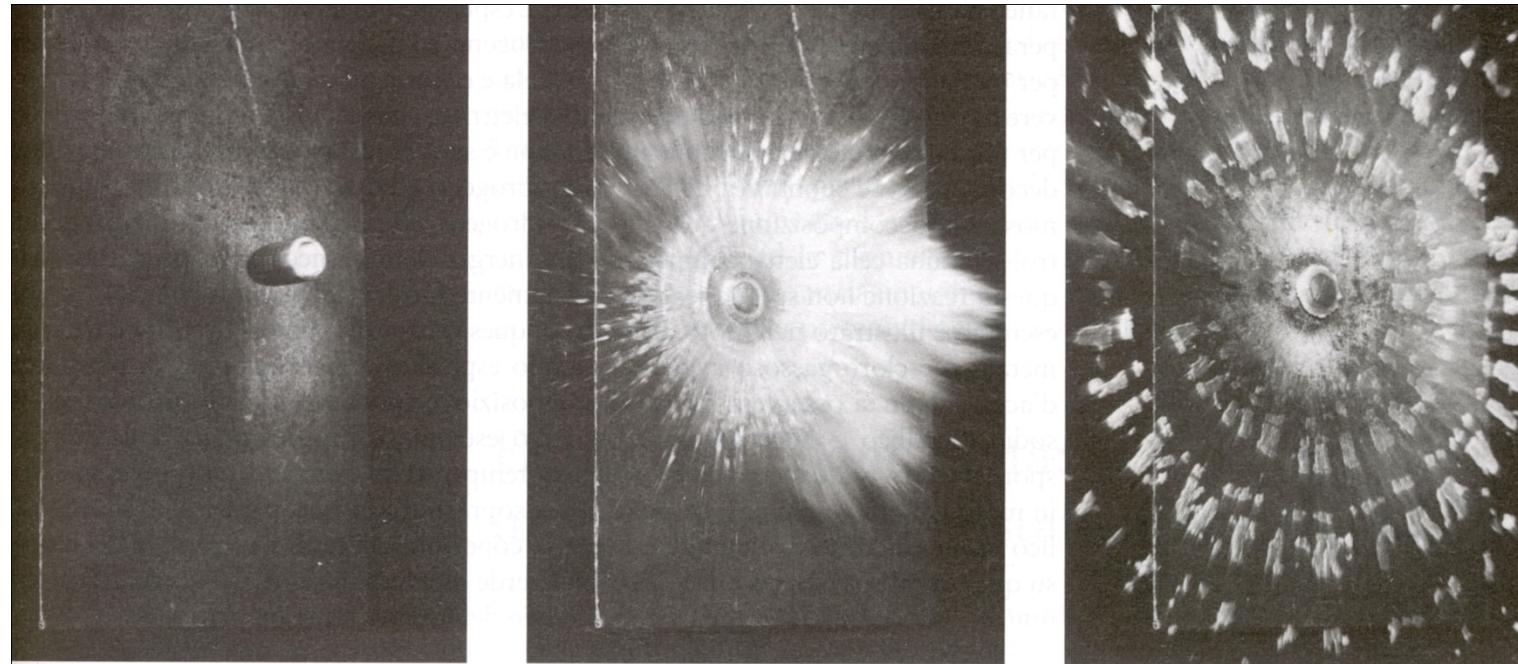


SPONTANEITA' TRASFORMAZIONI

Molte trasformazioni avvengono in una sola direzione.
Sono "spontanee" solo in quella direzione. Spesso il
problema è identificare qual è questa direzione.

Interazione tra proiettile e lastra di vetro



⇒ Sequenza temporale possibile: "spontanea" ⇒

⇐ Sequenza temporale impossibile: "non spontanea" ⇐

SPONTANEITÁ DI UNA REAZIONE

Direzione in cui evolve spontaneamente una reazione:

Molti processi spontanei e molte reazioni avvengono con diminuzione di energia o entalpia. Ad esempio le combustioni:



ΔH : deriva dal bilancio energetico dei legami rotti e formati

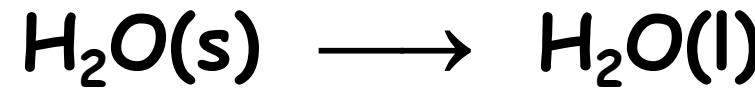
Indice ipotetico di spontaneità per reazioni:

$\Delta H < 0$: processo esotermico ~ spontaneo ?

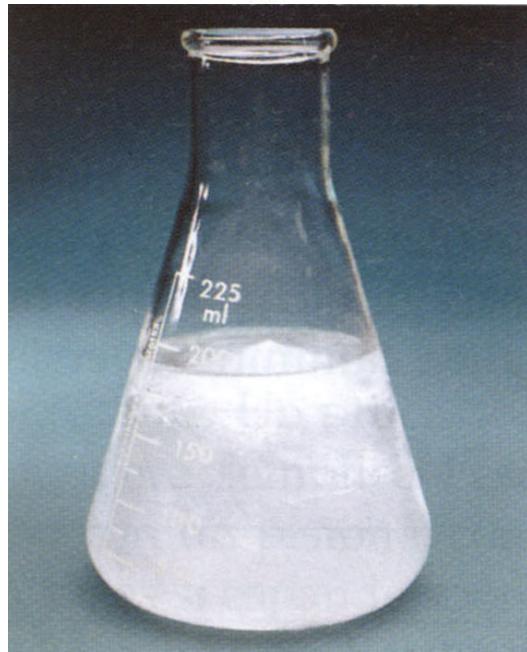
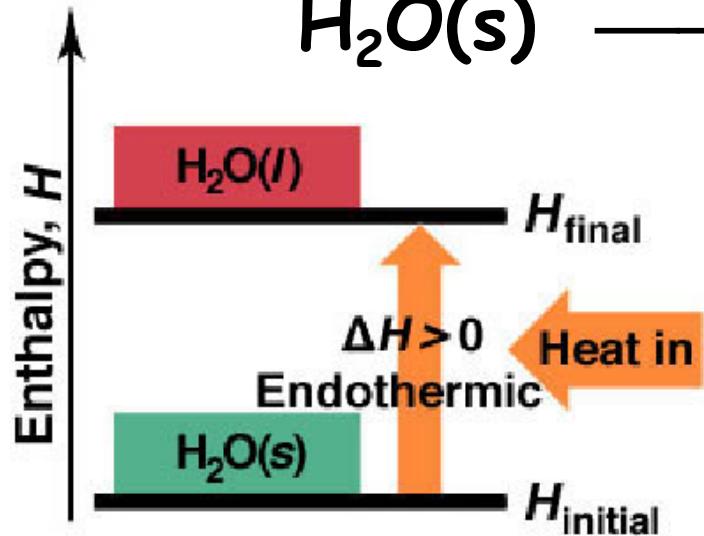
$\Delta H > 0$: processo endotermico ~ non spontaneo ?

Ci sono molte eccezioni: vediamone alcune!

Reazioni endotermiche spontanee



$$\Delta H_{\text{fus}}^\circ > 0 \text{ sempre}$$



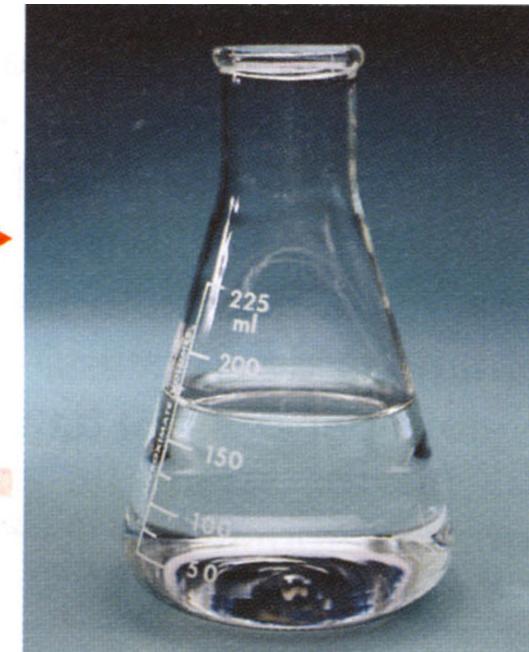
Fusione ghiaccio

Processo spontaneo a T ambiente
anche se endotermico.

N.B.: Liquido + disordinato del solido

Spontaneo per $T > 0^\circ\text{C}$

Spontaneo per $T < 0^\circ\text{C}$



Reazioni endotermiche spontanee



Si scioglie in H_2O spontaneamente

$$\Delta H^\circ_{\text{solubil}} = 25.7 \text{ kJ mol}^{-1} > 0$$

Soluzione + disordinata del solido/liquido puro



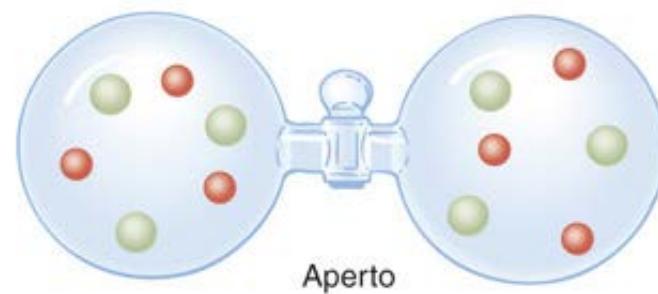
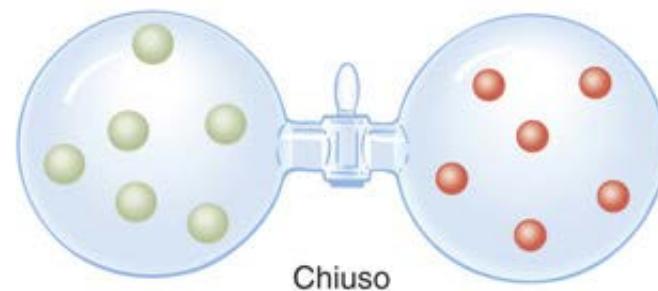
In determinate condizioni, e.g. a T e P ambiente,
reazione spontanea

Vapore + disordinato del solido

Portano sempre ad aumento del disordine!

ORDINE-DISORDINE e processi spontanei

Gli esempi suggeriscono che, insieme a ΔE , il disordine e/o la probabilità relativa degli stati, determina la direzione di evoluzione spontanea delle trasformazioni, specialmente a T elevate.



$$\Delta H_{\text{mix}}^\circ \approx 0$$

ENTROPIA S

Funzione che mi permette di misurare il grado di disordine dello stato di un sistema e quindi esprime la sua "probabilità termodinamica".

$$S = k_B \ln \Omega$$

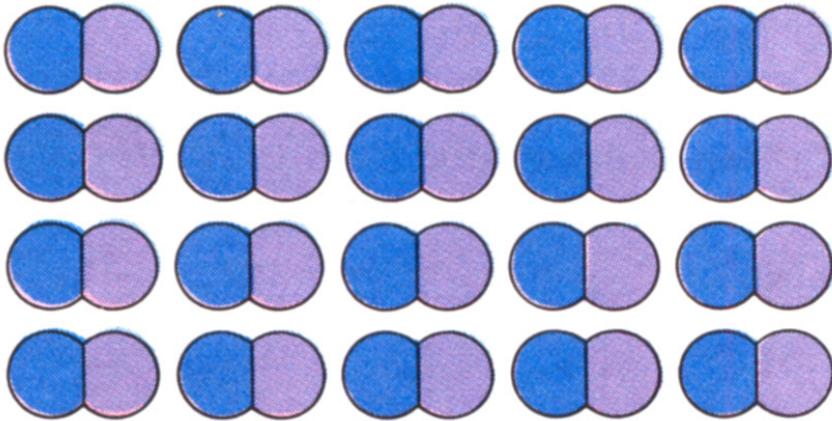
k_B = costante di Boltzmann =

$$= R/N_A = 8.315/(6.022 \cdot 10^{23}) \text{ J K}^{-1} = 1.3807 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$$

Ω = numero di microstati distinguibili, accessibili al sistema e compatibili con il valore di energia totale

ENTROPIA S e microstati

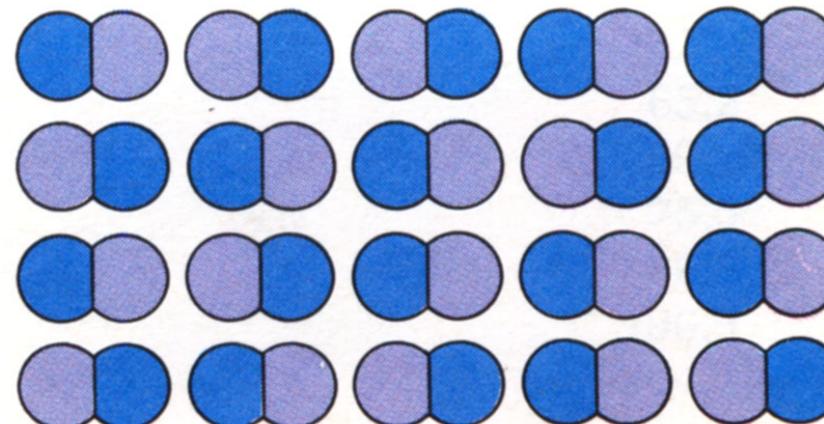
Ω , numero dei microstati, per un cristallo di 20 molecole di CO a 0 K.



a) Cristallo perfetto: tutte le molecole devono essere orientate nello stesso verso: $\Omega = 1$,

$$S = k_B \ln \Omega = k_B \ln 1 = 0$$

$$k_B = 1.3807 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$$



b) Disordine: tutte le molecole possono orientarsi in uno dei due versi indifferentemente :

$$\Omega = 2 \cdot 2 \cdot \dots \cdot 2 = 2^{20}$$

$$\begin{aligned} S &= k_B \ln \Omega = k_B \ln 2^{20} = \\ &= k_B \cdot 20 \ln 2 = 1.91 \cdot 10^{-22} \text{ JK}^{-1} \end{aligned}$$

Se il cristallo ha 1 mole di molecole (N_A) indifferentemente orientate : $\Omega = 2 \cdot 2 \cdot \dots \cdot 2 = 2^{N_A}$

$$\text{Per 1 mole: } S = N_A k_B \ln 2 = R \ln 2 = 8.31 \cdot 0.693 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 5.76 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

ENTROPIA S

nr dei microstati Ω funzione del nr di particelle e dello stato del sistema: avremo $\Omega(E, V)$. Non è sempre semplice determinare S .
 S è funzione di stato estensiva, sempre ≥ 0

Caso particolare: se si espande un gas ideale da V_1 a V_2 : qual è la variazione di entropia?

Ragionevole che, per ogni molecola, il numero di microstati accessibile sia proporzionale a V disponibile: $\Omega = c V$

Per N molecole: $\Omega = (c V)^N$

$$\Delta S = S_{V_2} - S_{V_1} = k_B N \ln(cV_2) - k_B N \ln(cV_1) = nR \ln [(cV_2)/(cV_1)]$$

$$= nR \ln (V_2/V_1) \text{ ponendo } n = \text{nr moli} = N/N_A$$

Se $V_2 > V_1$ il numero di microstati aumenta e $\Delta S > 0$.

Con $V_2 = 2 V_1$ si ha $\Delta S = R \ln 2 = 5.76 \text{ J K}^{-1}$

Trasformazioni PV reversibili

Per gas ideali a $T = \text{cost}$, (**isoterma**)

E_{int} è costante: dipende solo da T .

Quindi, per trasf. a $T = \text{cost}$:

$$\Delta E = q + w = 0, \text{ e } q = -w$$

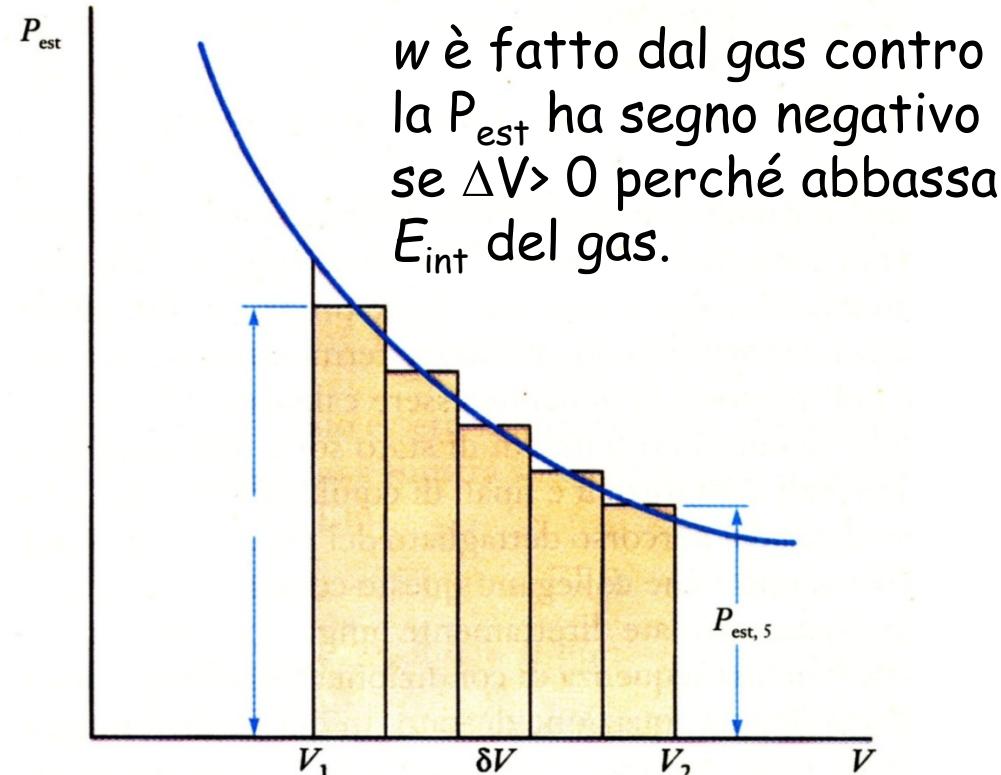
$$\Delta H = \Delta E + \Delta(PV) = \Delta E + \Delta(nRT) = 0$$

Se espando un gas ideale a $T = \text{cost}$. in modo reversibile, in ogni momento:

$$P_{\text{est}} = P_{\text{int}} = \frac{nRT}{V} \quad \text{inoltre} \quad w = -P_1 \delta V - P_2 \delta V - \dots$$

$$\text{in pratica} \quad dw = -PdV \quad \text{e} \quad w = - \int_{V_1}^{V_2} PdV = -nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{1}{V} dV$$

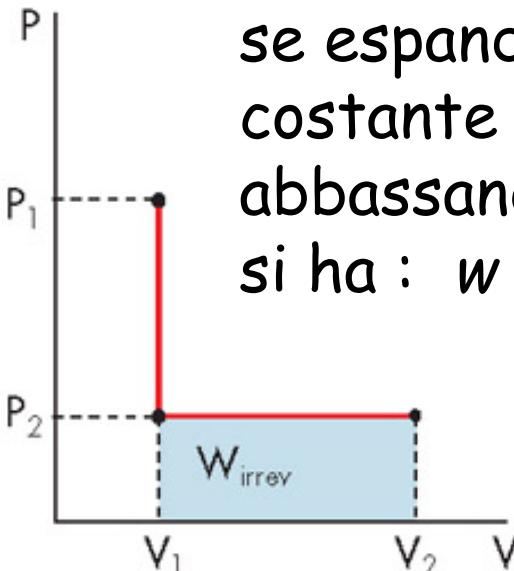
$$w = -(nRT \ln V_2 - nRT \ln V_1) = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1} \quad \text{e} \quad q = nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$



w è fatto dal gas contro la P_{est} ha segno negativo se $\Delta V > 0$ perché abbassa E_{int} del gas.

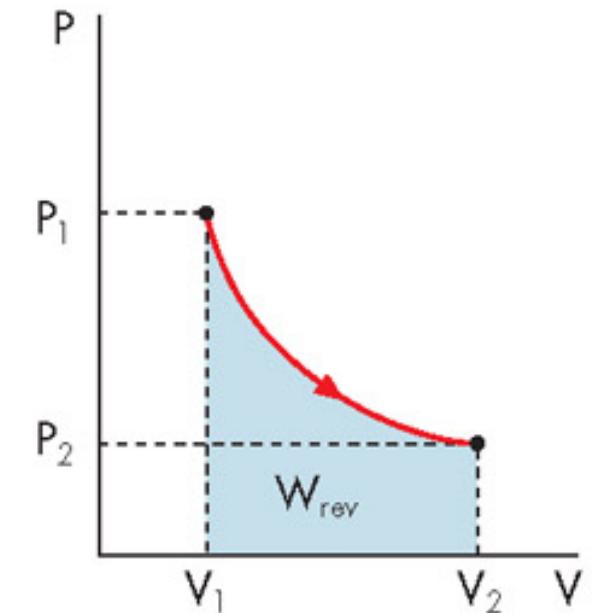
Se un gas ideale si espande reversibl. a $T = \text{cost.}$, assorbe calore

Trasformazioni PV irreversibili



se espandiamo un gas ideale a T costante in modo irreversibile, ad es.

abbassando $P_{est} = P_1 = P_{int}$ a $P_{est} = P_2 < P_1$,
si ha: $w_{irr} = -P_2(V_2 - V_1) = -P_2 \Delta V$



Invece $w_{rev} = - \int_{V_1}^{V_2} P dV = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$

evidentemente è $|w_{rev}| > |w_{irr}|$

Generalizzando \Rightarrow : w_{max} che un sistema può fare è w_{rev}

Ma $\Delta E = w_{irr} + q_{irr} = w_{rev} + q_{rev}$: si deve avere: $q_{rev} > q_{irr}$

Queste conclusioni valgono anche per sistemi che non fanno solo lavoro di espansione: per fare più w con il medesimo ΔE (a $T = \text{cost.}$, $\Delta E = 0$), un sistema deve assorbire più q !

w , e quindi q , non sono, in generale, funzioni di stato.

ENTROPIA S

Dal punto di vista macroscopico la variazione di entropia ΔS per un sistema è funzione del calore scambiato reversibilmente e di T (Clausius) :

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

Che per un sistema in isoterma diventa: $\Delta S = \frac{q_{rev}}{T}$

Per un gas ideale, che si espande reversibil. a T cost.
abbiamo trovato:

Ritroviamo per ΔS la stessa espressione ricavata
nell' ipotesi: numero di microstati = $\Omega = c V$

Per un sistema che si trasforma a P cost.
e T variabile avremo invece:

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

$$q_{rev} = nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$\Delta S = \frac{q_{rev}}{T} = nR \ln \frac{V_2}{V_1}$$

Secondo principio della termodinamica

Non esiste dispositivo che possa trasferire calore da un corpo più freddo ad uno più caldo senza richiedere lavoro (Clausius)

L'entropia di qualsiasi sistema isolato aumenta in qualunque trasformazione spontanea.



L'universo può essere visto come un sistema isolato. Quindi :

$$\Delta S_{\text{universo}} = \Delta S_{\text{sistema}} + \Delta S_{\text{ambiente}} \geq 0$$

L'entropia dell'universo aumenta per qualsiasi trasformazione spontanea

Disuguaglianza di Clausius

Si ha $\Delta E = w_{\text{irr}} + q_{\text{irr}} = w_{\text{rev}} + q_{\text{rev}}$: e poiché $|w_{\text{rev}}| > |w_{\text{irr}}|$ si deve quindi avere $q_{\text{rev}} > q_{\text{irr}}$ per qualsiasi trasformazione.

N.B.: Se sistema fa un lavoro $w < 0 \rightarrow q > 0$ (se $\Delta E = 0$)

Quindi, per una qualsiasi trasformazione:

$$\Delta S = q_{\text{rev}}/T > q_{\text{irr}}/T$$

Consideriamo sistemi isolati: deve essere $q = 0$; cosa posso dire di ΔS ?

$\Rightarrow \Delta S = q_{\text{rev}}/T \geq q/T = 0$ e cioè $\Delta S \geq 0$ sempre

Infatti: se trasformazione condotta in modo irreversibile

$$q = q_{\text{irr}} = 0 \Rightarrow q_{\text{rev}} > q_{\text{irr}} > 0 \text{ e } \Delta S > 0$$

Se la trasformazione viene condotta in modo reversibile:

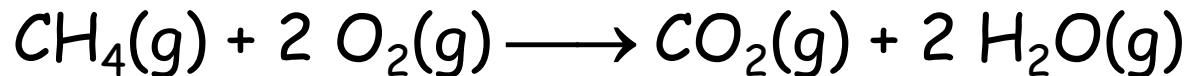
$$q = q_{\text{rev}} = 0 \Rightarrow \Delta S = 0$$

Poiché l'universo è un sistema isolato, la sua entropia aumenta in qualsiasi trasf. irreversibile (spontanea), e rimane costante per trasformazioni reversibili.

Entropia di Reazione

S è funzione di stato, ΔS_{reaz} per una reazione chimica a ($T = \text{cost}$) è:

$$\Delta S = \sum S_{\text{prodotti}} - \sum S_{\text{reagenti}}.$$



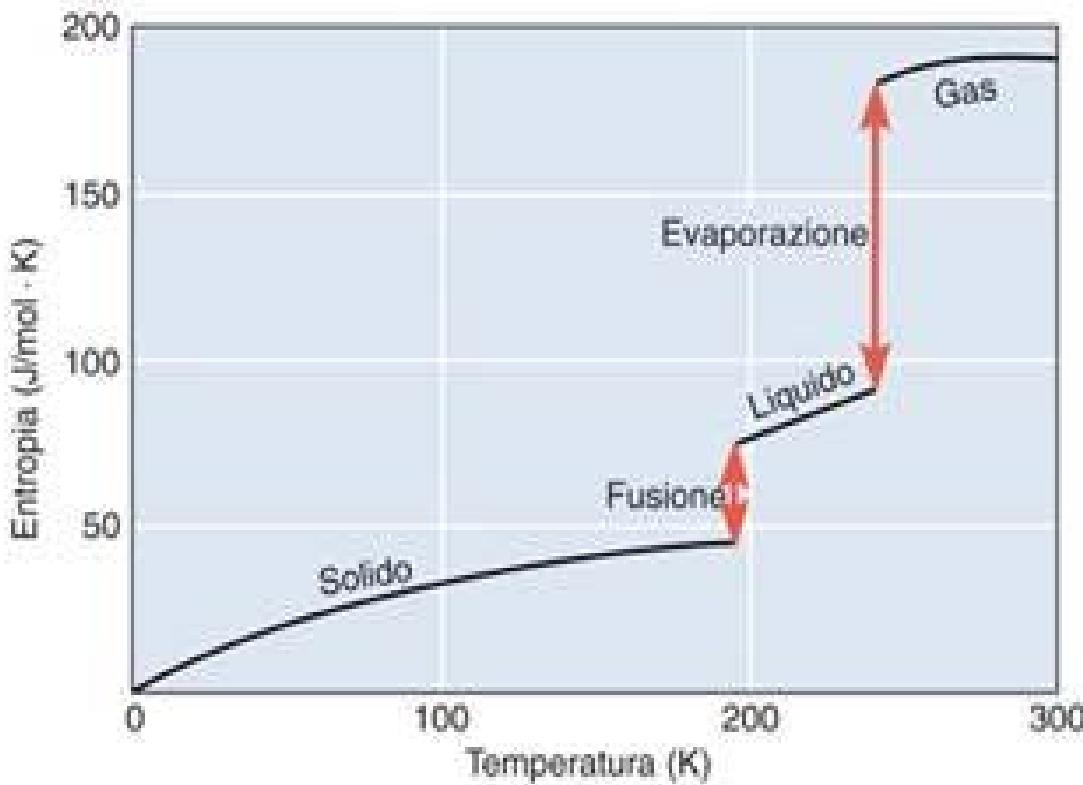
$$\Delta S_r^\circ = 2 S^\circ(\text{H}_2\text{O}) + S^\circ(\text{CO}_2) - S^\circ(\text{CH}_4) - 2S^\circ(\text{O}_2)$$

A differenza che per H ed E , il valore di S per composti puri è determinabile, a una T fissata.

I valori di S , o meglio, dell'entropia molare standard S° sono tabulati.
Vengono determinati, dal 3° principio della termodinamica, con l'espressione:

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

Terzo principio della termodinamica



L'entropia di cristalli perfetti di qualsiasi sostanza pura è 0 alla temperatura di 0 K.

L'entropia S di sostanze pure è > 0 ad una qualsiasi temperatura $T > 0$. È determinata, noti i c_p , T e ΔH dei passaggi di stato:

$$q_{rev} = c_p \cdot \Delta T \quad e \quad dq = c_p dT \quad dS = \frac{dq_{rev}}{T} = \frac{c_p dT}{T}$$

c_p = capacità termica mol. a $P = \text{cost.}$; integrale perché c_p è funzione di T !

$$S^\circ_{T_1} = S^\circ_{(0K)} + \int_{T=0K}^{T=T_{fus}} \frac{c_{p(solid)} dT}{T} + \frac{\Delta H_{fus}}{T_{fus}} + \int_{T=T_{fus}}^{T=T_1} \frac{c_{p(liquid)} dT}{T}$$

⇒ S° di sostanze pure è "facilmente" determinabile

Entropie molari standard S°

tabulate a $P = 1 \text{ atm}$ e T , salvo altra indicazione, 25°C (298.15 K)

Elementi	Entropia, S° (J/K mol)	Composto	Entropia, S° (J/K mol)
C(grafite)	5.6	$\text{CH}_4(\text{g})$	186.3
C(diamante)	2.377	$\text{C}_2\text{H}_6(\text{g})$	229.2
C(vapore)	158.1	$\text{C}_3\text{H}_8(\text{g})$	270.3
Ca(s)	41.59	$\text{CH}_3\text{OH}(\ell)$	127.2
Ar(g)	154.9	$\text{CO}(\text{g})$	197.7
$\text{H}_2(\text{g})$	130.7	$\text{CO}_2(\text{g})$	213.7
$\text{O}_2(\text{g})$	205.1	$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	188.84
$\text{N}_2(\text{g})$	191.6	$\text{H}_2\text{O}(\ell)$	69.95
$\text{F}_2(\text{g})$	202.8	$\text{HCl}(\text{g})$	186.2
$\text{Cl}_2(\text{g})$	223.1	$\text{NaCl}(\text{s})$	72.11
$\text{Br}_2(\ell)$	152.2	$\text{MgO}(\text{s})$	26.85
$\text{I}_2(\text{s})$	116.1	$\text{CaCO}_3(\text{s})$	91.7

A parità di T e di stato di aggregazione, S° cresce con complessità molecolare; per una sostanza data, S cresce sempre con T, e $S_{\text{gas}} \gg S_{\text{liq}} > S_{\text{solido}}$

S° (molare, standard) H_2O

fase	T ($^\circ\text{C}$)	S° ($\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$)
solido	0	43.2
liquido	0	65.2
	20	69.6
	50	75.3
	100	86.8
vapore	100	196.9
	200	204.1

$$S_{\text{gas}} \gg S_{\text{liquido}} > S_{\text{solido}}$$

S° (molare, $P = 1 \text{ atm}$) cresce al crescere di T

ENTROPIA S , T e microstati

Per insieme di particelle di dimensioni $\sim a$ loro λ , \Rightarrow rilevanti dualismo onda-particella e meccanica quantistica.

Si ha :

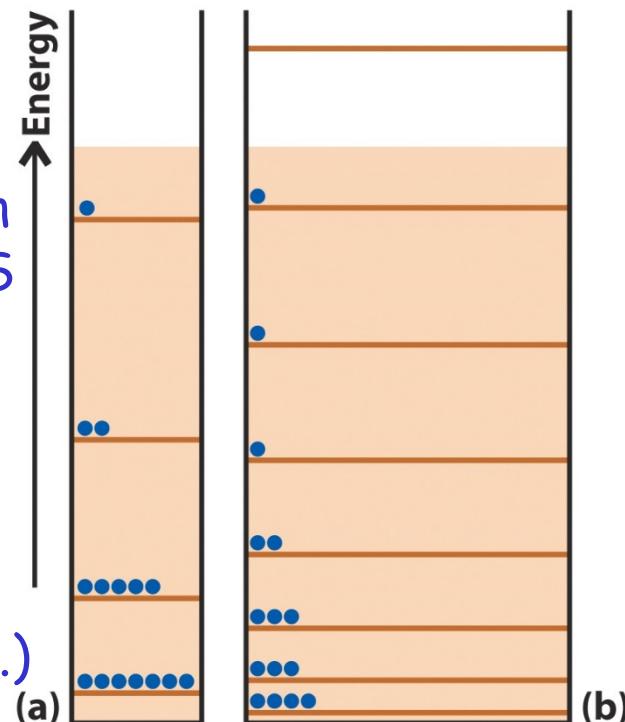
Espansione a
 T costante.

E costante, non
dipende da V . S
cresce in modo
lineare con V .

Livelli dei
microstati si
avvicinano

(crescono in nr.)

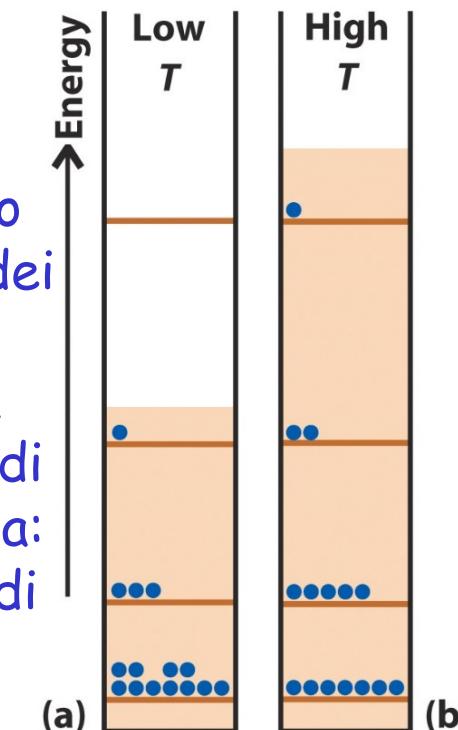
e cambia la
distribuzione
nei microstati



$$V_1 < V_2$$

T variabile,
 V costante.

E e S crescono
con T . Livelli dei
microstati
invariati ma la
distribuzione di
particelle varia:
sono su un nr di
microstati più
grandi, a E
media più alta: S
aumenta con T .



$$T_1 < T_2$$

ΔS° di vaporizzazione

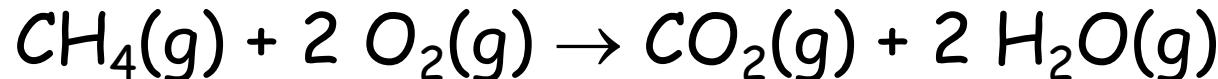
misurato a $T = T_{eb}$ (condiz equilibrio, $P = 1\text{atm}$)

Liquido	Punto di ebollizione, K	$\Delta S_{vap}^\circ, \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$
Acetone	329,4	88,3
Acqua	373,2	109
Ammoniaca	239,7	97,6
Argon	87,3	74
Benzene	353,2	87,2
Elio	4,22	20
Etanolo	351,5	124
Mercurio	629,7	94,2
Metano	111,7	73
Metanolo	337,8	105

- sono sempre > 0 e molti liquidi «semplici» hanno un ΔS_{vap} di circa $88 \pm 5 \text{ J K}^{-1}\text{mol}^{-1}$ (regola di Trouton).
- tendono a crescere se il liquido è particolarmente ordinato (legami a H) e/o con la complessità molecolare.

Stima qualitativa ΔS Reazione

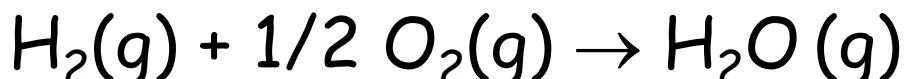
$\Delta S \approx 0$ per reazioni a T costante in cui non varia il numero di moli di gas



Se aumenta il numero di moli di gas allora $\Delta S > 0$



Se diminuisce il numero di moli di gas allora $\Delta S < 0$



A parità di complessità molecolare e di T, S di solidi e liquidi è trascurabile rispetto a S di gas. Quindi S aumenta nella direzione in cui aumentano le moli di gas. Se la reazione comprende solo solidi o solo liquidi, o $\Delta n_g = 0$, non si possono fare previsioni qualitative (a meno che non si tratti di fusioni, etc.).

Il criterio di spontaneità per le trasformazioni è:

L'entropia dell'universo (e di sistemi isolati) aumenta in qualunque trasformazione spontanea.

$$\Delta S_{\text{tot}} = \Delta S_{\text{sist}} + \Delta S_{\text{amb}} > 0$$

A temperatura T costante, supponendo P = cost si ha

$$q_{\text{rev(Amb)}} = -q_{\text{rev(Sist)}} = -\Delta H_{\text{sist}} = -q_{P(\text{Sist})} \quad \Delta S_{\text{amb}} = -\Delta H_{\text{sist}}/T$$



$$\Delta S_{\text{tot}} = \Delta S_{\text{sist}} - \Delta H_{\text{sist}}/T > 0$$

Se il sistema è all'equilibrio si ha una trasformazione reversibile:

$$\Delta S_{\text{tot}} = \Delta S_{\text{sist}} - \Delta H_{\text{sist}}/T = 0$$

$$\text{e } \Delta S_{\text{sist}} = \Delta H_{\text{sist}}/T_{\text{eq}}$$

Trasformazioni con:

$$\Delta S_{\text{tot}} = \Delta S_{\text{sist}} - \Delta H_{\text{sist}}/T < 0$$

sono impossibili.

Energia libera di Gibbs: $G = H - TS$

G è una funzione di stato riferita al sistema e il criterio per una trasformazione permessa si ottiene:

dalla $\Delta S_{\text{tot}} = \Delta S_{\text{sist}} - \Delta H_{\text{sist}}/T > 0$

a $T=\text{cost}$, moltiplicando tutto per T :

$$T\Delta S_{\text{tot}} = T\Delta S_{\text{sist}} - \Delta H_{\text{sist}} = -\Delta G_{\text{sist}}$$

$$\Delta G_{\text{sist}} = \Delta H_{\text{sist}} - T\Delta S_{\text{sist}} < 0$$

l'indicazione "sistema" è implicita e viene omessa

G è una energia \Rightarrow se G diminuisce in processo \Rightarrow

$\Rightarrow G_{\text{fin}} < G_{\text{iniz}} \Rightarrow \Delta G < 0 \Rightarrow$ processo spontaneo

se G costante $\Delta G = 0 \Rightarrow$ equilibrio (reversibile)

$\Delta G > 0 \Rightarrow$ processo impossibile (se nell'ambiente non ci sono trasformazioni che forniscono energia al sistema: nel complesso deve essere $\Delta S_{\text{tot}} \geq 0$)

Energia libera di Gibbs

Indice di spontaneità chimica, riferito ad un sistema

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

$$\Delta G < 0$$

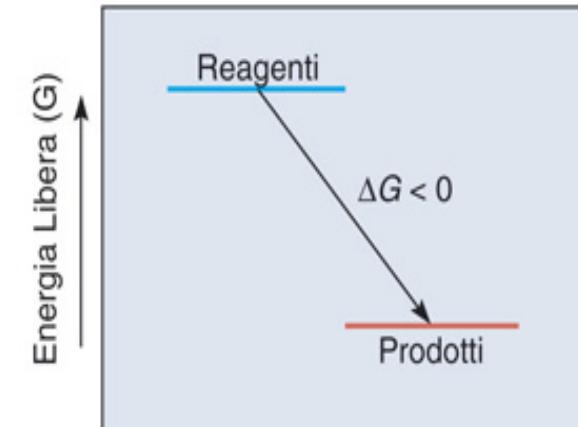
processo spontaneo

$$\Delta G > 0$$

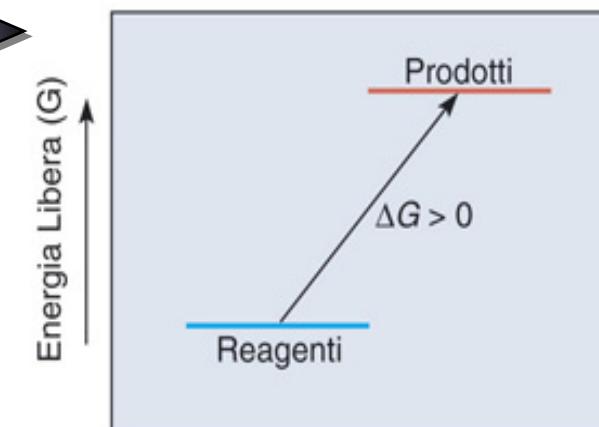
processo non spontaneo

$$\Delta G = 0$$

processo in equilibrio



Reazione
spontanea



Reazione
non spontanea

ΔG° di formazione

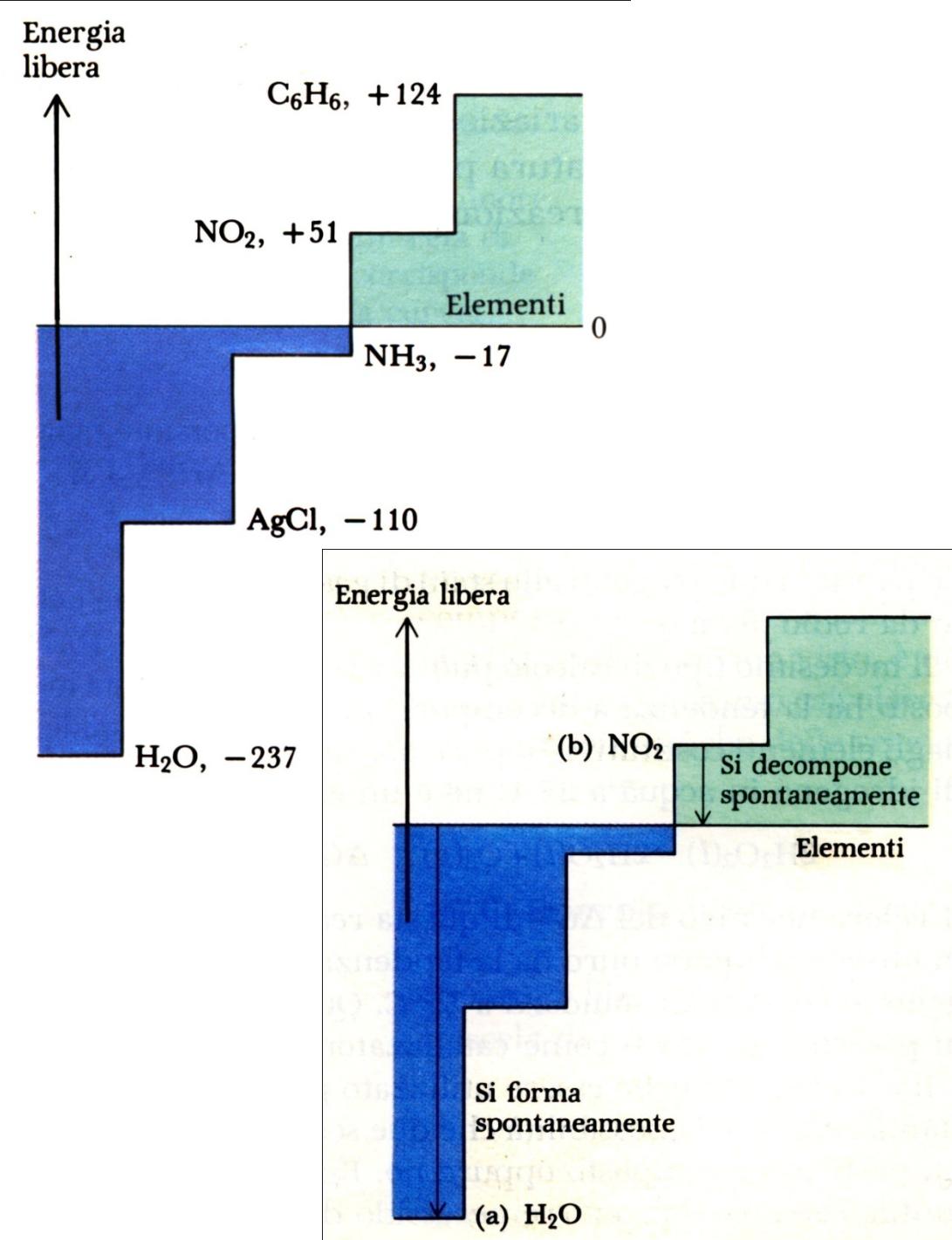
- **Reazione di formazione (a 25°C):** è la reazione di formazione di **una mole** di una sostanza dagli elementi che la compongono, nei loro **stati standard** (forma e fase più stabile a **25°** e **1 bar**)
- Ad esempio, la reazione di formazione di $\text{CaCO}_3(s)$ è:



$$\Delta H_f^\circ(\text{CaCO}_3, s) = -1207 \text{ kJ}$$

$$\Delta G_f^\circ(\text{CaCO}_3, s) = -1129 \text{ kJ}$$

<i>Sostanza</i>	$\Delta G_f^\circ, \text{ kJ/mol}$
<i>Gas</i>	
Ammoniaca, NH_3	- 16,5
Biossido di carbonio, CO_2	- 394,4
Tetrossido di diazoto, N_2O_4	+ 97,9
Biossido di azoto, NO_2	+ 51,3
Biossido di zolfo, SO_2	- 300,2
Acqua, H_2O	- 228,6
<i>Liquidi</i>	
Benzene, C_6H_6	+ 124,3
Etanolo, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	- 174,8
Acqua, H_2O	- 237,1
<i>Solidi</i>	
Carbonato di calcio, CaCO_3	- 1128,8
Ossido di ferro(III), Fe_2O_3	- 742,2
Bromuro di argento, AgBr	- 96,9
Cloruro di argento, AgCl	- 109,8



Determinazione $\Delta G^\circ_{\text{reaz}}$ dai ΔG_f°

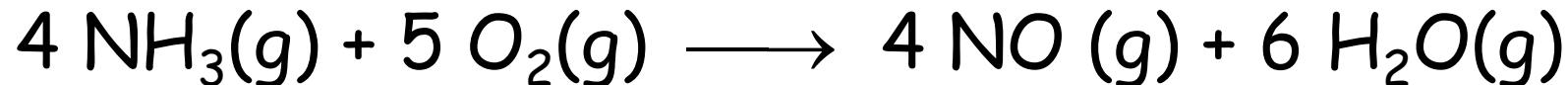
- Possiamo considerare una reazione come la decomposizione dei reagenti agli elementi, e la formazione dei prodotti dagli elementi
- Quindi il ΔG_r° è esprimibile come:

$$\Delta G_r^\circ = \sum n \Delta G_f^\circ(\text{prodotti}) - \sum m \Delta G_f^\circ(\text{reagenti})$$

- Reagenti e prodotti devono essere a 1 bar e alla stessa temperatura, normalmente 25°C

Determinazione $\Delta G^\circ_{\text{reaz}}$ dai ΔG°_f

$$\Delta G_r^\circ = \sum n \Delta G_f^\circ(\text{prodotti}) - \sum m \Delta G_f^\circ(\text{reagenti})$$

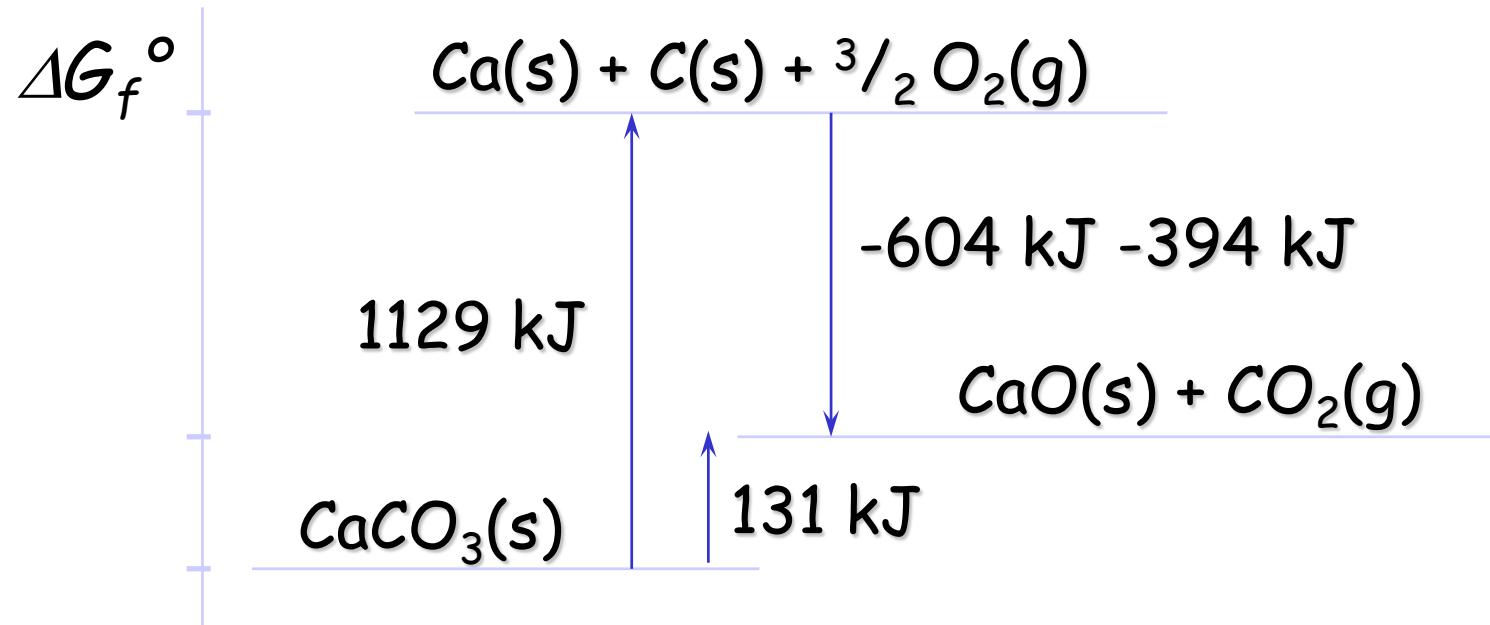


$$\begin{aligned}\Delta G_r^\circ &= 4\Delta G_f^\circ(\text{NO}) + 6\Delta G_f^\circ(\text{H}_2\text{O}) - 4\Delta G_f^\circ(\text{NH}_3) - 5\Delta G_f^\circ(\text{O}_2) \\ &= 4\text{mol}(86.55 \text{ kJ mol}^{-1}) + 6(-228.57) - 4(16.45) - 5(0.0) \text{ kJ} = \\ &= -959.42 \text{ kJ}\end{aligned}$$

Si possono utilizzare per il calcolo anche i ΔH° e i ΔS° di formazione, i quali ovviamente sono nulli per elementi nel loro stato standard, a qualsiasi T.

ΔG° standard di reazione

Calcoliamo il ΔG_r° della reazione



$$\begin{aligned}\Delta G^\circ &= \Delta G_f^\circ(\text{CaO}, s) + \Delta G_f^\circ(\text{CO}_2, g) - \Delta G_f^\circ(\text{CaCO}_3, s) = \\ &= -604 - 394 - (-1129) \text{ kJ} = 131 \text{ kJ}\end{aligned}$$

Dipendenza di G° e ΔG° da T

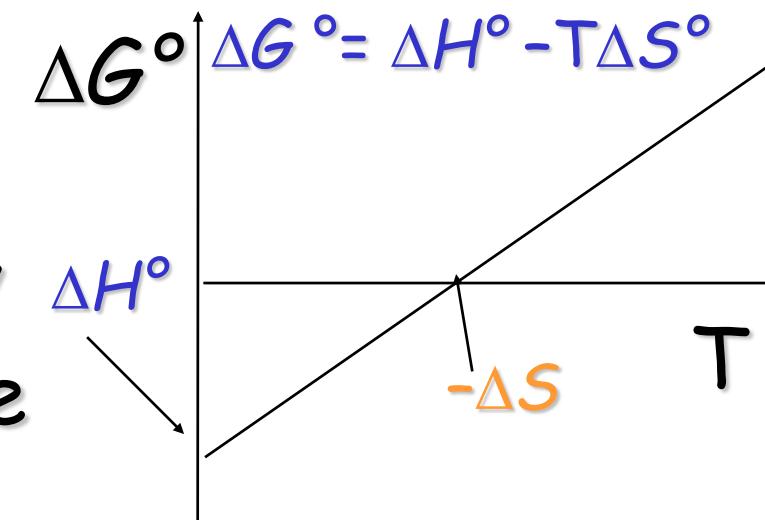
$$G = H - TS \longrightarrow \Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

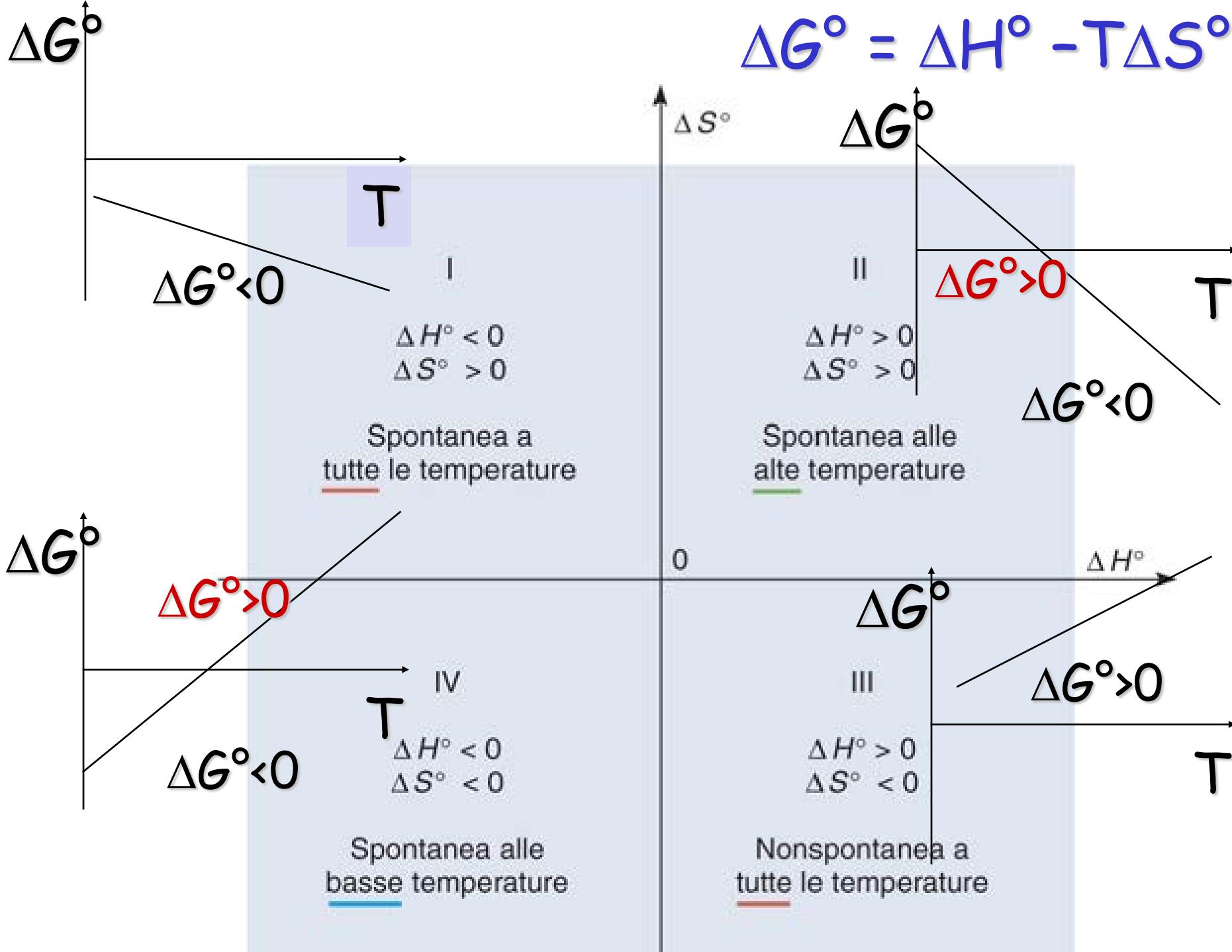
Se ΔH° e ΔS° sono ~ costanti rispetto a T,
 ΔG° è funzione solo di T

ΔG° è ΔG per una reazione in cui reagenti e prodotti sono in condizioni standard.

ΔG° varia linearmente
con T

ΔH° intercetta con asse y
 $-\Delta S^\circ$ coefficiente angolare

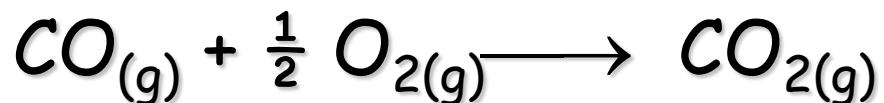
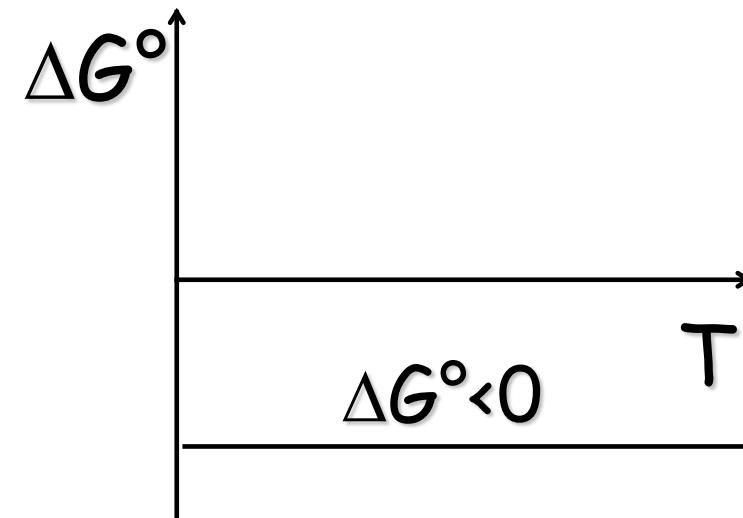




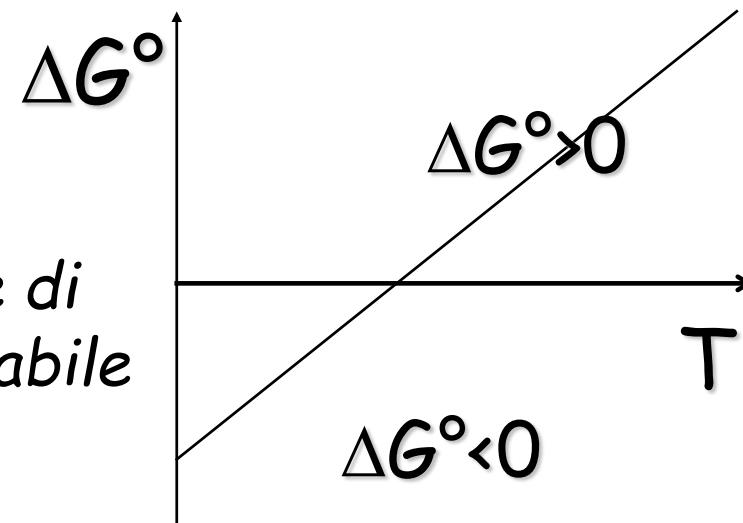
Variazione di Energia libera



$\Delta H^\circ < 0$ (combust.), $\Delta S^\circ \approx 0$



$\Delta H^\circ < 0$ (combust.), $\Delta S^\circ < 0$



in un reazione chimica, la variazione di entropia di solidi e liquidi è trascurabile rispetto a quella di gas.

Variazione di Energia libera



$\Delta H^\circ > 0$ (liquefaz.), $\Delta S^\circ > 0$



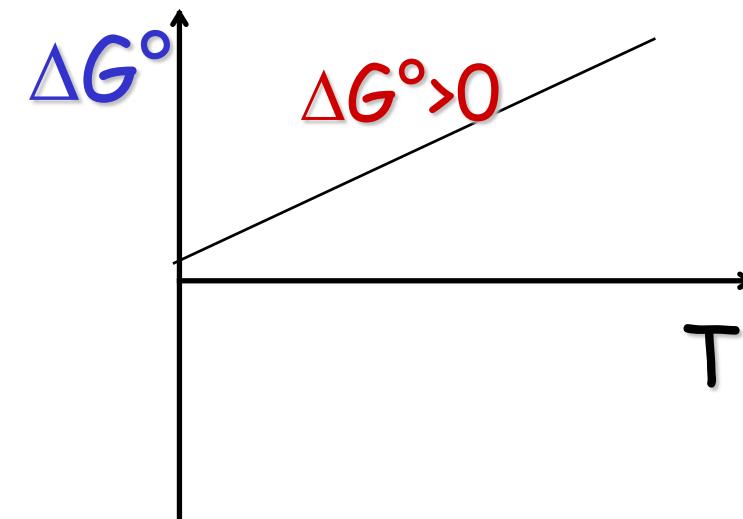
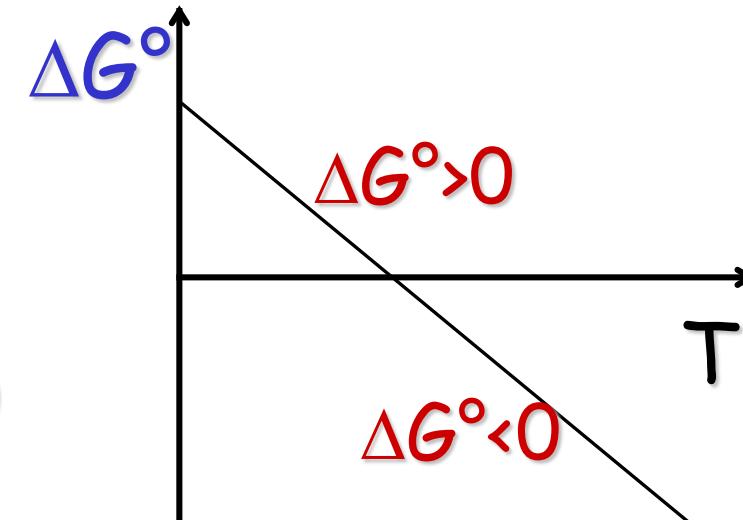
$\Delta H^\circ > 0$ (inv. combust.), $\Delta S^\circ > 0$



$\Delta H^\circ > 0$ (decomposiz. term.), $\Delta S^\circ > 0$



$\Delta H^\circ > 0$, $\Delta S^\circ < 0$





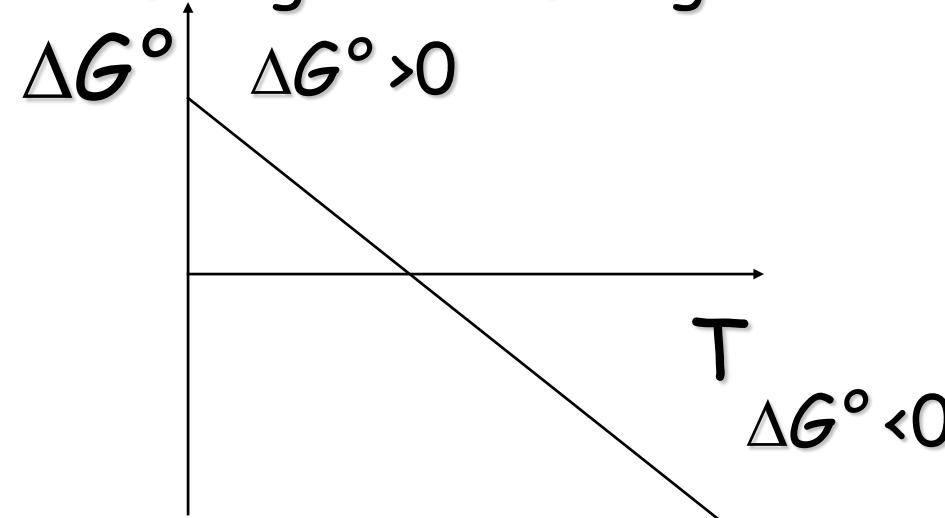
Si rompono $2 * 3$ legami σ N-H

Si formano 3 σ H-H, 1 N≡N (1 σ N-N, 2 π N-N)

$$2 \sigma \rightarrow 2 \pi \quad \Delta H^\circ > 0$$

Alternativamente: rompo 6 legami polari, formo 6 legami apolari: $\Delta H^\circ > 0$

Aumenta il numero di moli di gas





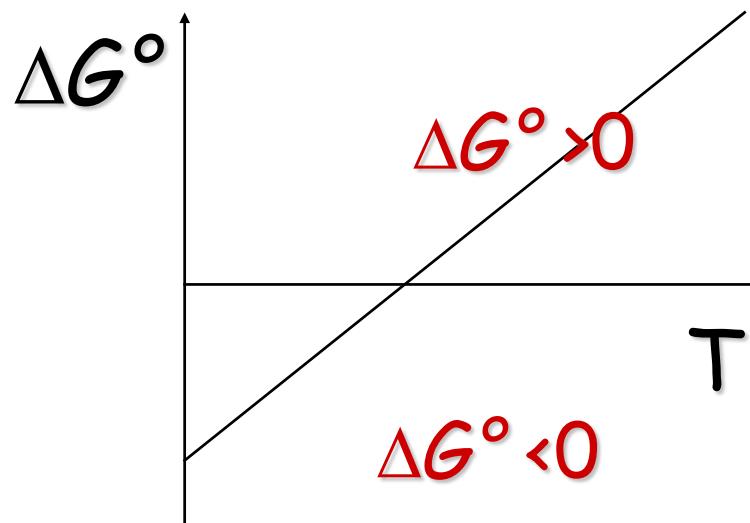
Si rompono 2 legami σ H-H, 1 O=O (1 σ O-O, 1 π O-O)

Si formano 2 * 2 legami σ O-H 1 $\pi \rightarrow 1 \sigma$ $\Delta H < 0$

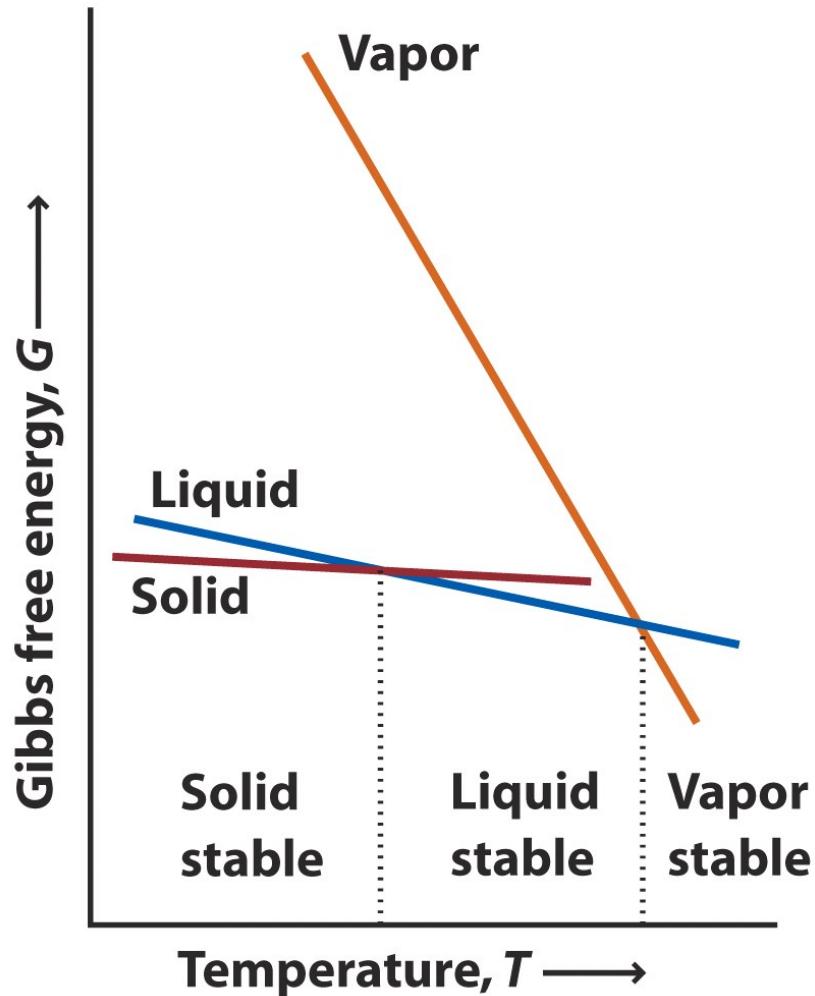
Alternativamente: forma 4 legami polari, rompo 4 legami apolari: $\Delta H^\circ < 0$

Diminuisce nr. di moli di gas: 3 moli gas \rightarrow 2 moli gas

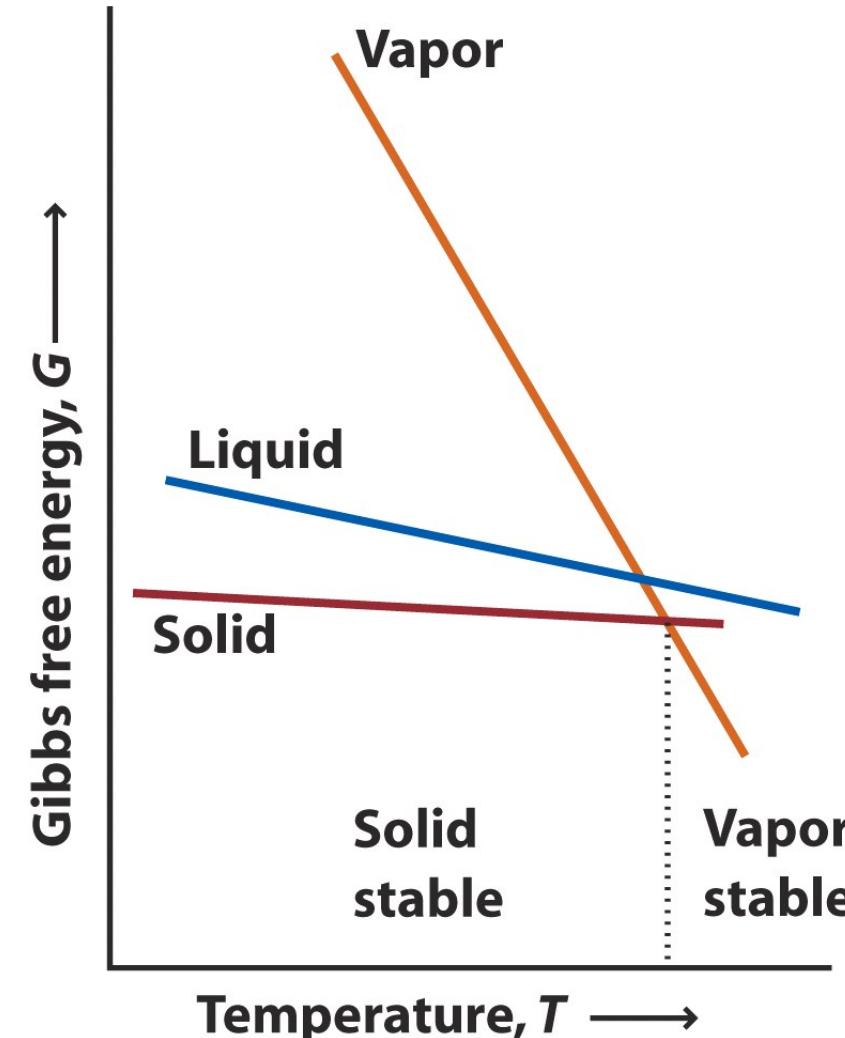
$$\Delta S^\circ < 0$$



$G_{(\text{molare})}$ e stabilità delle fasi: passaggi di stato. $G = H - TS \Rightarrow$ diminuisce $\propto T$



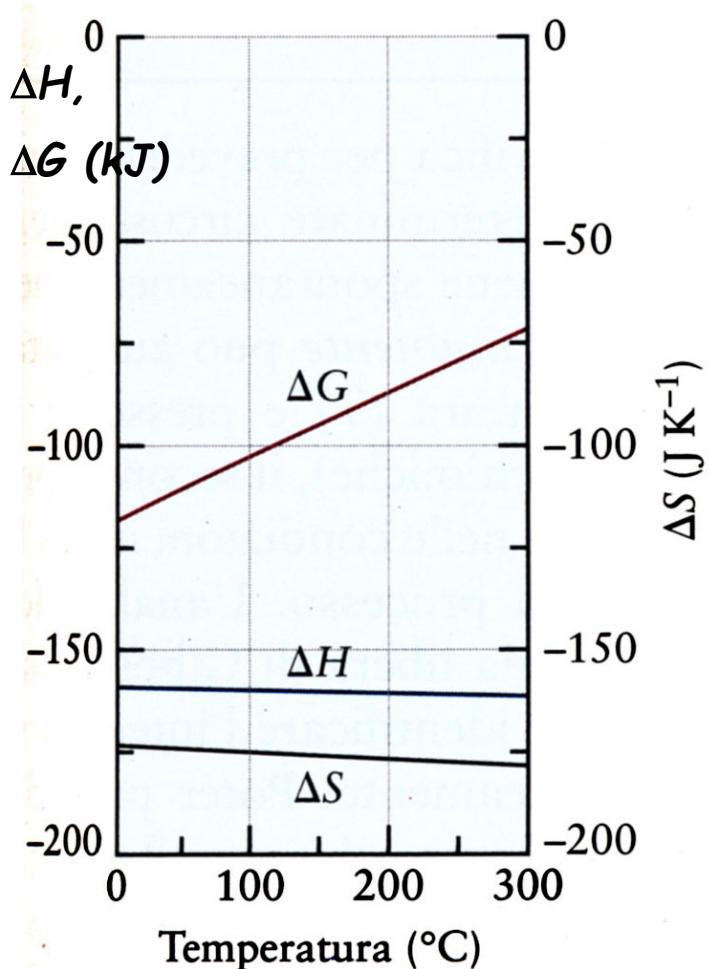
Diagrammi a P costante



ΔG° , ΔH° , ΔS° e temperatura



$$\Delta H_{\text{reaz}}^\circ < 0, \Delta S_{\text{reaz}}^\circ < 0$$



Quanto variano veramente $\Delta S_{\text{reaz}}^\circ(T)$ e $\Delta H_{\text{reaz}}^\circ(T)$ con T ? Variazione è modesta e, in questo caso, nella stessa direzione: tendono ad elidersi nel calcolo di ΔG° .

$\Rightarrow \Delta G^\circ$ varia ~ linearmente con T