



ΔΗΜΟΚΡΙΤΕΙΟ
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ
ΘΡΑΚΗΣ

ΒΙΟΧΗΜΕΙΑ II

ακαδ. ετος
2024-25

ΚΑΤΣΑΝΗ Α.

Επικ. Καθηγήτρια.
kkatsani@mbg.duth.gr

Τμήμα ΜΒΓ,
2ος όροφος

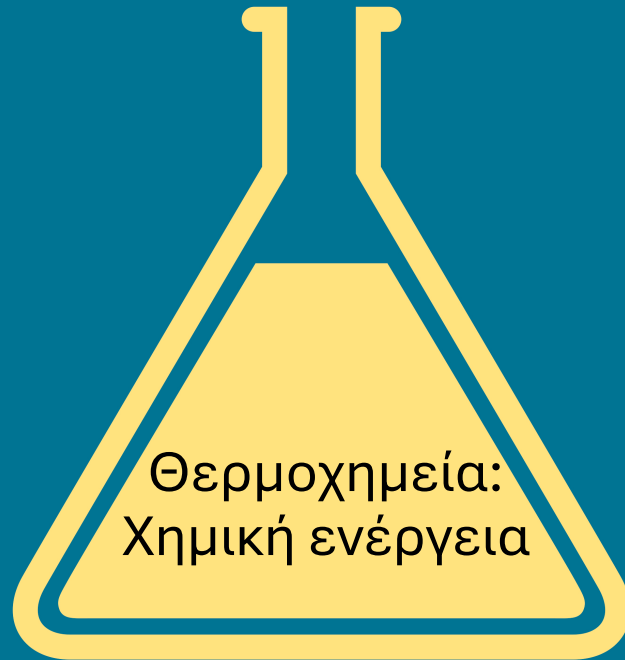


Γενική χημεία

Jill K. Robinson, John E. McMurry, Robert C. Fay

ΓΕΝΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ

Επιμέλεια: Ιωακείμ Σπηλιόπουλος, Μαρία Κοντού, Βασιλική Μαγκαφά
Μετάφραση: Βασίλης Ντούρος, Νίκη Σόρογκα, Χρήστος Τζουμανίκας



Κεφάλαιο 9

ΚΡΙΤΙΚΗ

ΚΡΙΤΙΚΗ

LEHNINGER

§ 1.3 και ΚΕΦΑΛΑΙΟ 13

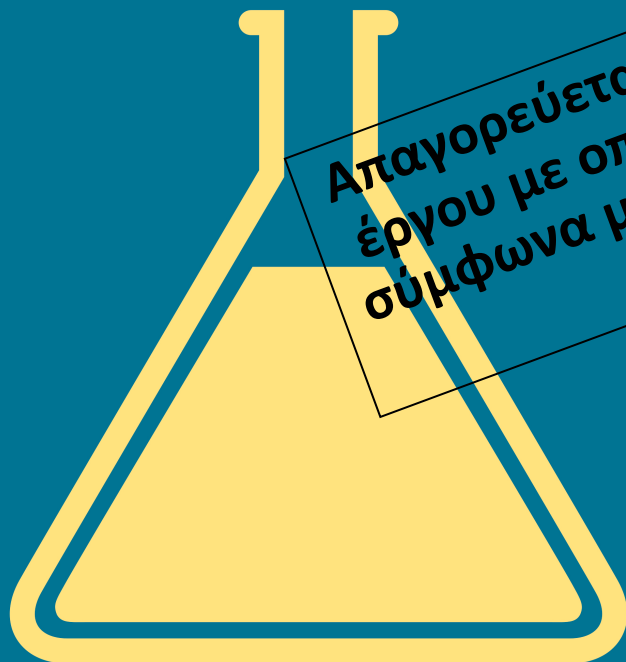


Γενική χημεία

Jill K. Robinson, John E. McMurry, Robert C. Fay

ΓΕΝΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ

Επιμέλεια: Ιωακείμ Σπηλιόπουλος, Μαρία Κοντού, Βασιλική Μαγκαφά
Μετάφραση: Βασίλης Ντούρος, Νίκη Σόρογκα, Χρήστος Τζουμανίκας



ΚΡΙΤΙΚΗ

Απαγορεύεται η αναδημοσίευση ή αναπαραγωγή του παρόντος έργου με οποιονδήποτε τρόπο χωρίς γραπτή άδεια του εκδότη, σύμφωνα με το Ν. 2121/1993 και τη Διεθνή Σύμβαση της Βέρνης (που έχει κυρωθεί με τον Ν. 100/1975)

ΚΡΙΤΙΚΗ

ΟΡΙΣΜΟΙ

ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ

ΘΕΡΜΟΤΗΤΑ – ΘΕΡΜΙΚΗ ΕΝΕΡΓΕΙΑ

ΕΡΓΟ

ΕΣΩΤΕΡΙΚΗ ΕΝΕΡΓΕΙΑ

ΕΛΕΥΘΕΡΗ ΕΝΕΡΓΕΙΑ

ΕΝΘΑΛΠΙΑ

ΕΝΤΡΟΠΙΑ

Θερμοδυναμική (Θερμότητα και δύναμη)

κλάδος της φυσικής που μελετά τις επιπτώσεις των μεταβολών της θερμοκρασίας, της πίεση και του όγκου στα φυσικά συστήματα στη μακροσκοπική κλίμακα αναλύοντας τη συλλογική κίνηση των σωματιδίων τους χρησιμοποιώντας στατιστικές μεθόδους.

Γενικά, η θερμότητα ορίζεται ως η »μεταφερόμενη ενέργεια" και η δυναμική σχετίζεται με την "κίνηση". Έτσι, στην ουσία η θερμοδυναμική μελετά την μετα-κίνηση της **ενέργειας**.

Ιστορικά, η θερμοδυναμική αναπτύχθηκε από την ανάγκη για την αύξηση της απόδοσης των πρώιμων ατμομηχανών

Ο όρος Θερμοδυναμική χρησιμοποιήθηκε για πρώτη φορά το 1849 από τον Λόρδο Κέλβιν

From: <http://en.wikipedia.org/wiki/Thermodynamics>

❖ **ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ**

❖ **ΘΕΡΜΙΚΗ ΕΝΕΡΓΕΙΑ** : η κινητική ενέργεια της κίνησης των μορίων. την μετράμε βρίσκοντας τη θερμοκρασία του αντικειμένου.

❖ **ΘΕΡΜΟΤΗΤΑ** : η ποσότητα της θερμικής ενέργειας που μεταφέρεται από το ένα αντικείμενο στο άλλο ως αποτέλεσμα της διαφοράς θερμοκρασίας μεταξύ τους.

ΟΡΙΣΜΟΙ

❖ **ΕΝΕΡΓΕΙΑ**: η ικανότητα παραγωγής έργου ή παροχής θερμότητας

❖ **ΕΡΓΟ** : η κίνηση σε μία αντιτιθέμενη δύναμη

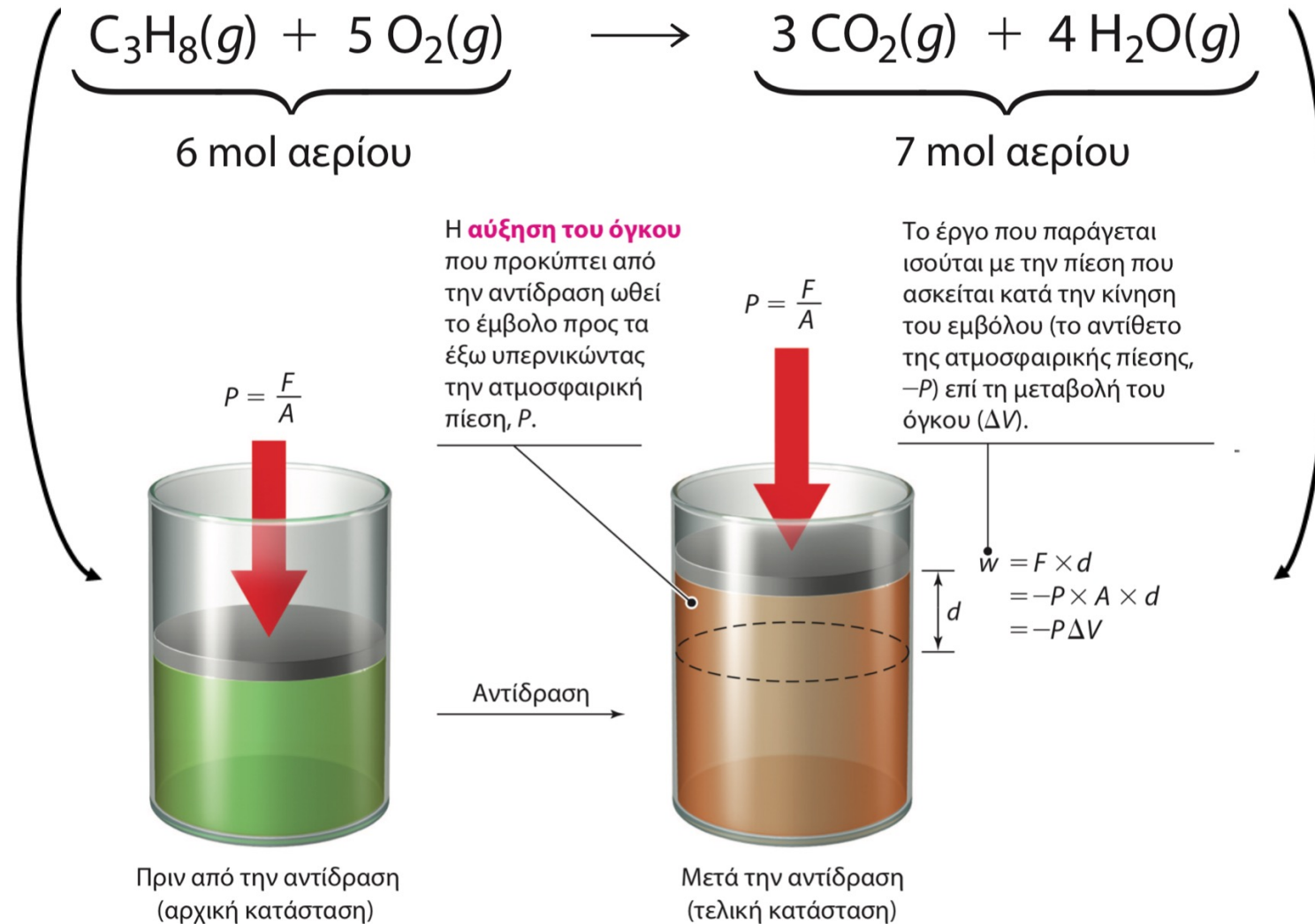
❖ **ΕΣΩΤΕΡΙΚΗ ΕΝΕΡΓΕΙΑ**

❖ **ΕΛΕΥΘΕΡΗ ΕΝΕΡΓΕΙΑ**

❖ **ΕΝΘΑΛΠΙΑ**

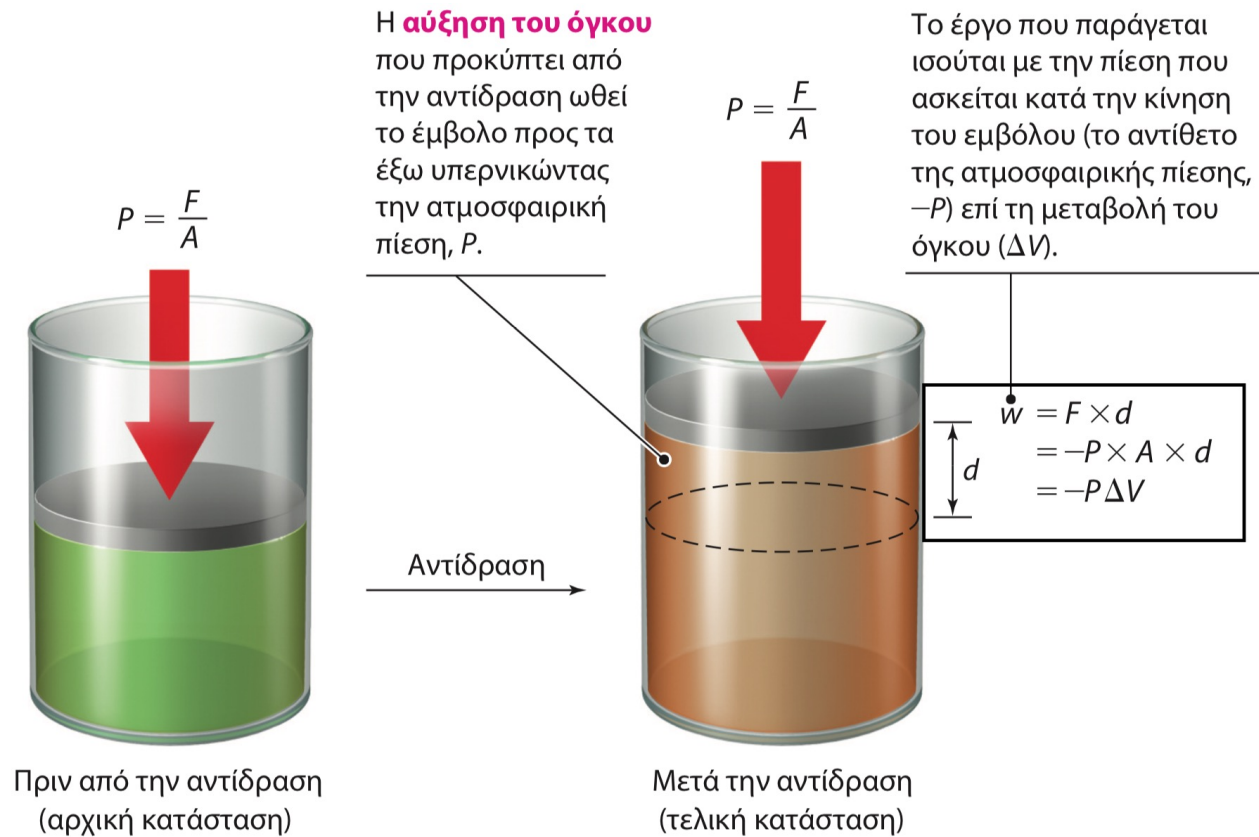
❖ **ΕΝΤΡΟΠΙΑ**

Ορισμός Έργου (1 από 2)



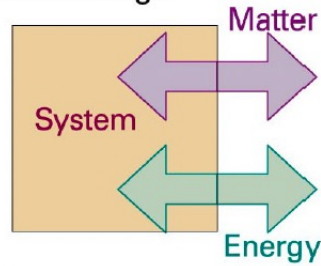
Ορισμός Έργου (1 από 2)

Έργο: Το έργο που παράγεται είναι το αποτέλεσμα της μεταβολής του όγκου του συστήματος.



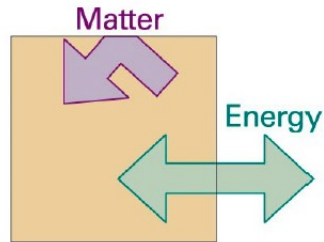
ΣΥΣΤΗΜΑ ΚΑΙ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ

Surroundings



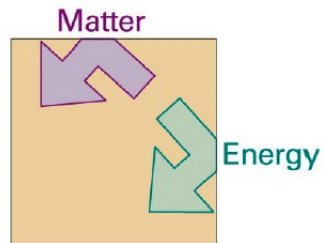
Both energy and matter exchange.

(a) Open



Only energy exchange.

(b) Closed



No exchange at all with surroundings.

(c) Isolated

system + surroundings = closed system

ΣΥΣΤΗΜΑ ΚΑΙ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ

Η ενεργειακή μεταβολή είναι η διαφορά μεταξύ της τελικής και της αρχικής κατάστασης.

$$\Delta E = E_{\text{τελικής κατάστασης}} - E_{\text{αρχικής κατάστασης}}$$

Το **σύστημα** είναι το μίγμα των αντιδρώντων και το περιβάλλον είναι η φιάλη, ο διαλύτης, το δωμάτιο και το υπόλοιπο σύμπαν.

Σύστημα

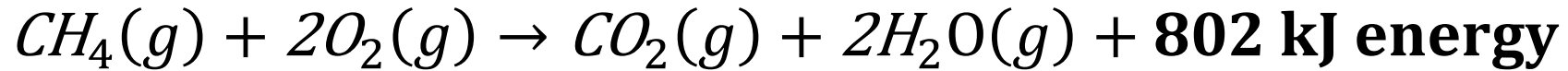
Περιβάλλον



Η **ενέργεια που αποβάλλεται από το σύστημα** προς το περιβάλλον έχει αρνητικό πρόσημο επειδή $E_{\text{τελικής κατάστασης}} < E_{\text{αρχικής κατάστασης}}$.

Η **ενέργεια που προσλαμβάνεται από το σύστημα** από το περιβάλλον έχει θετικό πρόσημο επειδή $E_{\text{τελικής κατάστασης}} > E_{\text{αρχικής κατάστασης}}$.

Εσωτερική ενέργεια



$$\Delta E = E_{\text{αρχικής κατάστασης}} - E_{\text{τελικής κατάστασης}} = -802 \text{ kJ}$$

802 kJ απελευθερώνονται όταν 1 mol μεθανίου CH_4 αντιδράσει με 2 mol οξυγόνου για να παραχθεί 1 mol διοξειδίου του άνθρακα και 2 mol νερού.

Εσωτερική ενέργεια

$$\Delta E = E_{\text{τελικής κατάστασης}} - E_{\text{αρχικής κατάστασης}}$$

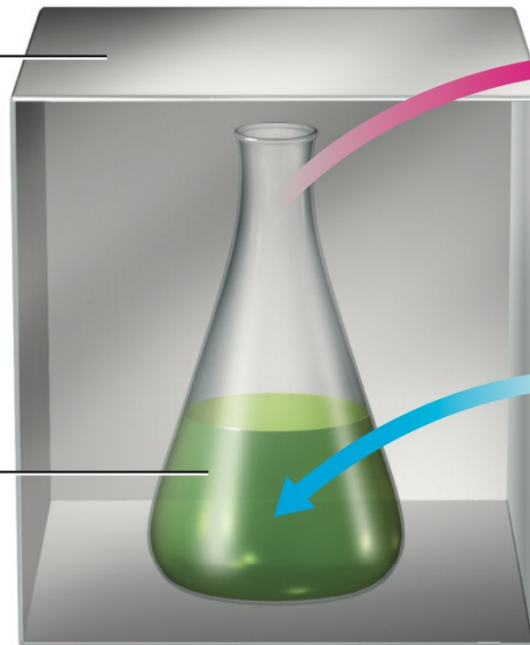
Η ενεργειακή μεταβολή είναι η διαφορά μεταξύ της τελικής και της αρχικής κατάστασης.

$$\Delta E = E_{\text{τελικής κατάστασης}} - E_{\text{αρχικής κατάστασης}}$$

Το **σύστημα** είναι το μίγμα των αντιδρώντων και το περιβάλλον είναι η φιάλη, ο διαλύτης, το δωμάτιο και το υπόλοιπο σύμπαν.

Περιβάλλον

Σύστημα



Η **ενέργεια που αποβάλλεται από το σύστημα** προς το περιβάλλον έχει αρνητικό πρόσημο επειδή $E_{\text{τελικής κατάστασης}} < E_{\text{αρχικής κατάστασης}}$.

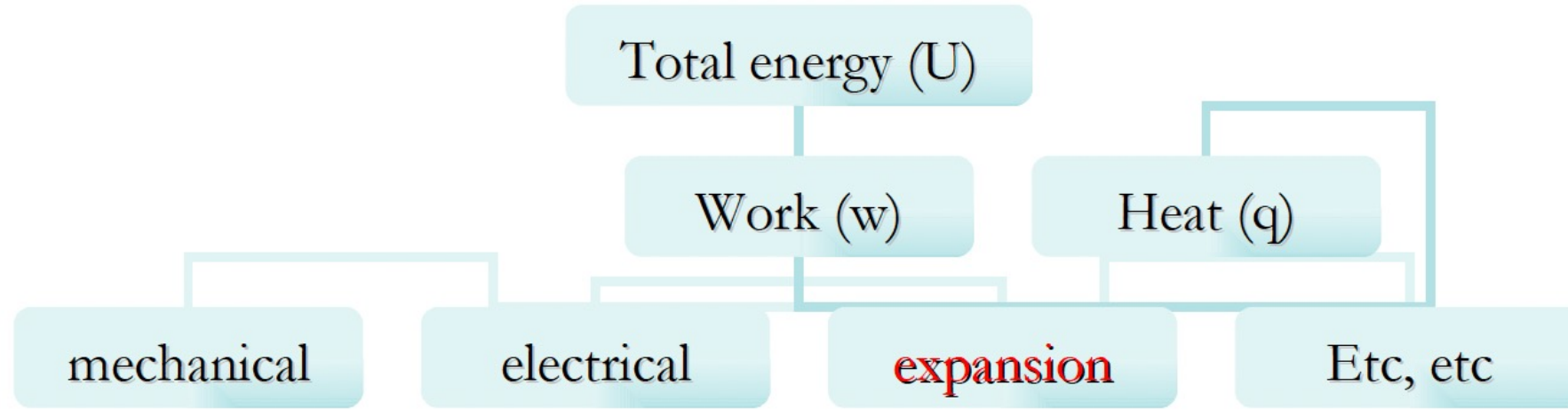
Η **ενέργεια που προσλαμβάνεται από το σύστημα** από το περιβάλλον έχει θετικό πρόσημο επειδή $E_{\text{τελικής κατάστασης}} > E_{\text{αρχικής κατάστασης}}$.

(-)
ΕΝΕΡΓΕΙΑ ΧΑΝΕΤΑΙ
ΑΠΟ ΣΥΣΤΗΜΑ

(+)
ΕΝΕΡΓΕΙΑ ΠΡΟΣΛΑΜΒΑΝΕΤΑΙ
ΑΠΟ ΣΥΣΤΗΜΑ

Energy

ΟΡΙΣΜΟΣ ΟΛΙΚΗΣ ΕΣΩΤΕΡΙΚΗΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ ΕΝΟΣ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ (E ή U)



$$U = w + q \Rightarrow \Delta U = \Delta w + \Delta q$$

Total energy in thermodynamics is called the **internal energy**.

$$\Delta U = \Delta w + \Delta q = 0$$

Πρώτος νόμος της θερμοδυναμικής:

Η συνολική εσωτερική ενέργεια E ενός
απομονωμένου συστήματος παραμένει σταθερή.

Πρώτος νόμος της θερμοδυναμικής:

Η συνολική εσωτερική ενέργεια E ενός **απομονωμένου συστήματος** παραμένει σταθερή.

$$\Delta E = E_{\text{τελικής κατάστασης}} - E_{\text{αρχικής κατάστασης}}$$

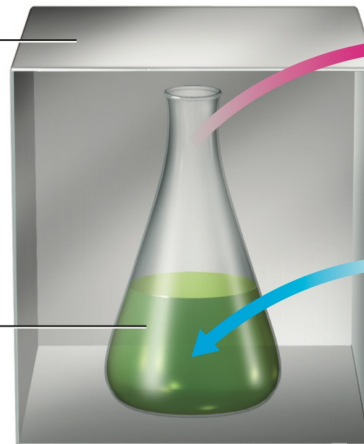
Η ενεργειακή μεταβολή είναι η διαφορά μεταξύ της τελικής και της αρχικής κατάστασης.

$$\Delta E = E_{\text{τελικής κατάστασης}} - E_{\text{αρχικής κατάστασης}}$$

Το **σύστημα** είναι το μίγμα των αντιδρώντων και το **περιβάλλον** είναι η φιάλη, ο διαλύτης, το δωμάτιο και το υπόλοιπο σύμπαν.

Σύστημα

Περιβάλλον



Η **ενέργεια που αποβάλλεται από το σύστημα** προς το περιβάλλον έχει αρνητικό πρόσημο επειδή $E_{\text{τελικής κατάστασης}} < E_{\text{αρχικής κατάστασης}}$.

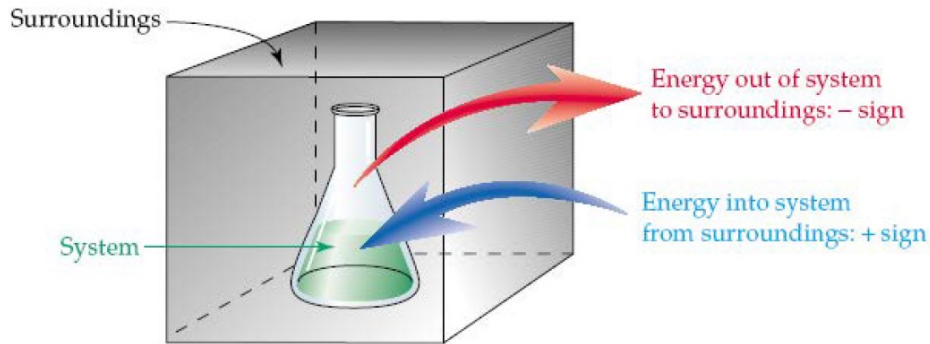
Η **ενέργεια που προσλαμβάνεται από το σύστημα** από το περιβάλλον έχει θετικό πρόσημο επειδή $E_{\text{τελικής κατάστασης}} > E_{\text{αρχικής κατάστασης}}$.

ΑΝΑΦΟΡΙΚΑ ΠΑΝΤΑ ΜΕ ΤΟ ΣΥΣΤΗΜΑ :

$$U = w + q$$

$$dq > 0$$

ΤΟ ΣΥΣΤΗΜΑ **ΠΑΙΡΝΕΙ** ΘΕΡΜΟΤΗΤΑ (+ dq) / ΤΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ **ΔΙΝΕΙ** ΘΕΡΜΟΤΗΤΑ (- dq)



$$dU > 0$$

Η ΕΣΩΤΕΡΙΚΗ ΕΝΕΡΓΕΙΑ ΑΥΞΑΝΕΙ

$$dq < 0$$

ΤΟ ΣΥΣΤΗΜΑ **ΔΙΝΕΙ** ΘΕΡΜΟΤΗΤΑ (- dq) / ΤΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ **ΠΑΙΡΝΕΙ** ΘΕΡΜΟΤΗΤΑ (+ dq)

$$dU < 0$$

Η ΕΣΩΤΕΡΙΚΗ ΕΝΕΡΓΕΙΑ ΜΕΙΩΝΕΤΑΙ

ΑΝΑΦΟΡΙΚΑ ΠΑΝΤΑ ΜΕ ΤΟ ΣΥΣΤΗΜΑ :

$$U = w + q$$

$$dw > 0$$

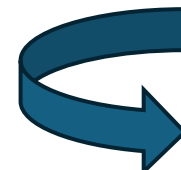
ΤΟ ΣΥΣΤΗΜΑ ΠΑΡΑΓΕΙ ΕΡΓΟ / ΤΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ ΚΑΤΑΝΑΛΩΝΕΙ ΕΡΓΟ (- dw)


$$dU > 0$$

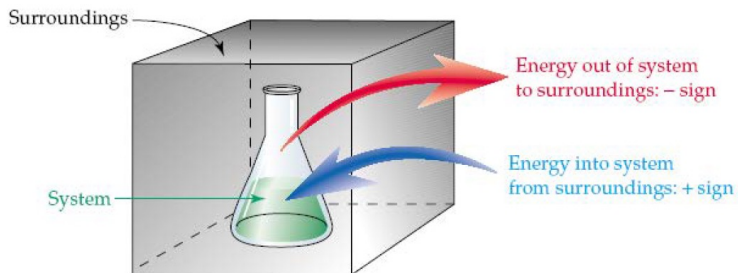
Η ΕΣΩΤΕΡΙΚΗ ΕΝΕΡΓΕΙΑ ΑΥΞΑΝΕΙ

$$dw < 0$$

ΤΟ ΣΥΣΤΗΜΑ ΚΑΤΑΝΑΛΩΝΕΙ ΕΡΓΟ / ΤΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ ΠΑΡΑΓΕΙ ΕΡΓΟ (+ dw)


$$dU < 0$$

Η ΕΣΩΤΕΡΙΚΗ ΕΝΕΡΓΕΙΑ ΜΕΙΩΝΕΤΑΙ



ΟΡΙΣΜΟΙ

ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ

ΘΕΡΜΟΤΗΤΑ – ΘΕΡΜΙΚΗ ΕΝΕΡΓΕΙΑ

ΕΡΓΟ

ΕΣΩΤΕΡΙΚΗ ΕΝΕΡΓΕΙΑ

ΕΝΘΑΛΠΙΑ

ΕΝΤΡΟΠΙΑ

ΕΛΕΥΘΕΡΗ ΕΝΕΡΓΕΙΑ

Ενέργεια και Ενθαλπία

$$\Delta E = q + w$$

$$w = \text{έργο} = -P\Delta V$$

$$q = \Delta E + P\Delta V \quad q, \text{ μεταφορά θερμότητας}$$

Υπό σταθερό όγκο ($\Delta V = 0$):

$$q_v = \Delta E$$

... χωρίς μεταβολή όγκου όλη η ενεργεια μετατρέπεται σε θερμότητα!

Υπό σταθερή πίεση:

$$q_p = \Delta E + P\Delta V$$

Υπό σταθερή πίεση:

$$q_p = \Delta E + P\Delta V = \Delta H$$

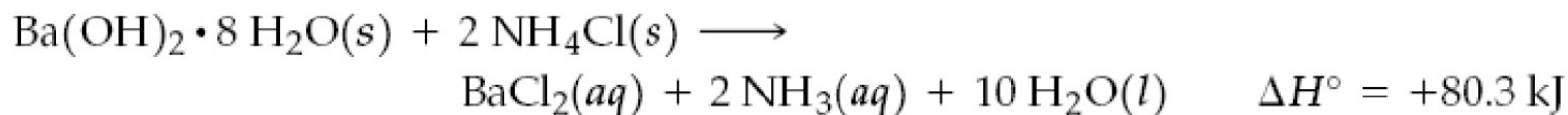
**Θερμότητα της αντίδρασης
(υπό σταθερή πίεση)**

ή

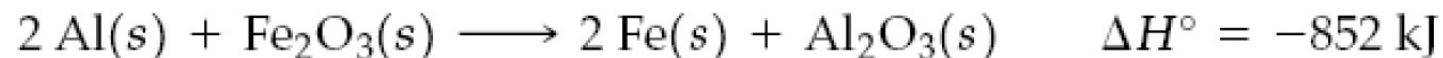
Μεταβολή της ενθαλπίας

ΕΝΘΑΛΠΙΑ ή ΘΕΡΜΟΤΗΤΑ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ ΥΠΟ ΣΤΑΘΕΡΗ ΠΙΕΣΗ

Η ενθαλπία ή θερμότητα αντίδρασης είναι ένα μέτρο ροής θερμότητας μέσα ή έξω από ένα σύστημα υπό σταθερή πίεση. Εάν τα προϊόντα έχουν περισσότερη ενθαλπία απ' ότι τα αντιδρώντα, τότε έχει εισρεύσει θερμότητα από το περιβάλλον μέσα στο σύστημα (+ΔH). Αυτές οι αντιδράσεις ονομάζονται **ενδόθερμες**.



Εάν τα προϊόντα έχουν λιγότερη ενθαλπία απ' ότι τα αντιδρώντα, τότε έχει εκρεύσει θερμότητα από το σύστημα στο περιβάλλον (-ΔH). Αυτές οι αντιδράσεις ονομάζονται **εξώθερμες**.



ΕΣΩΤΕΡΙΚΗ ΕΝΕΡΓΕΙΑ Ή ΕΝΘΑΛΠΙΑ;;;

Για μια χημική αντίδραση που πραγματοποιείται υπό σταθερή πίεση, η μεταβολή θερμότητας συμβολίζεται ως ΔH και ονομάζεται **θερμότητα αντίδρασης** ή **μεταβολή ενθαλπίας** της αντίδρασης.

Μόνο η μεταβολή ενθαλπίας είναι σημαντική για μια αντίδραση, δηλαδή:

$$\Delta H = H_{\text{products}} - H_{\text{reactants}}$$

Στις χημικές αντιδράσεις, η μεταβολή ενθαλπίας (ΔH) είναι σχεδόν ίση με τη μεταβολή της εσωτερικής ενέργειας (ΔE).

ΠΟΣΟ ΜΕΓΑΛΗ Η ΔΙΑΦΟΡΑ q_v και ΔH

$$\Delta E = q + w$$

$$w = \text{έργο} = -P\Delta V$$

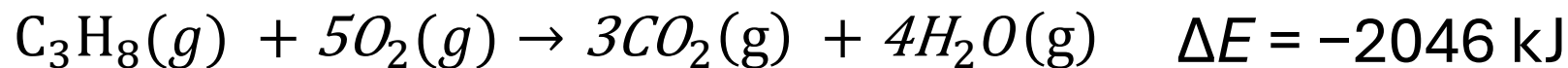
$$q = \Delta E + P\Delta V \quad q, \text{ μεταφορά θερμότητας}$$

Υπό σταθερό όγκο ($\Delta V = 0$):

$$q_v = \Delta E$$

Υπό σταθερή πίεση:

$$q_p = \Delta E + P\Delta V = \Delta H$$



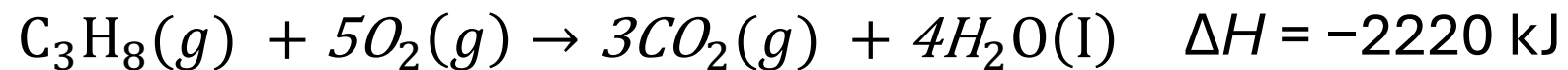
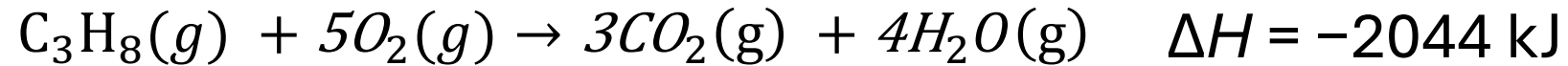
$$\Delta H = -2044 \text{ kJ}$$

$$P\Delta V = +2 \text{ kJ}$$

Καταστατική συνάρτηση: Μια συνάρτηση ή ιδιότητα της οποίας η τιμή εξαρτάται μόνο από την παρούσα κατάσταση του συστήματος και όχι από την πορεία που ακολούθησε για να φτάσει σε αυτή την κατάσταση.



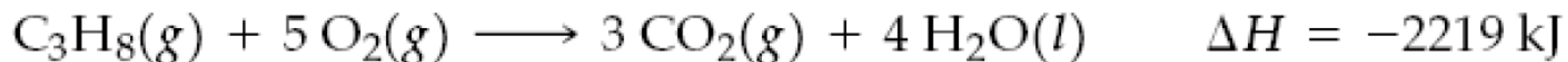
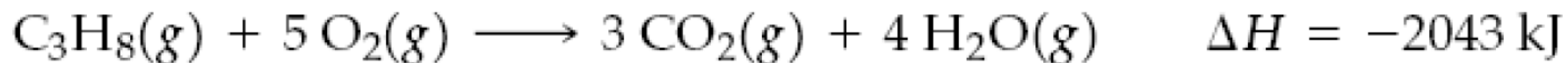
Θερμοχημικές εξισώσεις και η θερμοδυναμική πρότυπη κατάσταση (1 από 2)



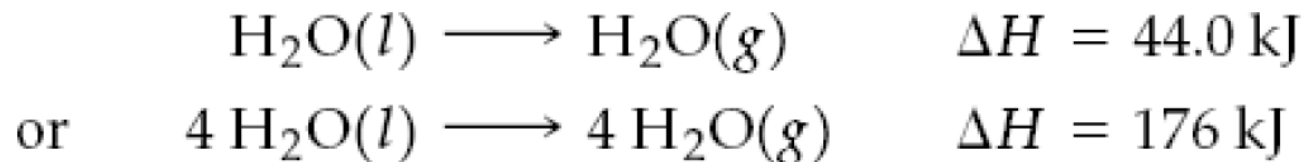
ΜΕΤΑΒΟΛΗ ΕΝΘΑΛΠΙΑΣ, ΔΗ

Η τιμή της μεταβολής ενθαλπίας ΔH είναι η ποσότητα της θερμότητας που απελευθερώνεται ή απορροφάται όταν τα αντιδρώντα μετατρέπονται στα προϊόντα στην ίδια θερμοκρασία και στη σωστή στοιχειομετρία.

Όταν αναφέρεται οποιαδήποτε μεταβολή ενθαλπίας, θα πρέπει να διευκρινίζονται και οι καταστάσεις (στερεό, υγρό ή αέριο) αντιδρώντων και προϊόντων.



Η διαφορά των 176 kJ προκύπτει επειδή η μετατροπή του υγρού νερού σε αέριο απαιτεί ενέργεια.

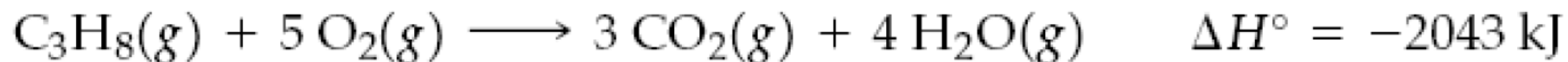


Πρότυπη Θερμοδυναμική Κατάσταση

Όταν αναφέρεται μια μεταβολή ενθαλπίας, επιπρόσθετα με τις καταστάσεις αντιδρώντων/προϊόντων, θα πρέπει να καθορίζονται και η πίεση και η θερμοκρασία.

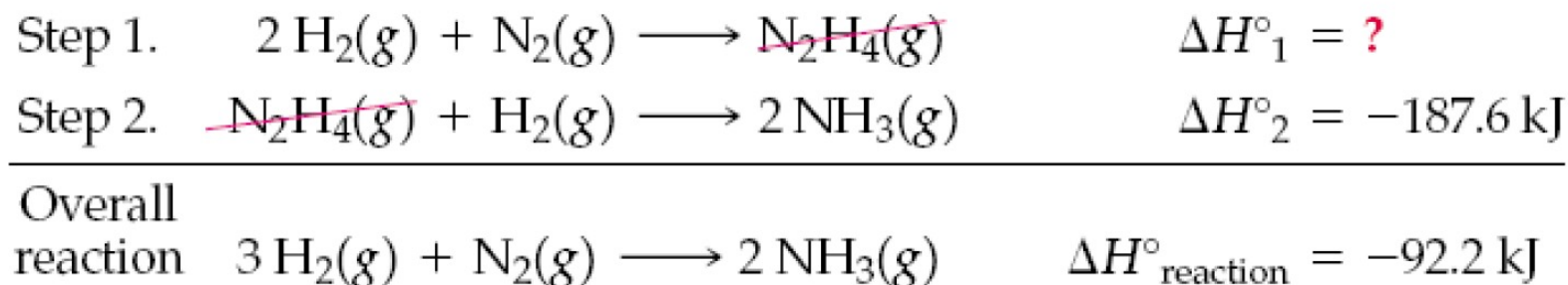
Για να διασφαλιστεί ότι όλες οι μετρήσεις αναφέρονται με τον ίδιο τρόπο, έχει οριστεί ένα σύνολο συνθηκών, το οποίο ονομάζεται **πρότυπη θερμοδυναμική κατάσταση** (πίεση 1 atm, θερμοκρασία 25 °C).

Οι μετρήσεις της μεταβολής ενθαλπίας που γίνονται υπό αυτές τις συνθήκες συμβολίζονται ως ΔH° και η τιμή που προκύπτει ονομάζεται **πρότυπη ενθαλπία αντίδρασης**.



Ο Νόμος του Hess

Επειδή η ενθαλπία είναι καταστατική εξίσωση, η ΔH μιας αντίδρασης είναι ίδια, είτε η αντίδραση πραγματοποιείται σε ένα, είτε σε περισσότερα βήματα. Έτσι, ο **νόμος του Hess** δηλώνει ότι το άθροισμα των ΔH των ξεχωριστών βημάτων μιας ακολουθίας αντιδράσεων ισούται με τη ΔH της συνολικής αντίδρασης.



$$\text{Since } \Delta H^\circ_1 + \Delta H^\circ_2 = \Delta H^\circ_{\text{reaction}}$$

$$\text{then } \Delta H^\circ_1 = \Delta H^\circ_{\text{reaction}} - \Delta H^\circ_2$$

$$= (-92.2 \text{ kJ}) - (-187.6 \text{ kJ}) = +95.4 \text{ kJ}$$

ισχυει και στις βιολογικες αντιδρασεις



Εντροπία

(«εσωτερική μετατροπή»
Clausius, 1851))

Αταξία, τυχαιότητα συστατικών ενός χημικού συστήματος

ΕΝΤΡΟΠΙΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ

Η ποσότητα μοριακής αταξίας σ' ένα σύστημα ονομάζεται **εντροπία (S)**. Η εντροπία έχει μονάδες J/K. Όσο μεγαλύτερη είναι η εντροπία, τόσο μεγαλύτερη και η αταξία των σωματιδίων σ' ένα σύστημα.

Τα αέρια έχουν υψηλότερη αταξία, άρα και εντροπία από τα υγρά και τα υγρά από τα στερεά.

Η μεταβολή εντροπίας συμβολίζεται ως ΔS . Όταν αυξάνει η αταξία το ΔS έχει θετική τιμή ενώ όταν μειώνεται έχει αρνητική τιμή.

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

If ΔS is positive, the system has become more random ($S_{\text{final}} > S_{\text{initial}}$).

If ΔS is negative, the system has become less random ($S_{\text{final}} < S_{\text{initial}}$).

Αυθόρμητη διαδικασία: Η διαδικασία η οποία όταν αρχίσει, προχωράει από μόνη της χωρίς τη συνεχή επίδραση κάποιου εξωτερικού παράγοντα.



ΑΥΘΟΡΜΗΤΗ – ΜΗ-ΑΥΘΟΡΜΗΤΗ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ
Από τι καθορίζεται??

ΑΥΘΟΡΜΗΤΗ – ΜΗ-ΑΥΘΟΡΜΗΤΗ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ

Από τι καθορίζεται??

Δύο παράγοντες καθορίζουν τον αυθόρμητισμό μιας χημικής μεταβολής σ' ένα σύστημα: απελευθέρωση ή απορρόφηση ενέργειας (ΔH) και αύξηση ή μείωση της μοριακής αταξίας (ΔS).

Για να διαπιστωθεί πότε μια διεργασία είναι αυθόρμητη, και η ενθαλπία και η εντροπία θα πρέπει να ληφθούν υπόψη.

SPONTANEOUS PROCESS

Favored by decrease in H (negative ΔH)

Favored by increase in S (positive ΔS)

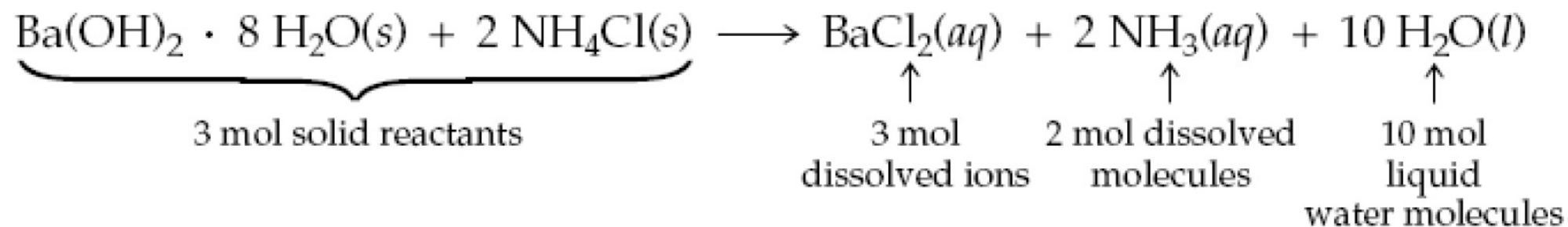
NONSPONTANEOUS PROCESS

Favored by increase in H (positive ΔH)

Favored by decrease in S (negative ΔS)

ΌΜΩΣ

Να σημειωθεί ότι οι δύο παράγοντες δεν ωθούν ένα σύστημα πάντοτε στην ίδια κατεύθυνση. Δηλαδή, μια αντίδραση μπορεί να μην ευνοείται από την ενθαλπία (θετικό ΔH), αλλά ευνοείται από την εντροπία (θετικό ΔS).



$$\Delta H^\circ = +80.3 \text{ kJ} \longleftarrow \text{Unfavorable}$$

$$\Delta S^\circ = +428 \text{ J/K} \longleftarrow \text{Favorable}$$

ΕΠΙΤΕΛΟΥΣ ΤΙ ΕΙΝΑΙ Η ΕΛΕΥΘΕΡΗ ΕΝΕΡΓΕΙΑ;;;

Η ΕΛΕΥΘΕΡΗ ΕΝΕΡΓΕΙΑ ΟΡΙΖΕΙ ΤΟΝ «ΑΥΘΟΡΜΗΤΙΣΜΟ» ΜΙΑΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ

Για να ληφθούν και οι δύο παράγοντες (ΔH , ΔS) υπόψη όταν ορίζεται ο αυθορμητισμός μιας αντίδρασης, έχει οριστεί μια ποσότητα που ονομάζεται **μεταβολή ελεύθερης ενέργειας του Gibbs (ΔG)**.

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

Η τιμή της μεταβολής της ελεύθερης ενέργειας είναι ένα γενικό κριτήριο αυθορμητισμού μιας χημικής διεργασίας.

$\Delta G < 0$ Process is spontaneous

$\Delta G = 0$ Process is at equilibrium—neither spontaneous nor nonspontaneous

$\Delta G > 0$ Process is nonspontaneous

- **Αυθόρμητη διαδικασία:**

- Ευνοείται από την ελάττωση της H (αρνητική ΔH).
- Ευνοείται από την αύξηση της S (θετική ΔS).

- **Μη αυθόρμητη διαδικασία:**

- Ευνοείται από την αύξηση της H (θετική ΔH).
- Ευνοείται από την ελάττωση της S (αρνητική ΔS).

Η ΠΟΣΟΤΗΤΑ ΤΔS

Το γεγονός ότι ο παράγοντας $T\Delta S$ στην εξίσωση εξαρτάται από τη θερμοκρασία υποδηλώνει ότι ο αυθορμητισμός ορισμένων χημικών διεργασιών εξαρτάται από τη θερμοκρασία.

Μια ενδόθερμη διεργασία, για παράδειγμα, που δεν είναι αυθόρμητη σε χαμηλή θερμοκρασία μπορεί να συμβεί αυθόρμητα αν η θερμοκρασία αυξηθεί.



Solid water

$$\Delta S^\circ = +22.0 \text{ J}/(\text{K} \cdot \text{mol})$$

$$\Delta H^\circ = +6.01 \text{ kJ/mol}$$

(Entropy increases)

(Endothermic)

Spontaneous above 0°C



Spontaneous below 0°C



$$\Delta S^\circ = -22.0 \text{ J}/(\text{K} \cdot \text{mol})$$

$$\Delta H^\circ = -6.01 \text{ kJ/mol}$$

(Entropy decreases)

(Exothermic)



Liquid water