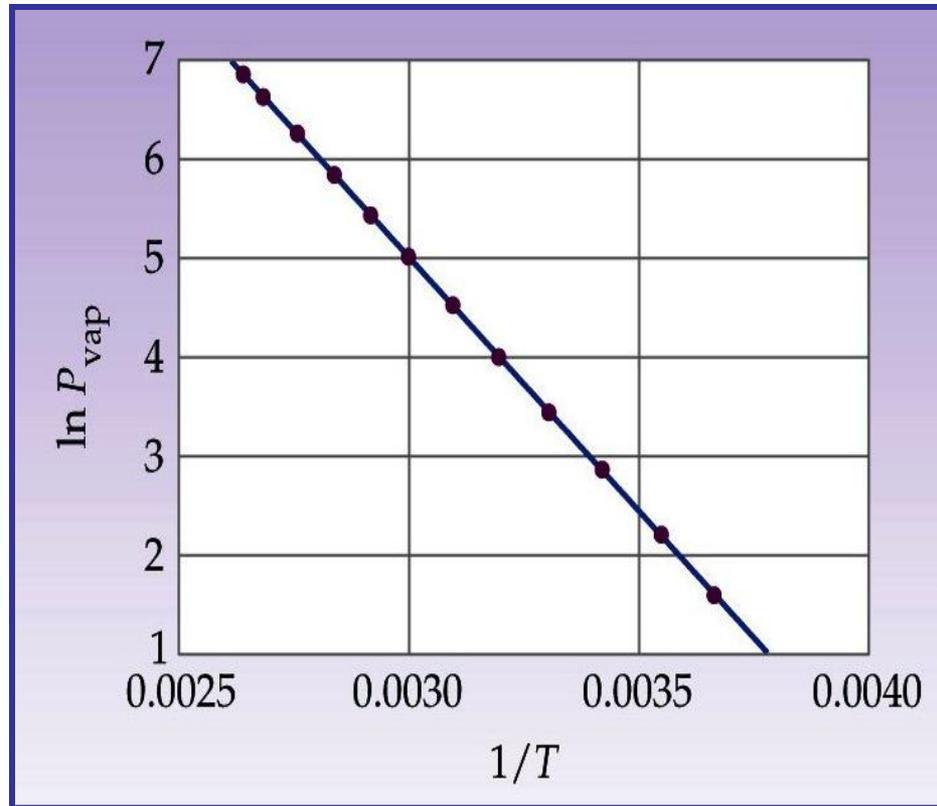
# Termodinámica Química

## Entalpías de Cambio de Fase

La representación gráfica de datos experimentales de  $\ln P_{\text{vap}}$  frente a  $1/T$  (en K) obedece aproximadamente una línea recta.

La Termodinámica avanzada demuestra que **la entalpía de vaporización está relacionada con la presión de vapor** mediante la **ecuación de Clausius-Claperyon:**

$$\ln P = -\frac{\Delta H_{\text{vap}}}{R} \left( \frac{1}{T} \right) + Cte.$$



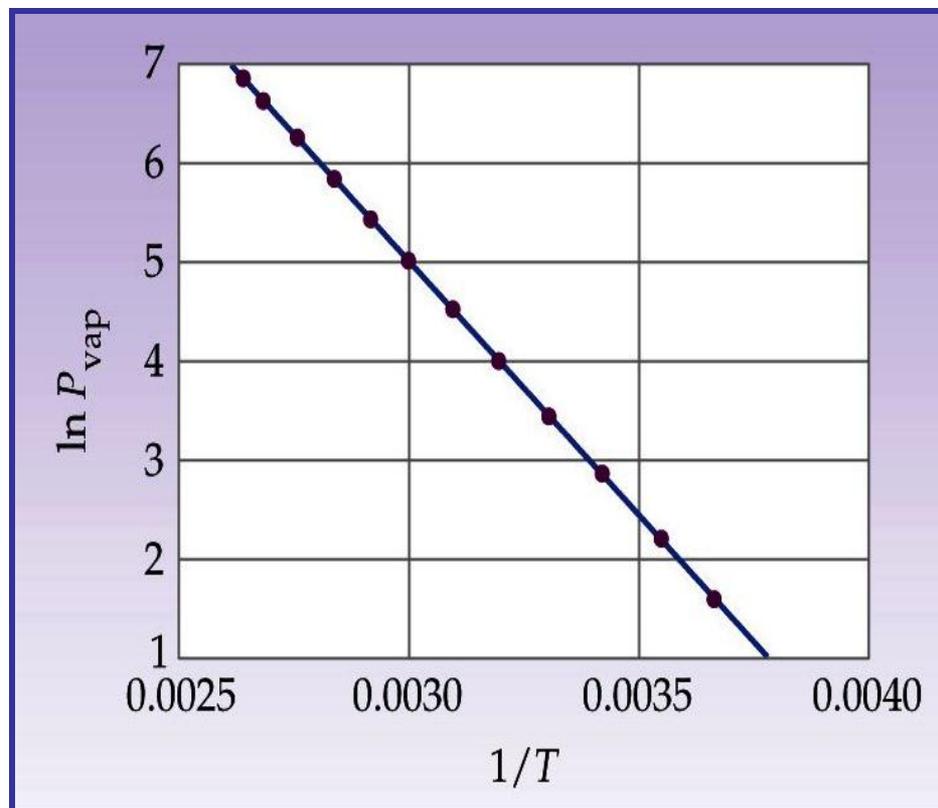
# Termodinámica Química

## Entalpías de Cambio de Fase

Cuando se aplica esta ecuación a dos  $T$  distintas y se restan una expresión de la otra, se obtiene otra ecuación muy útil.

$$\ln\left(\frac{P_1}{P_2}\right) = -\frac{\Delta H_{vap}}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$$

Permite **calcular la presión de vapor a cualquier  $T$**  conociendo el dato para una  $T$  concreta.



$\ln A$

También permite **calcular la entalpía de vaporización** si se tienen datos de presión de vapor a distintas  $T$ .

# Termodinámica Química

## Entalpías de Cambio de Fase

**Problema:** La presión atmosférica en los más alto del monte Everest es del orden de 250 torr ¿Cuál es el punto de ebullición del agua en dicha cima? El calor del vaporización del agua es 40.7 kJ/mol

**Solución:**

$$\ln\left(\frac{P_1}{P_2}\right) = -\frac{\Delta H_{vap}}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$$

Si  $P_1 = 1 \text{ atm} = 760 \text{ torr}$ , sabemos que  $T_1 = T_{eb}^{\circ} = 100^{\circ}\text{C} = 373.15 \text{ K}$

Para  $P_2 = 250 \text{ torr}$ , despejaremos  $T_2 = T_{eb,2} \dots$

$$\ln\frac{760 \text{ torr}}{250 \text{ torr}} = \frac{40.7 \text{ kJ/mol}}{8.3145 \frac{\text{J}}{\text{Kmol}}}\left(\frac{1}{373.15 \text{ K}} - \frac{1}{T_2}\right)$$

...y sale  $T_2 = 344 \text{ K} = 71^{\circ}\text{C}$

# Termodinámica Química

## Entalpías de Cambio de Fase

**Problema:** Calcula el calor de vaporización del ácido nítrico si su presión de vapor depende de la temperatura como sigue:

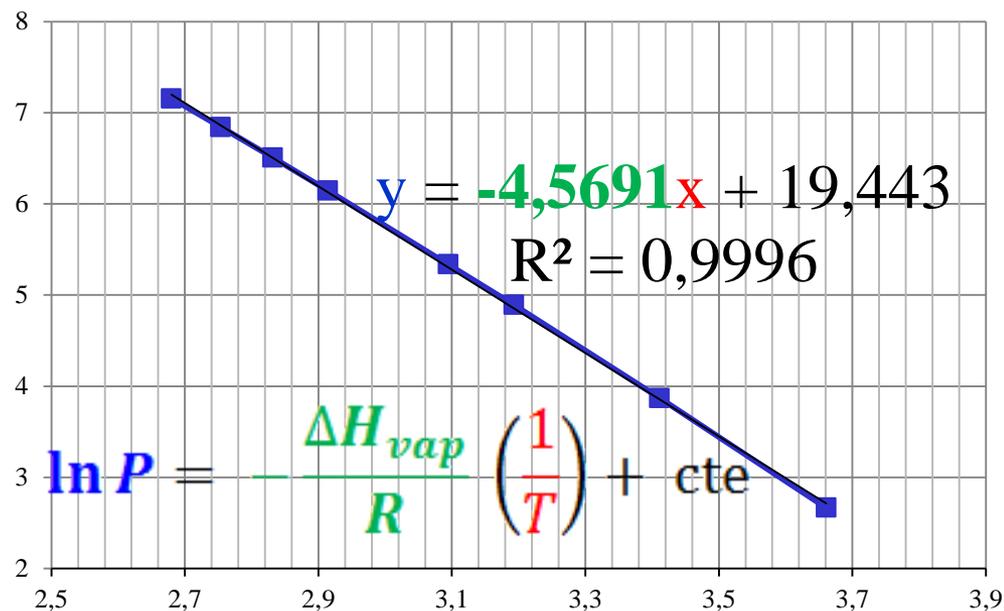
t/°C	0	20	40	50	70	80	90	100
P/torr	14,4	44,9	133	208	467	670	937	1282

t/°C	T/K	X = 10e3/T (/1/K)	P/torr	Y = ln P
0	273,15	3,660992129	14,4	2,667228
20	293,15	3,411222923	47,9	3,869116
40	313,15	3,193357816	133	4,890349
50	323,15	3,09453814	208	5,337538
70	343,15	2,914177473	467	6,146329
80	353,15	2,831657936	670	6,507278
90	363,15	2,753683051	937	6,842683
100	373,15	2,679887445	1282	7,156177

$$\Delta H_{vap} = 4.5691 \cdot 10^3 R =$$

$$(4.5691 \cdot 10^3 \text{ K}) \left( 8.3145 \frac{\text{J}}{\text{Kmol}} \right) = 38 \text{ kJ/mol}$$

### Ecuación de Clausius-Clapeyron linealizada



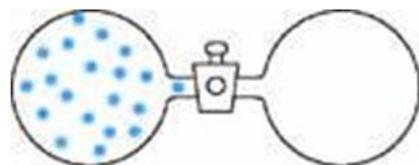
# Termodinámica Química

## Espontaneidad: Entropía, Segunda y Tercera Ley.

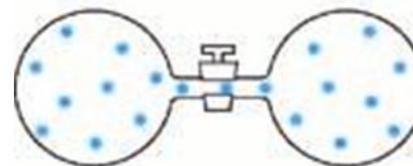
**Proceso espontáneo (natural o irreversible):** Un proceso que tiene lugar en un sistema que se deja que evolucione por sí mismo.

Una vez comienza, no es necesaria ninguna acción desde fuera del sistema para hacer que el proceso continúe.

**Ejemplo:** expansión de un gas contra el vacío. Se abre la llave y el proceso ocurre en un sentido sin variar la  $U$  del sistema (paredes adiabáticas y rígidas)

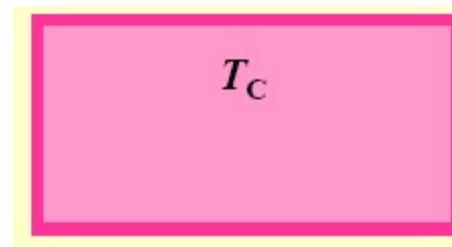
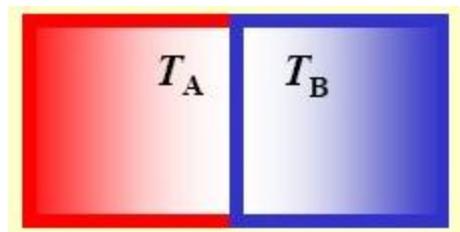


(a) Situación inicial



(b) Después de la expansión frente al vacío

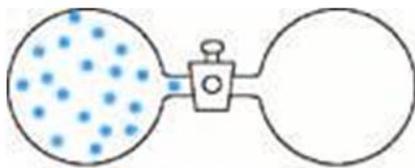
**Ejemplo:** el calor fluye espontáneamente de zonas calientes a frías ( $T_A > T_B$ ).



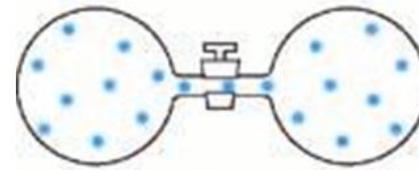
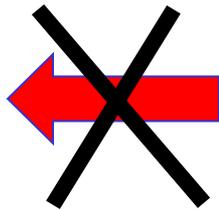
# Termodinámica Química

## Espontaneidad: Entropía, Segunda y Tercera Ley.

Un **proceso no espontáneo (o forzado)** no se produce a menos que se aplique de forma continua alguna acción externa.

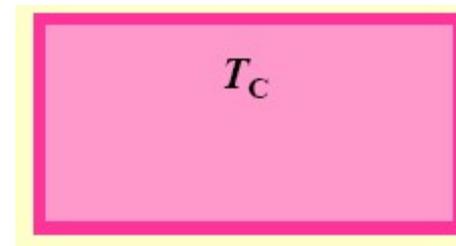
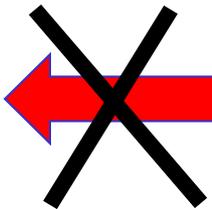
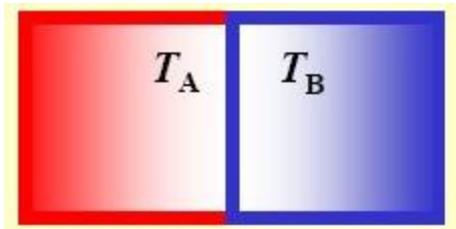


(a) Situación inicial



(b) Después de la expansión frente al vacío

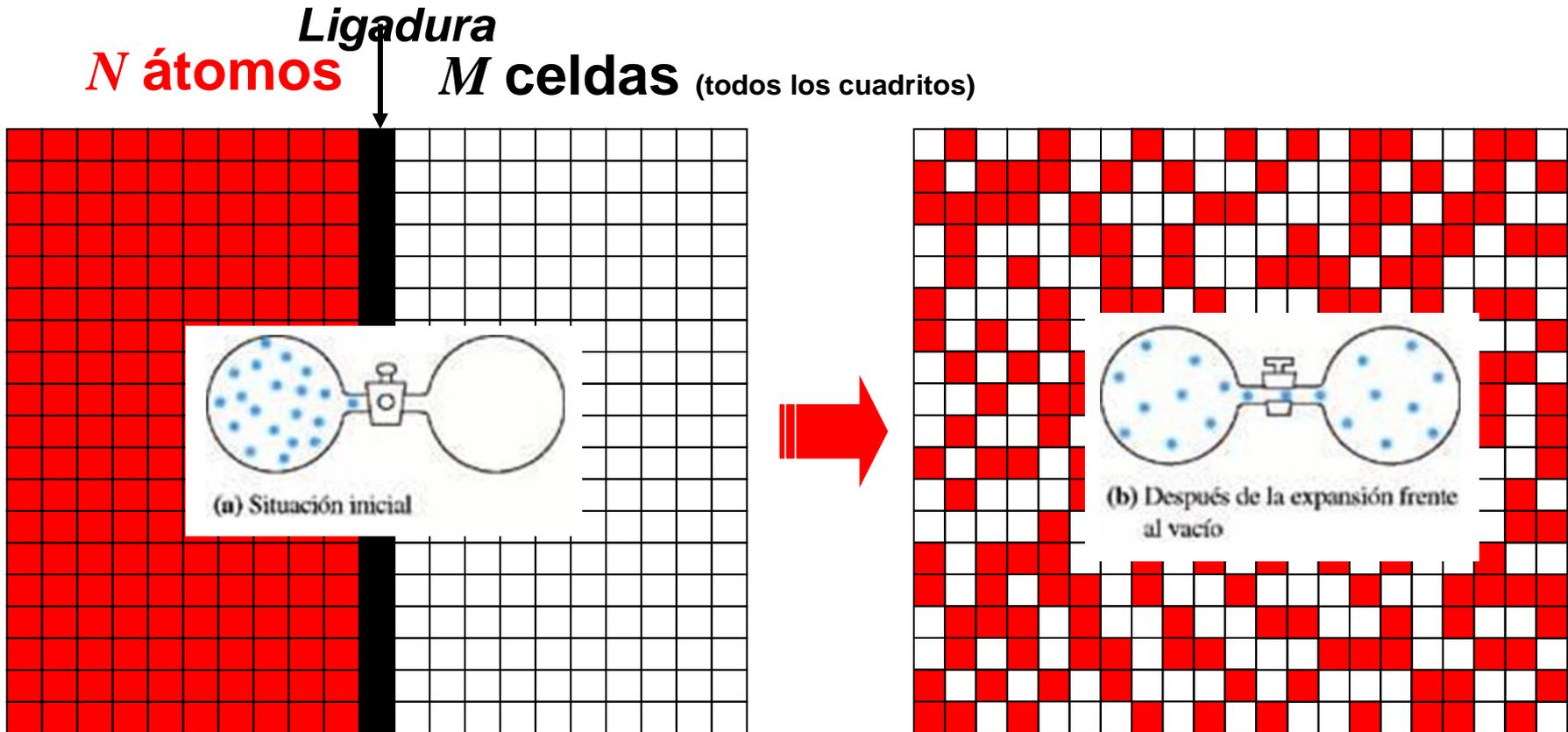
**¡esto no ocurre salvo que se fuerce!**



# Termodinámica Química

## Espontaneidad: Entropía, Segunda y Tercera Ley.

¿Por qué?



### Equilibrio Inicial

1 única configuración (microestado)  
Altamente improbable  
Poco “desorden”

### Equilibrio Final

$M(M-1)(M-2)\dots(M-N+1)$   
Configuraciones (microestados)  
Altamente probable  
Mucho “desorden”

# Termodinámica Química

## Espontaneidad: Entropía, Segunda y Tercera Ley.

Se necesita una variable termodinámica que permita:

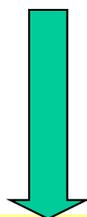


**S**  
Entropía



**Cuantificar** la irreversibilidad  
(espontaneidad)

**Medir** el grado de desorden



La **entropía** es una función termodinámica que describe el número de **microestados disponibles** para un sistema **en un estado macroscópico** determinado.

Cuando el **desorden** de un sistema aumenta su entropía aumenta

# Termodinámica Química

## Espontaneidad: Entropía, Segunda y Tercera Ley.

**Definición** termodinámica de **Entropía (S)** de un sistema:

$$dS = \frac{dq_{rev.}}{T}$$

**S** magnitud extensiva

**S** función de estado

$dS > 0 \Leftrightarrow$  aumento de *desorden*  
dentro del sistema

Unidades

$$S [=] \frac{J}{K}$$

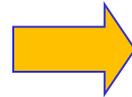
*...como las de  
capacidad calorífica*

# Termodinámica Química

## Espontaneidad: Entropía, Segunda y Tercera Ley.

### 2º Ley: principio de aumento de la entropía del universo

Todo proceso *irreversible* (espontáneo) que transcurre dentro de un **sistema aislado** aumenta la entropía (el universo termodinámico es aislado)



$$\Delta S_{\text{univ}} = \Delta S_{\text{alred}} + \Delta S_{\text{sist}} \geq 0$$

$$(\Delta S_{\text{univ}} = 0 \text{ proc. reversibles})$$



2ª Ley

La **Entropía** del Universo aumenta con los procesos y tiende a un **valor máximo**

# Termodinámica Química

## Espontaneidad: Entropía, Segunda y Tercera Ley.

### 2º Ley: desigualdad de Clausius

Desigualdad de Clausius  
para **procesos irreversibles**  
en **sistemas cerrados**



$$dS > \frac{dq}{T}$$

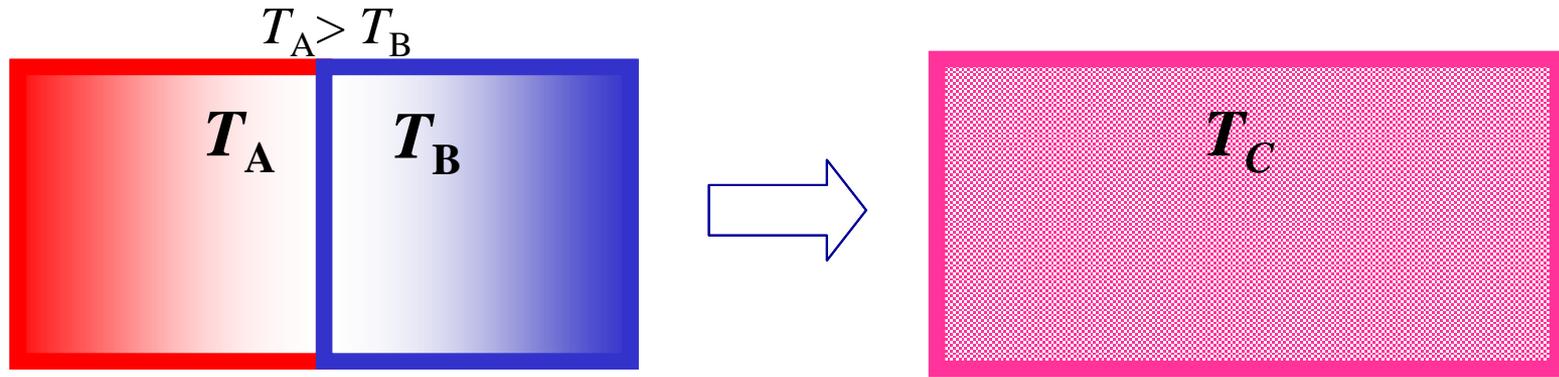
Sólo variables  
del sistema

Igualdad de Clausius  
para **procesos reversibles**  
en **sistemas cerrados**



$$dS = \frac{dq_{rev}}{T}$$

Problema del equilibrio térmico: dos sistemas a distinta temperatura se ponen en contacto. Ambos sistemas constituyen un único sistema aislado  
 ¿En qué sentido se produce el flujo de calor espontáneo?



Fenómeno espontáneo  $\rightarrow dS_{univ} = dS_A + dS_B > 0 \rightarrow$

$$\frac{dq_A}{T_A} + \frac{dq_B}{T_B} > 0 \quad \rightarrow \quad dq_A \left( \frac{1}{T_A} - \frac{1}{T_B} \right) > 0 \quad \rightarrow$$

$dq_B = -dq_A$

$$\left( \frac{1}{T_A} - \frac{1}{T_B} \right) < 0$$

$$dq_A < 0$$

# Termodinámica Química

## Espontaneidad: Entropía, Segunda y Tercera Ley.

### Criterio de espontaneidad, no espontaneidad y equilibrio para las reacciones.

La Segunda Ley proporciona un criterio claramente definido acerca de la espontaneidad de los procesos químicos y físicos cuando establece que **la dirección de un cambio espontáneo viene dada por el signo del cambio de entropía del UNIVERSO (sistema y alrededores).**

$$\Delta S_{univ} > 0 \quad \text{Reacción espontánea}$$

$$\Delta S_{univ} < 0 \quad \text{Reacción no espontánea}$$

$$\Delta S_{univ} = 0 \quad \text{Reacción en equilibrio}$$

Así que,

¿ cómo calculamos  $\Delta S_{univ}$  ?

# Termodinámica Química

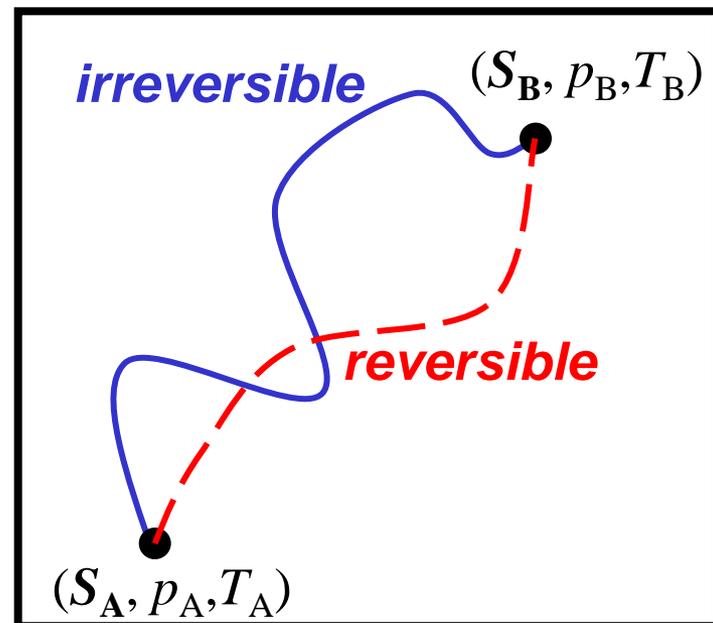
## Espontaneidad: Entropía, Segunda y Tercera Ley.

**Cálculo de entropías al calentar una sustancia o cambiar su estado de agregación.**

Calentamiento reversible de una sustancia pura

$$\Delta S_{cal} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{dq^{rev}}{T}$$

Calcular la **variación de entropía** durante cualquier proceso solo requiere **imaginar un proceso reversible** para poder aplicar la expresión anterior.



$$\Delta S_{cal}^{rev} = \Delta S_{cal}^{irrev}$$

Los **procesos de cambio de fase de una sustancia pura** transcurren a  $P$  y  $T$  fijas.

$$\Delta S_{fusión} = \frac{\Delta H_{fusión}}{T_{fusión}}$$

# Termodinámica Química

## Espontaneidad: Entropía, Segunda y Tercera Ley.

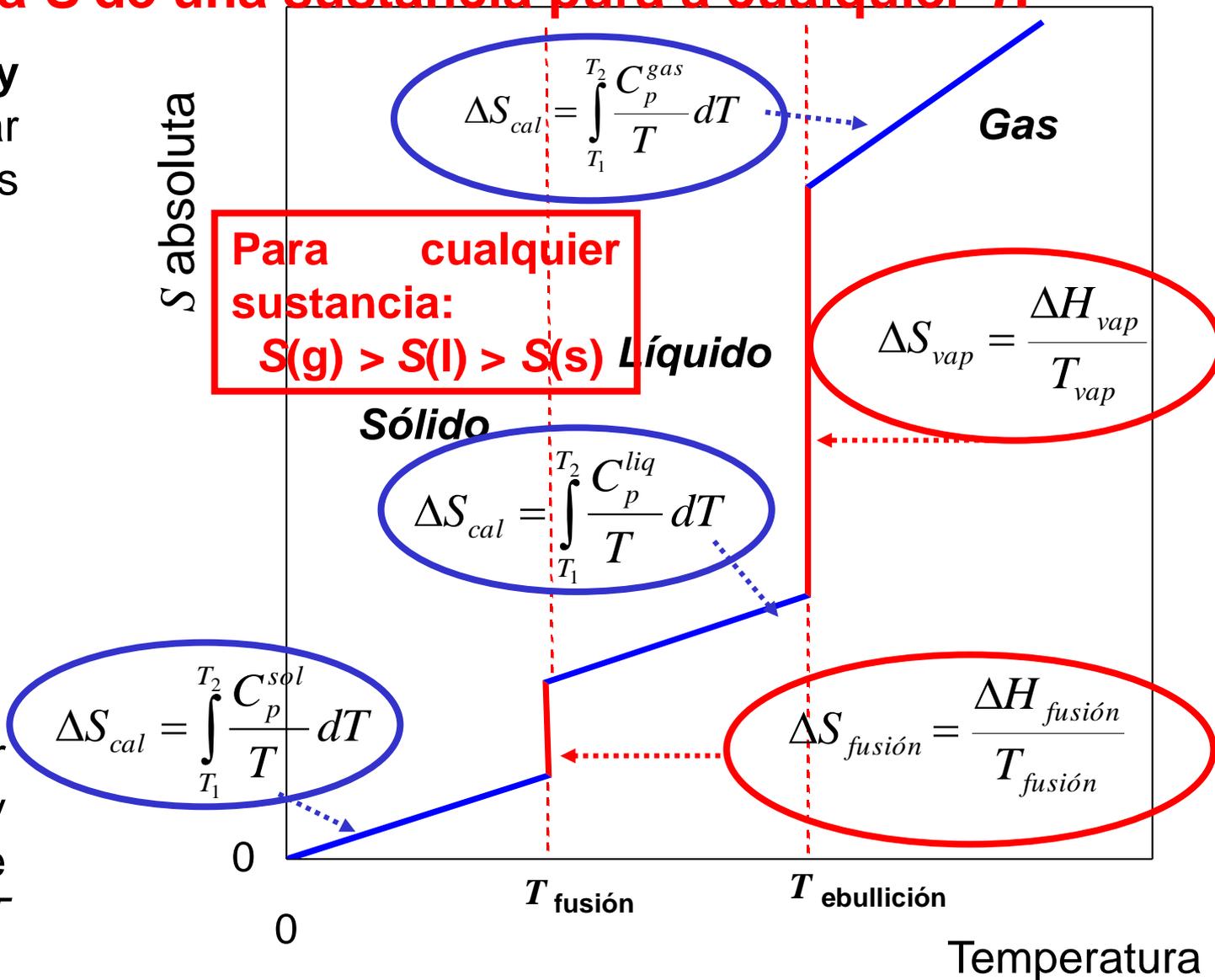
### Cálculo de la $S$ de una sustancia pura a cualquier $T$ .

Gracias a la **3ª Ley** es posible asignar entropías absolutas a las sustancias:

La entropía de los sólidos puros a 0 K es 0 para cualquier sustancia:.

$$S^0_{\text{sólido}}(0 \text{ K})=0$$

Pues basta calcular los  $\Delta S$  al calentar y cambiar de fase hasta la  $T$  deseada.



# Termodinámica Química

## Espontaneidad: Entropía, Segunda y Tercera Ley.

### Entropías Absolutas de Sustancia Puras

La **entropía absoluta**,  $S^0$ , es el **cambio** de entropía que experimenta una sustancia pura al calentarse desde 0 K hasta alcanzar su estado estándar (1 bar,  $T$  usualmente 298 K).

Sustancia	$S^0$ J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>	Sustancia	$S^0$ J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>	Sustancia	$S^0$ J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>
O <sub>2</sub> (g)	205.0	C(grafito)	5.69	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> (l)	172.8
N <sub>2</sub> (g)	191.5	C(diamante)	2.43	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH(l)	282.7
H <sub>2</sub> O(g)	188.8	CO(g)	197.9	NaCl(s)	72.33
H <sub>2</sub> O(l)	69.9	CO <sub>2</sub> (g)	213.6	CaCl <sub>2</sub> (s)	104.6
Zn(s)	41.63	CH <sub>4</sub> (g)	186.3	CaCO <sub>3</sub> (s)	92.88
Fe(s)	27.15	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (g)	219.4		
Hg(s)	77.40	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> (g)	269.9		
Hg(l)	174.89	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> (g)	310.0		

Tabla de propiedades de e.e. (1 atm, 298 K)

# Termodinámica Química

## Espontaneidad: Entropía, Segunda y Tercera Ley.

### Entropías de Reacción Estándar

Se calculará así...

$$\Delta S_{reacción}^0 = \sum_i^{productos} \nu_i S_i^0 - \sum_j^{reactivos} \nu_j S_j^0$$

Tabla de propiedades de e.e. (1 atm, 298 K)

### Ejemplo:



$$\begin{aligned} \Delta S_{reacción}^0 &= S_{productos}^0 - S_{reactivos}^0 = S^0(\text{CO}_2) + 2S^0(\text{H}_2\text{O}) - S^0(\text{CH}_4) - 2S^0(\text{O}_2) \\ &= (213.6 + 2 \cdot 188.8 - 186.3 - 2 \cdot 205.0) \frac{\text{J}}{\text{K mol}} = -5.1 \frac{\text{J}}{\text{K mol}} \end{aligned}$$

# Termodinámica Química

## La función de energía libre de Gibbs y los cálculos de espontaneidad.

Criterio de espontaneidad en función de la entropía del sistema + los alrededores:

Sólo aquellos procesos que cumplan

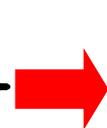
$$\Delta S_{univ} \geq 0 \text{ pueden tener lugar}$$

¿Cómo calcular el efecto de los alrededores?

Criterio de espontaneidad a  $P$  y  $T$  ctes:

$$\Delta S_{univ} = \Delta S_{alred} + \Delta S_{sist} \geq 0$$

$$\Delta S_{alred} = \int \frac{dq_{alred}}{T_{alred}} = -\frac{\Delta H_{sist}}{T}$$



$$T\Delta S_{univ} = -\Delta H_{sist} + T\Delta S_{sist} \geq 0$$

# Termodinámica Química

*La función de energía libre de Gibbs y los cálculos de espontaneidad.*

**Función de Gibbs  $G$**

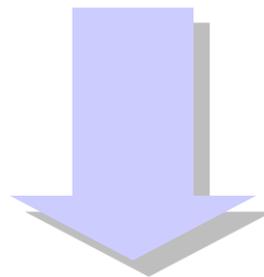
$$G = H - TS$$

**Nueva función  
de estado**

**Criterio de**

**espontaneidad a  $P$  y  $T$  ctes:**

$$T\Delta S_{univ} = -\Delta H_{sist} + T\Delta S_{sist} \geq 0$$



**Proceso  
espontáneo**



$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \leq 0$$



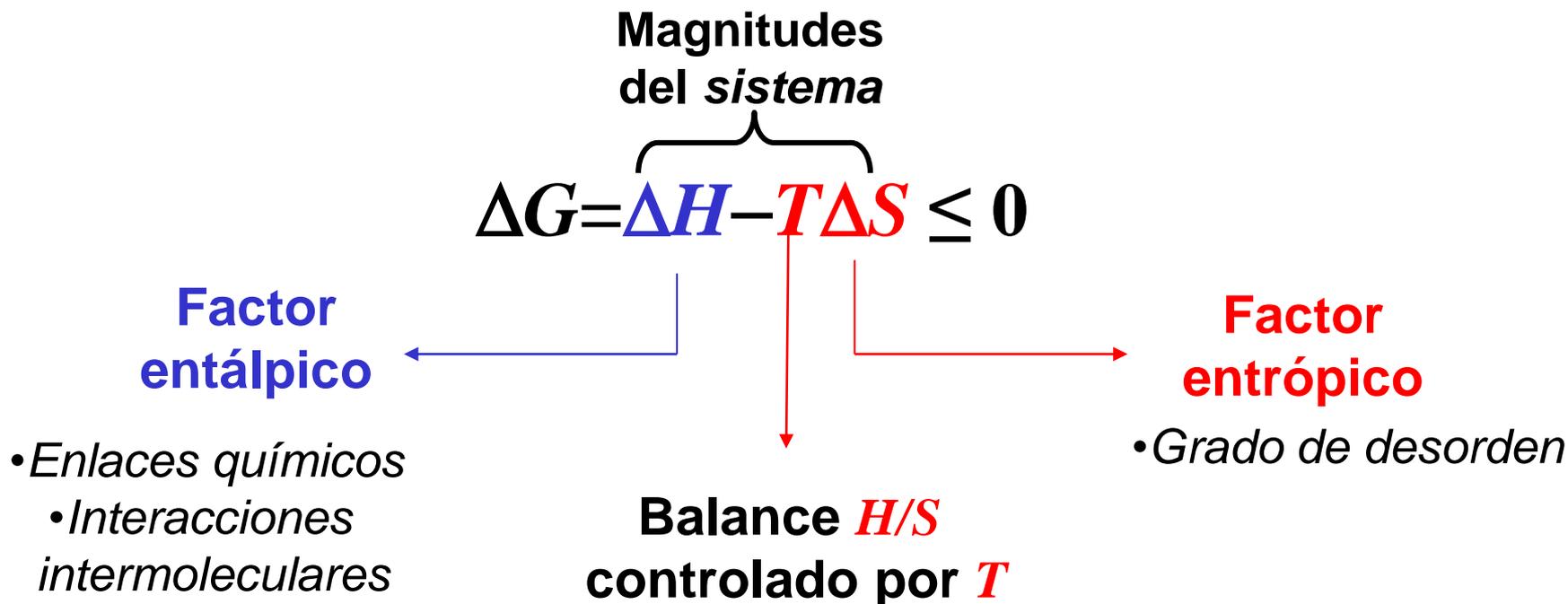
$$\Delta S_{univ} \geq 0$$

# Termodinámica Química

## La función de energía libre de Gibbs y los cálculos de espontaneidad.

Así pues, para reacciones químicas controladas a  $P$  y  $T$  ctes, el cálculo de  $\Delta G_{PT}$  permite **predecir** si la mezcla de reactivos tenderá o no a producir espontáneamente los productos.

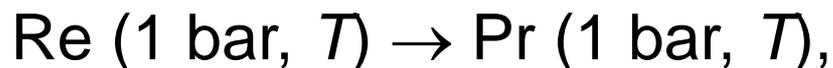
¡ y sólo es necesario conocer propiedades del sistema (no del entorno) !



# Termodinámica Química

## La función de energía libre de Gibbs y los cálculos de espontaneidad.

El cálculo de  $\Delta G_{PT}$  suele efectuarse para la reacción con Re y Pr en estado estándar (1 bar,  $T$  normalmente 298 K) y puede hacerse por dos caminos:



**OPCION 1:** Se emplean los datos de entalpía de formación estándar y de entropía absoluta de las sustancias en estado estándar para calcular

$$\Delta H_{reaccion}^0 = \sum_i^{\text{productos}} \nu_i \Delta H_f^0(i) - \sum_j^{\text{reactivos}} \nu_j \Delta H_f^0(j)$$

$$\Delta S_{reaccion}^0 = \sum_i^{\text{productos}} \nu_i S_i^0 - \sum_j^{\text{reactivos}} \nu_j S_j^0$$

Y posteriormente evaluar

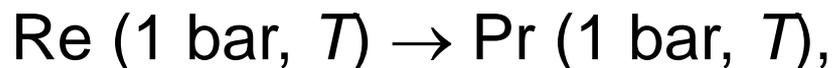
$$\Delta G_{reaccion}^0 = \Delta H_{reaccion}^0 - T\Delta S_{reaccion}^0$$

Tabla de propiedades de e.e. (1 atm, 298 K)

# Termodinámica Química

## La función de energía libre de Gibbs y los cálculos de espontaneidad.

El cálculo de  $\Delta G_{PT}$  suele efectuarse para la reacción con Re y Pr en estado estándar (1 bar,  $T$  normalmente 298 K) y puede hacerse por dos caminos:



**OPCION 2:** Se emplean los datos de energía libre de Gibbs de formación estándar de las sustancias  $\Delta G_{f, T}^{\circ}(i)$  (que se definen de modo similar a las  $\Delta H_{f, T}^{\circ}(i)$ ), y se evalúa la expresión

$$\Delta G_{reaccion}^{\circ} = \sum_i^{productos} \nu_i \Delta G_f^{\circ}(i) - \sum_j^{reactivos} \nu_j \Delta G_f^{\circ}(j)$$

Tabla de propiedades de e.e. (1 atm, 298 K)

# Termodinámica Química

## La función de energía libre de Gibbs y los cálculos de espontaneidad.

Dependiendo del balance entre entalpía, entropía de reacción y temperatura, son posibles 4 casos de discusiones de espontaneidad:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \leq 0$$

$\Delta H$	$\Delta S$	$\Delta G$	
-	+	-	Espontáneo a cualquier $T$
+	-	+	No Espontáneo a cualquier $T$
-	-	-	Espontáneo a <b>baja</b> $T$
		+	No Espontáneo a <b>alta</b> $T$
+	+	+	No Espontáneo a <b>baja</b> $T$
		-	Espontáneo a <b>alta</b> $T$

¡ En este cuadro se supone que  $\Delta H \approx \Delta H^\circ$  y  $\Delta S \approx \Delta S^\circ$  son aprox. constantes con  $T$  !

# Termodinámica Química

## La función de energía libre de Gibbs y los cálculos de espontaneidad.

**Problema:** caso  $\Delta H < 0$ ,  $\Delta S > 0$       Tabla de propiedades de e.e. (1 atm, 298 K)

Para la reacción:  $\text{H}_{2(\text{g})} + \text{Br}_{2(\text{l})} \longrightarrow 2 \text{HBr}_{(\text{g})}$

(a) Calcula (e interpreta el signo de)  $\Delta H^\circ$  y  $\Delta S^\circ$  a 298 K.

(b) Calcula (e interpreta el signo de)  $\Delta G^\circ$  a 298 K.

(c) Estudia la espontaneidad de la reacción en función de  $T$ .

### Solución:

(a)  $\Delta H_{\text{reaccion}}^0 = 2\Delta H_f^0(\text{HBr}(\text{g})) - \Delta H_f^0(\text{H}_2(\text{g})) - \Delta H_f^0(\text{Br}_2(\text{l})) =$   
 $= 2(-36.4) - 0 - 0 = -72.8 \text{ kJ}$  (exo, los enlaces formados son más fuertes que los rotos)

$\Delta S_{\text{reaccion}}^0 = 2S^0(\text{HBr}(\text{g})) - S^0(\text{H}_2(\text{g})) - S^0(\text{Br}_2(\text{l})) =$   
 $= 2(198.7) - 130.7 - 152.23 = 114 \text{ J/K}$  ( $> 0$ , aumenta el desorden porque se forma gas neto)

(b)  $\Delta G_{\text{reaccion}}^0 = \Delta H_{\text{reaccion}}^0 - T\Delta S_{\text{reaccion}}^0 = -72.8 \text{ kJ} - 298 \times 0.114 \text{ kJ} = -107 \text{ kJ}$   
( $< 0$ , reacción espontánea a 1 bar y 298 K)

(c) Para ello se supone que la entalpía y la entropía de la reacción no dependen de  $T$ , es decir,  $\Delta H \approx \Delta H^\circ$  y  $\Delta S \approx \Delta S^\circ$ , pero que

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \approx -72.8 \text{ kJ} - T \times 0.114 \text{ kJ} < 0 \quad , \text{espontánea para toda } T$$

# Termodinámica Química

## La función de energía libre de Gibbs y los cálculos de espontaneidad.

**Problema:** caso  $\Delta H > 0$ ,  $\Delta S < 0$  Tabla de propiedades de e.e. (1 atm, 298 K)

Para la reacción:  $3\text{O}_{2(g)} \longrightarrow 2\text{O}_{3(g)}$

(a) Calcula (e interpreta el signo de)  $\Delta H^\circ$  y  $\Delta S^\circ$  a 298 K. Para el ozono la entalpía de formación de e.e. es 142.7 kJ/mol y la entropía absoluta de e.e. es 238.8 J/K mol.

(b) Calcula (e interpreta el signo de)  $\Delta G^\circ$  a 298 K.

(c) Estudia la espontaneidad de la reacción en función de  $T$ .

### Solución:

(a) 
$$\Delta H^\circ = 2\Delta H_f^\circ(\text{O}_3(g)) - 3\Delta H_f^\circ(\text{O}_2(g)) = 2(142.7) - 0 = 285.4 \text{ kJ}$$

(endo, los enlaces rotos son más fuertes que los formados)

$$\Delta S^\circ = 2S^\circ(\text{O}_3(g)) - 3S^\circ(\text{O}_2(g)) = 2(238.8) - 3(205.14) = -138 \text{ J/K}$$

(< 0, disminuye desorden porque hay menos moles gas en los productos)

(b) 
$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ = 285.4 \text{ kJ} - 298 \times (-0.137) \text{ kJ} = 326 \text{ kJ}$$

(> 0, reacción no espontánea a 1 bar y 298 K)

(c) Para ello se supone que la entalpía y la entropía de la reacción no dependen de  $T$ , es decir,  $\Delta H \approx \Delta H^\circ$  y  $\Delta S \approx \Delta S^\circ$ , pero que

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \approx 285.4 \text{ kJ} - T \times (-0.138 \text{ kJ}) > 0 \quad , \text{ no espontánea para toda } T$$

# Termodinámica Química

## La función de energía libre de Gibbs y los cálculos de espontaneidad.

**Problema:** caso  $\Delta H > 0$ ,  $\Delta S > 0$       **Tabla de propiedades de e.e. (1 atm, 298 K)**

Para la reacción:



(a) Calcula (e interpreta el signo de)  $\Delta H^\circ$  y  $\Delta S^\circ$  a 298 K. Para el  $\text{NH}_4\text{Cl}(s)$  la entalpía de formación de e.e. es -314.4 kJ/mol y la entropía absoluta de e.e. es 94.6 J/K mol.

(b) Calcula (e interpreta el signo de)  $\Delta G^\circ$  a 298 K.

(c) Estudia la espontaneidad de la reacción en función de  $T$ .

### Solución:

$$(a) \Delta H^\circ = \Delta H_f^\circ(\text{NH}_3(g)) + \Delta H_f^\circ(\text{HCl}(g)) - \Delta H_f^\circ(\text{NH}_4\text{Cl}(s)) = -46.11 - 92.31 - (-314.4) = 176 \text{ kJ}$$

(endo, los enlaces rotos son más fuertes que los formados)

$$\Delta S^\circ = S^\circ(\text{NH}_3(g)) + S^\circ(\text{HCl}(g)) - S^\circ(\text{NH}_4\text{Cl}(s)) = 192.45 + 186.9 - 94.6 = 285 \text{ J/K}$$

(> 0, aumenta el desorden porque se forman 2 moles de gas)

$$(b) \Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ = 176 \text{ kJ} - 298 \times (0.285) = 91 \text{ kJ}$$

(> 0, reacción no espontánea a 1 bar y 298 K)

(c) Para ello se supone que la entalpía y la entropía de la reacción no dependen de  $T$ , es decir,  $\Delta H \approx \Delta H^\circ$  y  $\Delta S \approx \Delta S^\circ$ , pero que

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \approx \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ < 0 \quad , \quad \text{espontánea si } T > \frac{\Delta H^\circ}{\Delta S^\circ} = \frac{176}{0.285} = 618 \text{ K} = 345 \text{ }^\circ\text{C}$$

# Termodinámica Química

## La función de energía libre de Gibbs y los cálculos de espontaneidad.

**Problema:** caso  $\Delta H < 0$ ,  $\Delta S < 0$       **Tabla de propiedades de e.e. (1 atm, 298 K)**

Para la reacción:  $2\text{H}_2\text{S}_{(g)} + \text{SO}_{2(g)} \longrightarrow 3\text{S}_{(s)} + 2\text{H}_2\text{O}_{(l)}$

(a) Calcula (e interpreta el signo de)  $\Delta H^\circ$  y  $\Delta S^\circ$  a 298 K. Para el S(s, **rómbico**) la entalpía de formación de e.e. es 0 kJ/mol y la entropía absoluta de e.e. es 31.80 J/K mol.

(b) Calcula (e interpreta el signo de)  $\Delta G^\circ$  a 298 K.

(c) Estudia la espontaneidad de la reacción en función de  $T$ .

### Solución:

(a)  $\Delta H^\circ = 3\Delta H_f^\circ(\text{S (s)}) + 2\Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O(l)}) - 2\Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{S(g)}) - \Delta H_f^\circ(\text{SO}_2(\text{g})) =$

$$0 + 2(-285.8) - 2(-20.63) - (-292.9) = -237 \text{ kJ (exo, los enlaces formados son más fuertes que los rotos)}$$

$$\Delta S^\circ = 3S^\circ(\text{S (s)}) + 2S^\circ(\text{H}_2\text{O(l)}) - 2S^\circ(\text{H}_2\text{S(g)}) - S^\circ(\text{SO}_2(\text{g})) =$$

$$3(31.8) + 2(69.91) - 2(205.7) - (248.22) = -424 \text{ J/K } (< 0, \text{ disminuye desorden porque desaparecen 2 moles de gas})$$

(b)  $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ = -237 \text{ kJ} - 298 \times (-0.424) \text{ kJ} = -110 \text{ kJ}$

( $< 0$ , reacción espontánea a 1 bar y 298 K)

(c) Para ello se supone que la entalpía y la entropía de la reacción no dependen de  $T$ , es decir,  $\Delta H \approx \Delta H^\circ$  y  $\Delta S \approx \Delta S^\circ$ , pero que

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \approx \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ = -237 - T(-0.424) < 0 \quad , \quad \text{espontánea si } T < \frac{237}{0.424} = 559 \text{ K} = 286 \text{ }^\circ\text{C}$$