

TEMA 53

Entropia d'un sistema químic.

Energia lliure de Gibbs i espontaneïtat de les reaccions químiques.

Relació entre la variació d'energia lliure i l'equilibri químic.

53.1 Segon Principi de la termodinàmica

53.1.1 Origen del segon Principi

53.1.2 Desigualtat de Clausius

53.1.3 Una nova funció d'estat: l'Entropia

53.1.5 L'entropia de l'univers sempre augmenta

53.1.5 Càlcul de l'entropia en diverses situacions

53.2. Entropia d'un sistema químic

53.2.1 Entropia d'una substància. Tercer principi de la termodinàmica

53.2.2 Algunes característiques de les entropies dels elements i els compostos

53.2.3 Variació d'entropia en una reacció química

53.3 Energia lliure de Gibbs

53.3.1 Definició

53.3.2 Valor de ΔG en reaccions espontànies i a l'equilibri

53.3.3 L'energia lliure i les constants d'equilibri

53.3.4 ΔG° i la seva relació amb l'espontaneïtat de les reaccions químiques.

53.3.5 ΔG , ΔH i $T\Delta S$. Importància de la temperatura en l'espontaneïtat

53***Entropia d'un sistema químic. Energia lliure de Gibbs i espontaneïtat de les reaccions químiques. Relació entre la variació d'energia lliure i l'equilibri químic.*****53.1 Segon Principi de la termodinàmica****53.1.1 Origen del segon Principi**

El segon principi de la termodinàmica es va establir abans que el primer. Sorgeix quan per primera vegada s'intenta establir teòricament quina és el màxim rendiment que una màquina cíclica pot tenir treballant entre dues fonts tèrmiques, a temperatures T_1 i T_2 i $T_1 > T_2$. Sadi Carnot, prenent com a punt de partida de que és impossible que una màquina cíclica extregui calor d'una única font tèrmica i que el converteixi totalment en treball sense cap canvi en la màquina o els seus voltants, va establir que la màquina amb el màxim rendiment possible havia de ser una màquina reversible, i que durant cada cicle s'havia de verificar que:

$$\frac{\Delta Q_1}{T_1} + \frac{\Delta Q_2}{T_2} = 0$$

on $Q_1 < 0$ és la quantitat de calor extreta de la font T_1 i $Q_2 > 0$ era la quantitat de calor dipositada a la font a temperatura T_2 . Lògicament la quantitat de treball que fa la màquina és:

$$W = \Delta Q_1 - \Delta Q_2$$

(Fixem-nos que $W < 0$ implica que la màquina fa treball, si el treball es fa sobre la màquina aleshores $W > 0$). Com que una màquina reversible, és la que té màxim rendiment, qualsevol altra màquina treballant amb les mateixes fonts tèrmiques, retornarà una quantitat de calor $Q_2' > Q_2$ quan absorbeix una quantitat de calor Q_1 . Per tant podem afirmar en general que en un cicle:

$$\frac{\Delta Q_1}{T_1} + \frac{\Delta Q_2}{T_2} \geq 0$$

on el signe igual només és vàlid per una màquina reversible.

53.1.2 Desigualtat de Clausius

Suposem ara una substància qualsevol, que pateix una sèrie de canvis al llarg d'un cicle reversible i que finalment torna a l'estat inicial. Per a que els canvis siguin reversibles, suposarem que la substància sempre intercanvia calor amb fonts tèrmiques a la mateixa temperatura que la substància. Considerem aleshores com a sistema el conjunt format per la substància i aquestes fonts tèrmiques (les fonts tèrmiques s'introdueixen per a poder tenir en compte a quina temperatura està absorbint calor la

substància). Cada font tèrmica, que s'identifica per la seva temperatura T_i , rep el calor que ha cedit a la substància gràcies a una màquina reversible que també està en contacte amb una gran font tèrmica a temperatura T_0 . Aleshores:

En un procés totalment reversible:

1. Al final del cicle $\Delta U=0$, doncs la substància retorna a l'estat inicial.
2. La quantitat de calor cedida (si cedida la considerem +) per la gran font tèrmica és:

$$T_0 \frac{dQ_i}{T_i} = dQ_0 \quad Q_0 = T_0 \oint \frac{dQ}{T}$$

on T és la temperatura de la substància o de les fonts tèrmiques a temperatura T_i (la diferència de temperatures entre T i T_i només pot ser un dT).

3. La quantitat de treball fet per les màquines reversibles, haurà de ser idèntic a Q_0 , doncs el sistema al final del cicle retorna al mateix estat.
4. És impossible, en un procés cíclic, extreure calor i convertir-lo totalment en treball. El que si és possible és convertir treball en calor, per tant $Q_0 \leq 0$, o sigui:

$$\oint \frac{dQ}{T} \leq 0$$

Aquesta desigualtat es coneix amb el nom de desigualtat de Clausius.

5. Si el cicle és reversible, si el duem a terme a l'inversa:

$$\oint \frac{dQ}{T} \geq 0$$

6. Si les dues desigualtats han de ser compatibles per un procés reversible, s'ha de verificar que:

$$\oint \frac{dQ_{rev}}{T} = 0$$

En un procés irreversible:

El procés serà irreversible si en algun moment del cicle T_i és més gran que T . Això implica una transferència de calor irreversible entre la font tèrmica a temperatura T_i i la substància a temperatura T . Com que el procés irreversible només pot tenir lloc en el moment en que la substància absorbeix calor, aleshores, en alguna part del cicle:

$$\int_{T'_a}^{T'_b} \frac{dQ}{T_i} < \int_{T_a}^{T_b} \frac{dQ}{T}$$

Anem a veure què implica aquesta desigualtat. Si el procés es fes de forma reversible estariem portant la substància des de una temperatura T_1 fins a una temperatura T_2 i estariem absorbint una quantitat de calor de la font a temperatura T_0 donada per:

$$Q_{0,rev} = T_0 \int_{T_a}^{T_b} \frac{dQ}{T} > 0$$

Si ho fem de forma irreversible, la temperatura de les fonts T_i és superior a T sempre, i per tant aleshores:

$$Q_{0,irrev} = T_0 \int_{T'_a}^{T'_b} \frac{dQ}{T_i} < Q_{0,rev}$$

Durant el procés irreversible absorbim menys calor de la font a temperatura T_0 (aquesta podria ser una bona definició de procés irreversible). Si la resta del cicle és reversible, es retornarà una quantitat de calor $Q_{0,rev}$ i per tant aleshores tindrem:

$$\oint \frac{dQ}{T_i} \leq 0$$

53.1.3 Una nova funció d'estat: l'Entropia

Suposem ara que portem un sistema des d'un estat inicial i fins a un estat final f a través d'un camí reversible R_1 . I que després retornem el sistema fins a l'estat inicial i a través d'un camí diferent R_2 , completant-se així un cicle reversible. Sabem que s'ha de verificar:

$$\oint \frac{dQ_{rev}}{T} = \int_i^f \frac{dQ_{rev}}{T} \Big|_{\text{cami } R_1} + \int_f^i \frac{dQ_{rev}}{T} \Big|_{\text{cami } R_2} = 0$$

Per tant:

$$\int_i^f \frac{dQ_{rev}}{T} \Big|_{\text{cami } R_1} = - \int_f^i \frac{dQ_{rev}}{T} \Big|_{\text{cami } R_2}$$

Com que R_2 és reversible:

$$\int_i^f \frac{dQ_{rev}}{T} \Big|_{\text{cami } R_1} = \int_i^f \frac{dQ_{rev}}{T} \Big|_{\text{cami } R_2}$$

Per tant aquesta integral:

$$\int_i^f \frac{dQ_{rev}}{T}$$

És independent del camí. Per tant hi ha d'haver una funció d'estat S que anomenem entropia:

$$\Delta S = S_f - S_i = \int_i^f \frac{dQ_{rev}}{T}$$

53.1.5 L'entropia de l'univers sempre augmenta

Suposem que un sistema evoluciona irreversiblement des d'un estat i fins a un estat f i que després retorna a l'estat inicial i mitjançant un procés reversible. La desigualtat de Clausius ens diu que:

$$\oint \frac{dQ}{T} \leq 0$$

on la igualtat és vàlida per a un procés reversible. Aleshores:

$$\int_i^f \frac{dQ}{T_i} + \int_f^i \frac{dQ_{rev}}{T} \leq 0$$

camí irreversible camí R

Per tant:

$$\int_i^f \frac{dQ}{T_i} \leq \int_i^f \frac{dQ_{rev}}{T} = S_f - S_i = \Delta S$$

camí irreversible camí R

Si considerem una part infinitesimal del procés:

$$\frac{dQ}{T} \leq dS$$

Si el sistema està aïllat:

$$dS \geq 0 \quad \Delta S \geq 0$$

Per tant l'entropia d'un sistema aïllat tèrmicament s'incrementa en un procés irreversible i queda inalterada en un procés reversible.

Si un sistema no està aïllat tèrmicament, vol dir que interactua amb alguna font tèrmica que podem anomenar els voltants del sistema. Aleshores, el conjunt format pel sistema i els seus voltants l'anomenem Univers. Si aquest conjunt està aïllat tèrmicament de la resta, aleshores:

$$\Delta S^{Univers} \geq 0$$

on el signe igual és vàlid només per processos reversibles.

53.1.5 Càlcul de l'entropia en diverses situacions

Escalfament d'una substància. Dependència de l'entropia amb la temperatura.

Suposem que escalfem una substància des d'una temperatura T_1 fins a una temperatura T_2 . Aleshores, el canvi d'entropia el podem calcular buscant un camí reversible entre T_1 i T_2 . Podem imaginar que anem posant en contacte la substància amb una sèrie de fonts tèrmiques i que sempre la diferència de temperatures sigui infinitesimal. D'aquesta manera el procés és reversible i el canvi d'entropia serà:

$$\Delta S_{\text{substància}} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{dQ_{\text{rev}}}{T} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p dT}{T} = C_p \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} = C_p \ln \frac{T_2}{T_1}$$

suposant que C_p no depèn de la temperatura en l'interval de temperatures considerat. Fixem-nos que l'entropia creix lentament amb la temperatura en una situació com aquesta.

Anem a calcular ara el canvi d'entropia de la font tèrmica:

a) Mitjançant un procés reversible

Suposem que fem anar una màquina reversible entre la font de calor a una temperatura T més gran o igual que T_2 . Aleshores, suposem quan la font cedeix una quantitat de calor dQ a temperatura T , la substància rep una quantitat de calor dQ' a temperatura T' . Per tant:

$$\frac{dQ}{T} + \frac{dQ'}{T'} = 0 \quad \frac{dQ}{T} = -C_p \frac{dT'}{T'}$$

Si dividim entre T i integrem:

$$\Delta S_{\text{font}} = - \int_0^Q \frac{dQ}{T} = -C_p \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT'}{T'} = -C_p \ln \frac{T_2}{T_1}$$

Si calculem la variació d'entropia total:

$$\Delta S^{\text{univers}} = \Delta S_{\text{substància}} + \Delta S_{\text{font}} = 0$$

tal i com ha de ser en un procés reversible. Fixem-nos que a més d'escalfar la substància, obtenim una certa quantitat de treball.

b) Mitjançant un procés irreversible:

Simplement posem en contacte la font tèrmica a temperatura T amb la substància. La quantitat de calor transferida és aleshores $Q = C_p(T_2 - T_1)$ i la variació d'entropia:

$$\Delta S_{\text{font}} = - \frac{C_p (T_2 - T_1)}{T}$$

La variació total d'entropia:

$$\Delta S^{univers} = \Delta S_{\text{substancia}} + \Delta S_{\text{font}} = C_p \left[\ln \frac{T_2}{T_1} - \frac{(T_2 - T_1)}{T} \right] \geq 0$$

Canvi de fase

Els canvis de fase es duen a terme a temperatura constant. Sigui ΔH la quantitat de calor que s'absorbeix el sistema per canviar de fase. Imaginem un procés reversible, que en aquest cas consisteix simplement en posar en contacte el sistema amb una font tèrmica a una temperatura $T+dT$. El canvi d'entropia és aleshores:

$$\Delta S = \int_0^n \frac{dQ_{\text{rev}}}{T} = \frac{1}{T} \int_0^n dQ_{\text{rev}} = \frac{\Delta H}{T}$$

Com que ΔH acostuma a ser un valor molt elevat per a canvis de fase sòlid-líquid, i líquid-gas, per tant el canvi d'entropia en aquests processos és molt elevat.

Anàlogament calculem la variació d'entropia de la font tèrmica:

1. Procés reversible:

Això vol dir que la font està a la temperatura T . La quantitat de calor cedit és $-\Delta H$, per tant:

$$\Delta S_{\text{font}} = -\frac{\Delta H}{T} \quad \Delta S_{\text{univers}} = 0$$

2. Procés irreversible. Aleshores la font està a una temperatura $T+\Delta T$ on $\Delta T > 0$. Per tant:

$$\Delta S_{\text{font}} = -\frac{\Delta H}{T + \Delta T} \quad \Delta S_{\text{univers}} = \Delta H \left[\frac{1}{T} - \frac{1}{T + \Delta T} \right] \geq 0$$

Expansió lliure d'un gas ideal

Suposem que un gas ideal experimenta una expansió irreversible i lliure, des d'un volum V_1 fins a un volum V_2 . En una expansió lliure un gas ideal no experimenta cap variació de l'energia interna ni de la temperatura T . Per calcular la variació d'entropia cal imaginar un procés reversible isotèrmic. Si posem en contacte un gas amb una font tèrmica a temperatura T i deixem que el gas s'expandeixi molt lentament el procés és reversible. Per tant:

$$dU = dQ_{\text{rev}} - PdV = 0 \quad dQ_{\text{rev}} = PdV$$

$$\Delta S_{\text{univers}} = \int_{V_1}^{V_2} \frac{P}{T} dV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{nR}{V} dV = nR \ln \frac{V_2}{V_1}$$

53.2. Entropia d'un sistema químic

53.2.1 Entropia d'una substància. Tercer principi de la termodinàmica

La tercera llei de la termodinàmica afirma que l'entropia dels cristalls perfectes de tots els elements i compostos purs és zero a la temperatura del zero absolut. La tercera llei permet assignar una entropia absoluta S_T a cada element o compost a qualsevol temperatura T :

$$S_T = \int_0^T \frac{C_p dT}{T} + \sum_i \frac{\Delta H_i}{T_i}$$

on C_p és funció de la temperatura. Entre 0 i T la substància pot patir i canvis de fase cadascun dels quals absorbeix una quantitat de calor ΔH_i a la temperatura T_i .

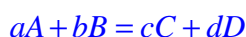
Les entropies molars absolutes de substàncies en estat estàndard S° , es troben tabulades a molts llibres. A partir d'aquests valors es poden calcular les variacions d'entropia en les reaccions químiques.

53.2.2 Algunes característiques de les entropies dels elements i els compostos

1. Les substàncies amb una estructura molecular semblant tenen quasi la mateixa entropia.
2. Els sòlids amb entropies més baixes són els cristalls rígids i durs amb àtoms lleugers. Els sòlids amb entropies més altes són cristalls més tous amb àtoms pesants.
3. Les entropies dels gasos monoatòmics són molt semblants i és més gran com més pesant és l'àtom. Els gasos diatòmics tenen més entropia i els poliatòmics encara més.
4. En general, com més complexa és una molècula, més alta és l'entropia.

53.2.3 Variació d'entropia en una reacció química

En una reacció química general:



la variació d'entropia es pot escriure com:

$$\Delta S^\circ = cS^\circ(C) + dS^\circ(D) - aS^\circ(A) - bS^\circ(B)$$

$$\Delta S^\circ = \sum S^\circ(\text{productes}) - \sum S^\circ(\text{reactius})$$

53.3 Energia lliure de Gibbs

53.3.1 Definició

La funció de Gibbs és ideal per a utilitzar-la en sistemes on la **pressió** i la **temperatura** són les variables importants. La funció de Gibbs es defineix com:

$$G = H - TS$$

G és una funció d'estat, doncs és una combinació de funcions d'estat.

53.3.2 Valor de ΔG en reaccions espontànies i a l'equilibri

Suposem un sistema que interactua amb els voltants. **Els voltants es comporten com una font tèrmica de temperatura T_0 i pressió P_0 .** Suposem que el sistema pateix algun tipus de canvi i absorbeix una certa quantitat de calor Q dels voltants. Com que el conjunt format pel sistema i els voltants es poden considerar un sistema aïllat, el segon principi de la termodinàmica ens diu que:

$$-\frac{Q}{T_0} + \Delta S \geq 0 \quad Q - T_0 \Delta S \leq 0$$

on ΔS és la variació d'entropia del sistema. La quantitat de calor Q pot ser utilitzada per augmentar l'energia interna del sistema i/o per fer treball, és a dir:

$$Q = \Delta U + P_0 \Delta V$$

Substituint a l'equació anterior:

$$\Delta U + P_0 \Delta V - T_0 \Delta S \leq 0$$

Si suposem que el sistema comença la seva fase de transformació a temperatura T_0 , P_0 i l'acaba en les mateixes condicions (i per entre mig el sistema pren valors arbitraris de P i T) poden escriure:

$$\Delta U + \Delta(PV) - \Delta(TS) \leq 0$$

Tenint en compte la definició de G es pot escriure:

$$\Delta G \leq 0$$

Per tant, deduïm que els processos espontanis es produeixen de manera que G disminueixi. A l'equilibri, on qualsevol petit canvi és reversible, el que val és l'igualtat, és a dir:

$$dG = 0$$

Per tant: **La condició d'equilibri termodinàmic d'un sistema en contacte tèrmic i mecànic amb una font tèrmica i de pressió és que la funció de Gibbs sigui mínima.**

Anem a veure ara que la funció de Gibbs representa la màxima quantitat de treball útil que podem obtenir en un canvi químic. Fixem-nos en que:

$$\Delta G = \Delta U + \Delta(PV) - \Delta(TS)$$

En un procés isobàric i isotèrmic podem escriure:

$$\Delta G = \Delta U + P\Delta V - T\Delta S$$

El principi de conservació de l'energia ens diu que:

$$\Delta U = \Delta Q - \Delta W_{\text{útil}} - P\Delta V$$

Hem introduït ara el concepte de treball útil, és a dir, un treball que no consisteix simplement en expandir el sistema degut a l'aparició d'algun gas. Aquest treball pot ser un treball elèctric, per exemple. Substituint obtenim:

$$\Delta G = \Delta Q - \Delta W_{\text{útil}} - T\Delta S$$

Utilitzant una igualtat de la pàgina anterior:

$$\Delta G + \Delta W_{\text{útil}} = \Delta Q - T\Delta S \leq 0$$

Finalment:

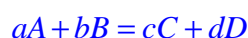
$$\Delta W_{\text{útil}} \leq -\Delta G$$

53.3.3 L'energia lliure i les constants d'equilibri

G i S depenen de la pressió i la temperatura. Per aquest motiu es defineix el canvi d'energia lliure estàndard ΔG° d'un procés essent ΔG° el canvi d'energia lliure que es produeix quan els reactius en estat estàndard dona lloc a productes en estat estàndard.

També es defineix l'energia lliure de formació estàndard, ΔG_f° com el canvi d'energia lliure que ocorre quan un mol d'un compost en el seu estat estàndard es forma a partir dels elements en estat estàndard. Per definició, l'energia lliure de formació estàndard de tots els elements és zero.

Una vegada tenim el valor de ΔG_f° de cada compost, podem calcular el canvi de l'energia lliure estàndard de qualsevol reacció. Suposem una reacció química de l'estil:



Aleshores:

$$\Delta G^\circ = c\Delta G_f^\circ(C) + d\Delta G_f^\circ(D) - a\Delta G_f^\circ(A) - b\Delta G_f^\circ(B)$$

En general:

$$\Delta G^0 = \sum \Delta G_f^0 (\text{productes}) - \sum \Delta G_f^0 (\text{reactius})$$

Hem vist que una reacció és espontània si $\Delta G < 0$ i està en equilibri quan $\Delta G = 0$. **Per tant les reaccions químiques sempre evolucionen de manera que G es faci el més petit possible.** Anem a veure ara com es relaciona ΔG^0 amb les quantitats reals dels reaccionants i productes quan una reacció arriba a l'equilibri.

Suposem que tenim una reacció entre gasos. Anem a veure quina és la condició d'equilibri. Fixem-nos en què:

$$G = H - TS = U + PV - TS$$

$$dG = dU + PdV + VdP - TdS - SdT$$

La variació d'energia interna, **si només podem fer treball d'expansió o compressió** serà:

$$dU = dQ - PdV$$

Substituint:

$$dG = dQ - TdS + VdP - SdT$$

Com que considerem un procés reversible, $dQ - TdS = 0$. Si considerem la temperatura constant (procés isotèrmic):

$$dG = VdP$$

Si considerem un mol de gas ideal:

$$d\bar{G} = \frac{RT}{P} dP$$

Si integrem des de l'estat estàndard, $P^0 = 1 \text{ atm}$ fins a un altre estat a pressió P :

$$\int_{\bar{G}^0}^{\bar{G}} d\bar{G} = \int_{P_0}^P \frac{RT}{P} dP$$

$$\bar{G} - \bar{G}^0 = RT \ln \left(\frac{P}{P_0} \right) = RT \ln P$$

Si considerem n mols de gas:

$$n\bar{G} = n\bar{G}^0 + nRT \ln P$$

A partir d'aquesta expressió podem calcular la variació de G en una reacció química entre gasos:

$$\Delta G = [c\bar{G}^0(C) + d\bar{G}^0(D) - a\bar{G}^0(A) - b\bar{G}^0(B)] + RT \ln \left[\frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b} \right]$$

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \left[\frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b} \right]$$

Quan s'arriba a l'equilibri $\Delta G=0$, (això voldrà dir que l'energia lliure de reaccionants i productes és la mateixa per a unes determinades condicions de pressió i temperatura), és a dir:

$$0 = \Delta G^0 + RT \ln \left[\frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b} \right]_{eq}$$

definint K, l'anomenada constant d'equilibri resulta:

$$K = \left[\frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b} \right]_{eq} \quad K = \exp \left[\frac{-\Delta G^0}{RT} \right]$$

Fixem-nos que si $\Delta G^0 < 0$, aleshores sempre $K > 1$. K augmenta conforme ΔG es fa més negatiu. Per tant una reacció química tendirà a completar-se en major grau conforme més negatiu sigui ΔG^0 . Si $\Delta G^0 > 0$, aleshores $K < 1$, la major part del material estarà en forma de reactius. En el cas que $\Delta G^0 = 0$, $K=1$.

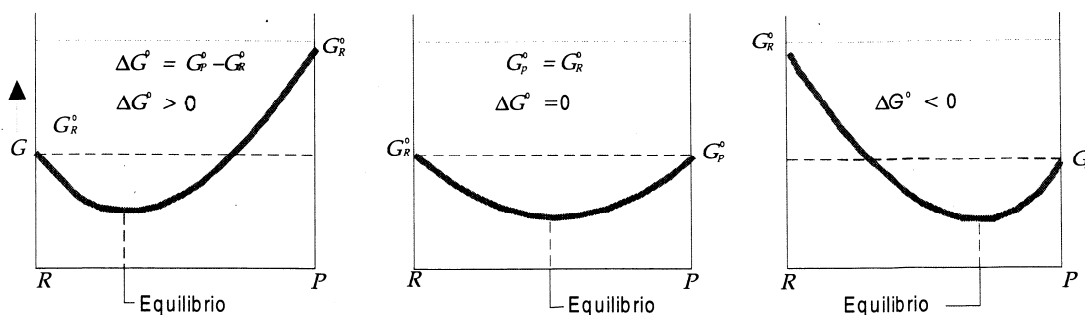
Les equacions anteriors no només són vàlides pels gasos ideals. L'energia lliure de qualsevol solut ideal en una dissolució es pot escriure com:

$$\bar{G} = \bar{G}^0 + RT \ln \left[\frac{C}{C^0} \right]$$

on C^0 és una concentració estàndard, normalment 1M. Per tant es pot definir també una equació per a l'equilibri anàloga a la dels gasos.

53.3.4 ΔG° i la seva relació amb l'espontaneïtat de les reaccions químiques.

ΔG° és el canvi d'energia lliure que es produiria si els reactius en estat estàndard esdevinguessin productes en estat estàndard. Hem vist que el fet que fos positiu o negatiu no determinava directament el fet que una reacció fos espontània. ΔG° determina la posició del punt d'equilibri entre els reactius i els productes:



Fixem-nos en la primera de les gràfiques. Clarament $\Delta G^\circ > 0$, però hi ha un mínim, més proper als reactius que als productes. Partim del punt que partim el sistema evolucionarà sempre fins al mínim, és a dir, fins a l'equilibri.

Continuem amb les altres dues gràfiques, en un cas en què $\Delta G^\circ = 0$ i un altre cas en què $\Delta G^\circ < 0$. Fixem-nos en tots tres casos en la posició del punt d'equilibri. Quan $\Delta G^\circ > 0$ el punt d'equilibri es troba a prop dels reactius. Quan $\Delta G^\circ = 0$ es troba més o menys a mig camí, i quan $\Delta G^\circ < 0$ es troba més a prop dels productes que dels reactius.

Quan $\Delta G^\circ \geq 20$ kJ l'equilibri és molt a prop dels reactius, i hi haurà tant poc producte que es podrà dir que la reacció no succeeix. I a l'inversa, si $\Delta G^\circ \leq -20$ kJ l'equilibri és tant a prop dels productes que es pot dir que la reacció succeeix totalment. És en aquest sentit que podem dir que ΔG° determina l'espontaneïtat d'una reacció química.

53.3.5 ΔG , ΔH i $T\Delta S$. Importància de la temperatura en l'espontaneïtat

Hem vist abans que $G = H - TS$. Si considerem un procés que comença i acaba a la mateixa temperatura i a la mateixa pressió, aleshores:

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

Hi ha dos factors importants que afecten l'espontaneïtat de les reaccions químiques, el valor de ΔH i el valor de ΔS . Es poden donar les següents situacions:

1. $\Delta H < 0$ i $\Delta S > 0$: En aquest cas sempre $\Delta G < 0$ i la reacció és espontània. Exemple: La combustió d'un hidrocarbur
2. $\Delta H > 0$ i $\Delta S < 0$: En aquest cas sempre $\Delta G > 0$ i la reacció és impossible.
3. $\Delta H < 0$ i $\Delta S < 0$: En aquest cas la reacció serà espontània per a temperatures suficientment baixes. Exemple: un canvi de fase, l'aigua només congela per $T < 273\text{K}$.
4. $\Delta H > 0$ i $\Delta S > 0$: En aquest cas la reacció serà espontània per a temperatures suficientment altes. Exemple: un canvi de fase, l'aigua només bull per $T > 373\text{K}$

En els casos 3 i 4, per a determinades condicions de pressió i temperatura, podem tenir $\Delta G = 0$, és a dir, es pot produir un equilibri entre els reactius i els productes.

Fixem-nos que l'espontaneïtat de les reaccions químiques be afavorida per la tendència a una entropia creixent i a un estat de mínima energia.