

SCIENZA
DEI MATERIALI

Chimica Fisica



V Lezione

Dr. Fabio Mavelli

Dipartimento di Chimica
Università degli Studi di Bari





- Rapporto dQ_{rev}/T
- Funzione di stato Entropia
- Processi spontanei
- variazione di entropia nei processi spontanei
- II principio della termodinamica
- La disuguaglianza di Clausius
- III principio della Termodinamica
- Variazione di entropia standard di reazione: $\Delta S^{\circ}_{\text{R}}$



Indichiamo con dS il rapporto fra una quantità di calore infinitesima scambiata reversibilmente diviso la temperatura assoluta T a cui avviene lo scambio.

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

Flusso di calore reversibile a temperatura variabile

Se la temperatura varia durante il flusso di calore allora la variazione ΔS sarà data dall'integrale calcolato lungo il percorso scelto per andare dallo stato 1 allo stato 2

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{dQ_{rev}}{T}$$

Flusso di calore reversibile a temperatura costante

Se la temperatura rimane costante durante il flusso di calore allora la variazione ΔS sarà data direttamente dal rapporto

$$\Delta S = \frac{Q_{rev}}{T}$$

Ricordiamo che il calore non è una funzione di stato è dipende dal cammino percorso a senso chiedersi come si comporta invece la variazione ΔS

Calcoliamo dQ_{rev}/T



4

Proviamo a calcolare la variazione ΔS lungo tre cammini differenti fra lo stato iniziale (I) e lo stato finale (F) per una mole di gas ideale:

1 Cammino Rosso

$$(p_I, V_I, T_0) \rightarrow (p_I, V_F, T_H)$$

riscaldamento isobaro +
raffreddamento isocoro

$$\downarrow$$
$$(p_F, V_F, T_0)$$

2 Cammino Nero

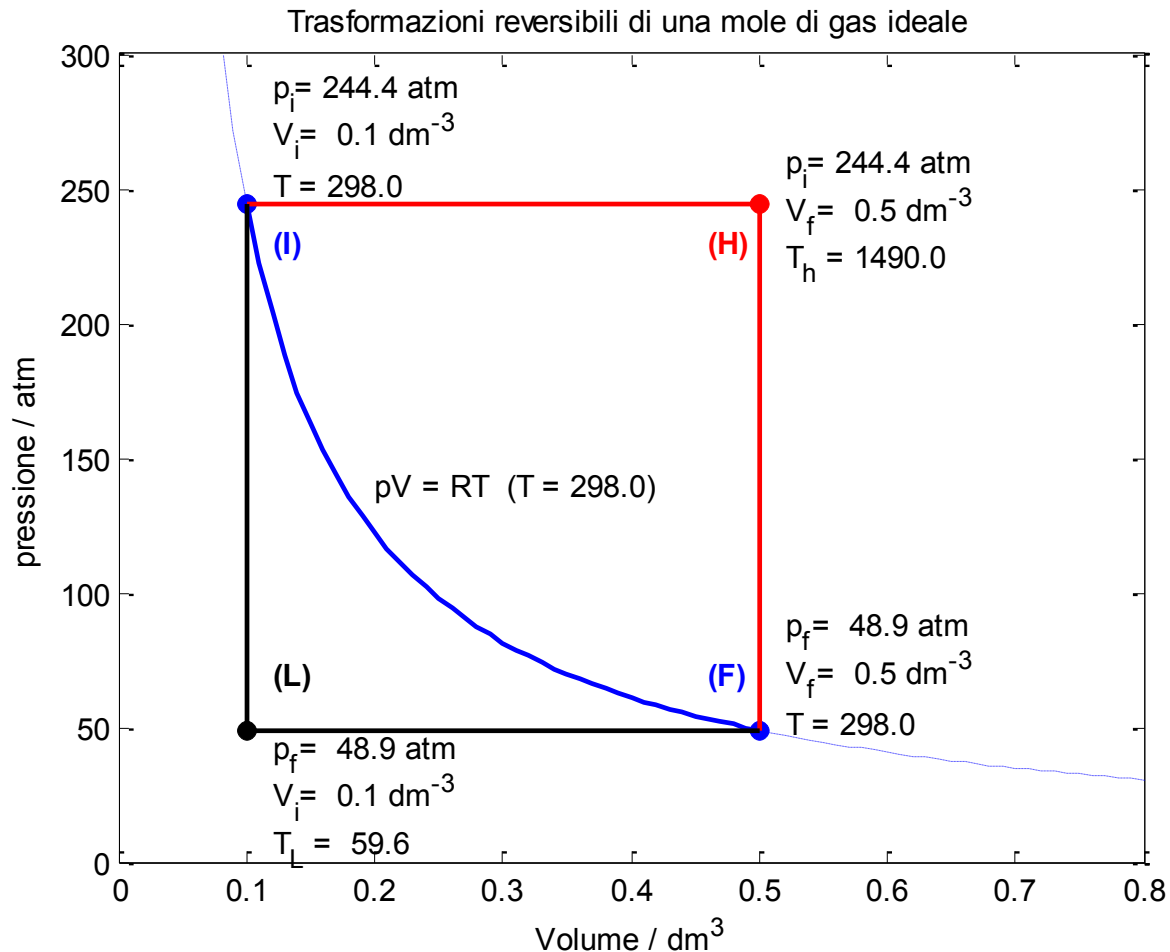
(p_I, V_I, T_0) raffreddamento isocoro +
 \downarrow riscaldamento isobaro

$$(p_F, V_I, T_L) \rightarrow (p_F, V_F, T_0)$$

3 Cammino Blu

(p_I, V_I, T_0) Espansione isoterma

$$\rightarrow (p_F, V_F, T_0)$$



(1) Calcoliamo dQ_{rev}/T



5

Cammino Rosso: riscaldamento isobaro $(p_I, V_I, T) \rightarrow (p_I, V_F, T_h)$

$$\Delta S_{I \rightarrow H} = \int_I^H \frac{dQ_{rev}}{T} = \int_{T_0}^{T_H} c_p \frac{dT}{T} = c_p \ln T \Big|_{T_0}^{T_H} = c_p \ln \frac{T_H}{T_0}$$

Cammino Rosso: raffreddamento isocoro $(p_I, V_F, T_h) \rightarrow (p_F, V_F, T)$

$$\Delta S_{H \rightarrow F} = \int_H^F \frac{dQ_{rev}}{T} = \int_{T_H}^{T_0} c_v \frac{dT}{T} = c_v \ln T \Big|_{T_H}^{T_0} = c_v \ln \frac{T_0}{T_H}$$

Cammino Rosso: variazione totale

$$\Delta S_{I \rightarrow F} = \Delta S_{I \rightarrow H} + \Delta S_{H \rightarrow F} = c_p \ln \frac{T_H}{T_0} + c_v \ln \frac{T_0}{T_H} = (c_p - c_v) \ln \frac{T_H}{T_0}$$

Nota Bene: per un gas ideale c_p e c_v non dipendono dalla temperatura T

(2) Calcoliamo dQ_{rev}/T



6

Cammino Nero: raffreddamento isocoro $(p_I, V_I, T) \rightarrow (p_F, V_I, T_L)$

$$\Delta S_{I \rightarrow L} = \int_I^L \frac{dQ_{rev}}{T} = \int_{T_0}^{T_L} c_v \frac{dT}{T} = c_v \ln T \Big|_{T_0}^{T_L} = c_v \ln \frac{T_L}{T_0}$$

Cammino Nero: riscaldamento isobaro $(p_F, V_I, T_L) \rightarrow (p_F, V_F, T_0)$

$$\Delta S_{L \rightarrow F} = \int_L^F \frac{dQ_{rev}}{T} = \int_{T_L}^{T_0} c_p \frac{dT}{T} = c_p \ln T \Big|_{T_L}^{T_0} = c_p \ln \frac{T_0}{T_L}$$

Cammino Nero: variazione totale

$$\Delta S_{I \rightarrow F} = \Delta S_{I \rightarrow L} + \Delta S_{L \rightarrow F} = c_v \ln \frac{T_L}{T_0} + c_p \ln \frac{T_0}{T_L} = (c_p - c_v) \ln \frac{T_0}{T_L}$$

(3) Calcoliamo dQ_{rev}/T



7

Cammino Blu: calcoliamo la variazione di entropia ΔS quando il sistema va dallo stato I allo stato F espandendosi reversibilmente a T costante.



Poiché se l'espansione è isoterma l'energia del gas ideale non varia (l'energia di un gas ideale dipende solo dalla temperatura) allora:

$$E_{\text{Gas ideale}} = f(T) \rightarrow dE_T = dQ_{rev} - pdV = 0 \rightarrow dQ_{rev} = pdV$$

da cui sostituendo:

$$dS = \frac{dQ_{rev}}{T} = \frac{p}{T} dV \xrightarrow{pV=RT} dS = \frac{R}{V} dV$$

Ed infine:

$$\Delta S_{I \rightarrow F} = \int_{V_I}^{V_F} \frac{R}{V} dV = R \ln \frac{V_F}{V_I}$$



Cammino Rosso:

$$\Delta S_{I \rightarrow F} = (c_p - c_v) \ln \frac{T_H}{T_0}$$

Cammino Nero:

$$\Delta S_{I \rightarrow F} = (c_p - c_v) \ln \frac{T_0}{T_L}$$

Cammino Blu:

$$\Delta S_{I \rightarrow F} = R \ln \frac{V_F}{V_I}$$

Ricordando che il gas è ideale e le trasformazioni sono tutte reversibili in tutti i punti I, F, H, L deve essere soddisfatta l'equazione di stato

$$T_0 = \frac{P_F V_F}{R} = \frac{P_I V_I}{R}$$

$$T_L = \frac{P_F V_I}{R}$$

$$T_H = \frac{P_I V_F}{R}$$

per cui si ottiene $\frac{T_H}{T_0} = \frac{T_0}{T_L} = \frac{V_F}{V_I}$ e ricordando la relazione di Mayer $R = (c_p - c_v)$

Si dimostra che

La variazione ΔS non dipende dal cammino percorso ma solo dallo stato iniziale e finale

$$\Delta S_{I \rightarrow F} = \Delta S_{I \rightarrow F} = \Delta S_{I \rightarrow F}$$



Esiste una funzione di Stato S **Entropia** di un sistema termodinamico le cui variazioni possono essere calcolate come il calore scambiato reversibilmente diviso per la temperatura del sistema

Il differenziale $dS = \frac{dQ_{rev}}{T}$ è una forma differenziale esatta

La temperatura assoluta T è un fattore di integrazione per il calore scambiato reversibilmente dQ_{rev}

L'integrale del differenziale dell'entropia dS calcolato su di un cammino chiuso è nullo

$$\oint dS = 0$$

NOTA BENE: poiché il sistema scambia calore con l'ambiente ad ogni variazione di entropia del sistema corrisponde una variazione di entropia dell'ambiente di segno contrario.

Esempio Fattore di integrazione



10

Si consideri la seguente forma differenziale : $dF = 2x dx - \frac{x^2}{y} dy$

che risulta essere non esatta in quanto: $\frac{\partial}{\partial y} 2x = 0 \neq \frac{\partial}{\partial x} \left(-\frac{x^2}{y} \right) = -2 \frac{x}{y}$

Se moltiplichiamo il differenziale dF per il fattore $1/y$ la forma differenziale risultate è adesso esatta

$$dG = \frac{dF}{y} = \frac{2x}{y} dx - \frac{x^2}{y^2} dy$$

$$\frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{2x}{y} \right) = -2 \frac{x}{y^2} = \frac{\partial}{\partial x} \left(-\frac{x^2}{y^2} \right) = -2 \frac{x}{y^2}$$

La funzione $G(x,y)$ infatti risulta essere:

$$G(x, y) = \frac{x^2}{y}$$

$1/y$ è un fattore di integrazione per la forma differenziale non esatta dF



Calcolare le variazioni di entropia di una mole gas ideale, dell'ambiente e dell'universo nel caso di una espansione isoterma reversibile di una mole di gas ideale da 10dm^3 a 100dm^3 a $T=298$ e se la stessa espansione viene condotta in condizioni di irreversibilità contro una pressione esterna di 0.10 atm .

Espansione isoterma reversibile

$$dE = dQ_{rev} - pdV = 0 \rightarrow dQ_{rev} = pdV$$

$$\Delta S_{sis}^{Rev} = \int_1^2 \frac{\delta Q_{rev}}{T} = \int_{V_1}^{V_2} \frac{p}{T} dV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{R}{V} dV = R \ln \frac{V_2}{V_1} = 8.314 \log \left(\frac{100}{10} \right) = 19.14 \text{ J K}^{-1} = -\Delta S_{amb}^{Rev}$$

$$\Delta S_{Univ}^{rev} = \Delta S_{sis}^{rev} + \Delta S_{amb}^{rev} = 0$$

Espansione isoterma irreversibile

$$dE = dQ_{irr} - p_{ext} dV = 0 \rightarrow dQ_{irr} = p_{ext} dV \rightarrow Q_{irr} = \int_{V_1}^{V_2} p_{ext} dV = p_{ext} (V_2 - V_1)$$

$$\Delta S_{sis}^{irr} = \Delta S_{sis}^{rev} = R \ln \frac{V_2}{V_1} = 8.314 \log \left(\frac{100}{10} \right) = 19.14 \text{ J K}^{-1}$$

$$\Delta S_{amb}^{irr} = \frac{-Q_{irr}}{T} = -\frac{p_{ext} (V_2 - V_1)}{T} = -101.4 \frac{0.1(100-10)}{298} = -3.05 \text{ J K}^{-1}$$

$$\rightarrow \Delta S_{Univ}^{irr} = \Delta S_{sis}^{irr} + \Delta S_{amb}^{irr} = 16.06 \text{ J K}^{-1}$$

Processi Spontanei

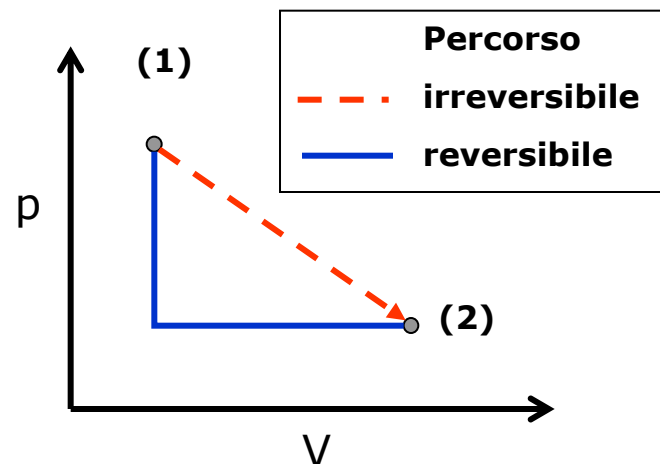


12

I processi che avvengono in natura sono tutti processi spontanei che avvengono in un tempo finito e in condizioni irreversibili.

I processi di equilibrio sono quindi un'astrazione della termodinamica ma possono risultare utili per calcolare le variazioni delle funzioni di stato che dipendono solo dallo stato iniziale allo stato punto finale. I processi di equilibrio sono approssimati dalle trasformazioni reversibili.

Per calcolare la variazione di una qualsiasi funzione di stato a causa di una trasformazione spontanea (irreversibile) del sistema si può scegliere quindi un qualsiasi cammino reversibile che vada dallo stato (1) allo stato (2) e calcolare lungo quel percorso la variazione della grandezza di interesse integrando il differenziale.



Se la funzione è una funzione di stato il valore trovato varrà anche per la trasformazione irreversibile che non può essere descritta in termini delle grandezze di stato poiché il sistema non attraversa stati di equilibrio

Processi Spontanei



13

Il primo principio non dà informazioni riguardo la spontaneità di una certa trasformazione ma ci dice solo quali requisiti energetici devono essere soddisfatti:

energia del sistema + l'energia dell'ambiente = costante

$$\Delta E_{\text{uni}} = 0$$

Siamo quindi alla ricerca di un criterio di spontaneità ed equilibrio per i processi termodinamici

Entropia e Flusso di calore reversibile isoterma



14

Flusso di calore reversibile: avviene fra due corpi che differiscono per un dT

Se il sistema cede calore all'ambiente:

$$-Q_{sis} = Q_{Amb} = Q > 0$$

assumendo che il calore scambiato non faccia variare la temperatura dei due corpi

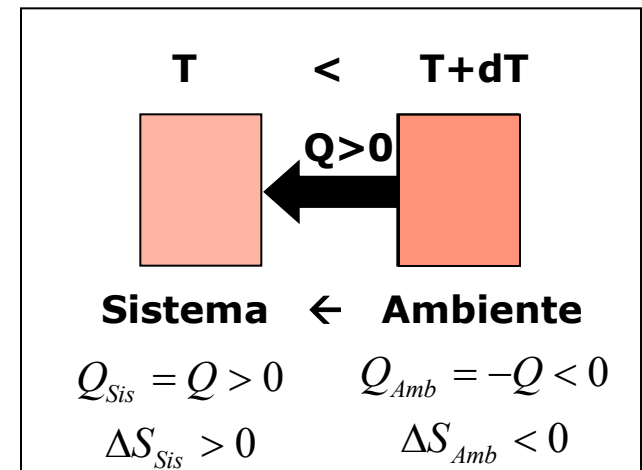
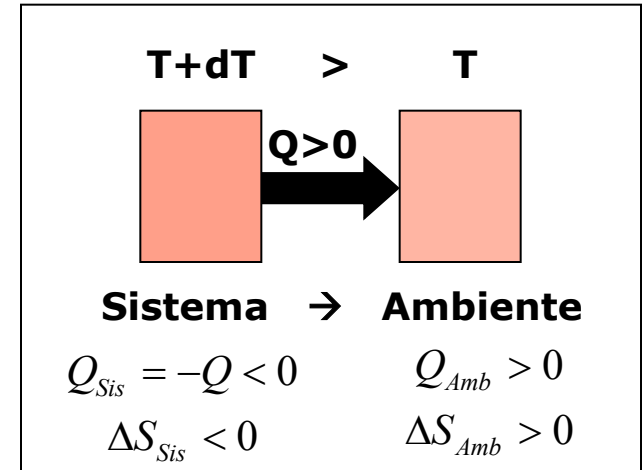
$$-\Delta S_{Sis} = \frac{-Q_{sis}}{T} = \frac{Q_{Amb}}{T} = \Delta S_{Amb} > 0$$

Se il sistema acquista calore dall'ambiente:

$$Q_{sis} = -Q_{Amb} = Q > 0$$

assumendo che il calore scambiato non faccia variare la temperatura dei due corpi

$$\Delta S_{Sis} = \frac{Q_{sis}}{T} = -\frac{Q_{Amb}}{T} = -\Delta S_{Amb} > 0$$



**PROCESSO
REVERSIBILE**

$$\Delta S_{Uni} = \Delta S_{Sis} + \Delta S_{Amb} = 0$$

Entropia e Flusso di calore irreversibile isoterma



15

Flusso di calore irreversibile: avviene fra due corpi che differiscono per un ΔT

Se il sistema cede calore all'ambiente:

$$-Q_{sis} = Q_{Amb} = Q > 0$$

assumendo che il calore scambiato non faccia variare la temperatura dei due corpi

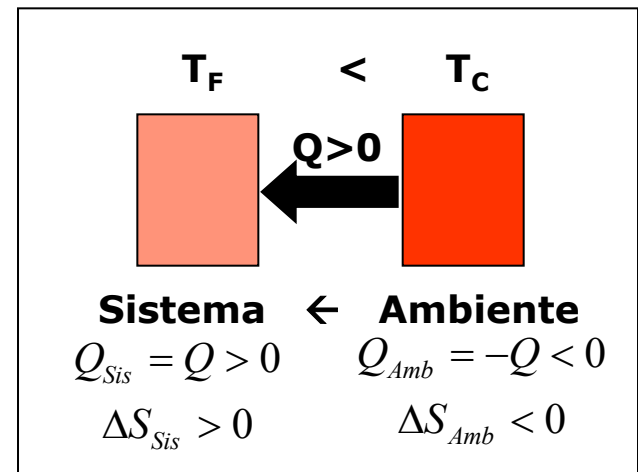
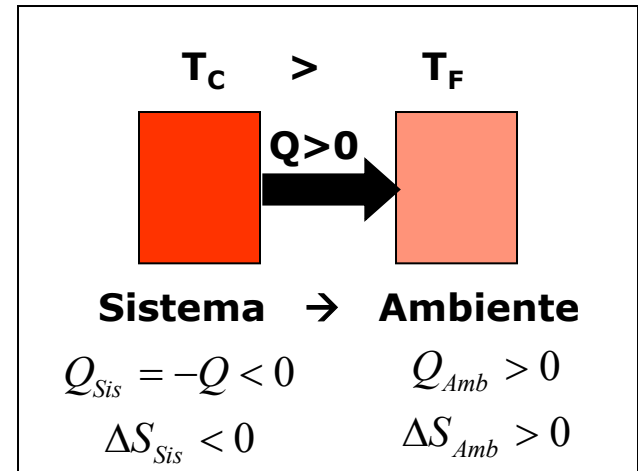
$$0 < -\Delta S_{Sis} = \frac{-Q_{sis}}{T_C} < \frac{Q_{Amb}}{T_F} = \Delta S_{Amb}$$

Se il sistema acquista calore all'ambiente:

$$Q_{sis} = -Q_{Amb} = Q > 0$$

assumendo che il calore scambiato non faccia variare la temperatura dei due corpi

$$\Delta S_{Sis} = \frac{Q_{sis}}{T_F} > -\frac{Q_{Amb}}{T_C} = -\Delta S_{Amb} > 0$$



**PROCESSO
IRREVERSIBILE**

$$\Delta S_{Uni} = \Delta S_{Sis} + \Delta S_{Amb} > 0$$

Entropia e Flusso di calore



16

Flusso di calore reversibile: avviene fra due corpi che differiscono per un dT

Nel caso di uno scambio di calore reversibile
l'entropia dell'universo resta invariata

$$\Delta S_{Uni} = \Delta S_{Sis} + \Delta S_{Amb} = 0$$

Flusso di calore irreversibile: avviene fra due corpi che differiscono per un ΔT

Nel caso di uno scambio di calore irreversibile
l'entropia dell'universo aumenta

$$\Delta S_{Uni} = \Delta S_{Sis} + \Delta S_{Amb} > 0$$

Il risultato ottenuto in questo caso particolare si dimostra essere del tutto generale e costituisce l'enunciato del secondo principio della termodinamica

II Principio della termodinamica



Il risultato trovato è del tutto generale è porta ai seguenti enunciati

Criterio di Spontaneità

Se un processo è spontaneo l'entropia dell'universo deve aumentare

$$\Delta S_{Uni} > 0$$

Criterio di Equilibrio

Se un processo avviene in condizioni di equilibrio l'entropia dell'universo resta costante

$$\Delta S_{Uni} = 0$$

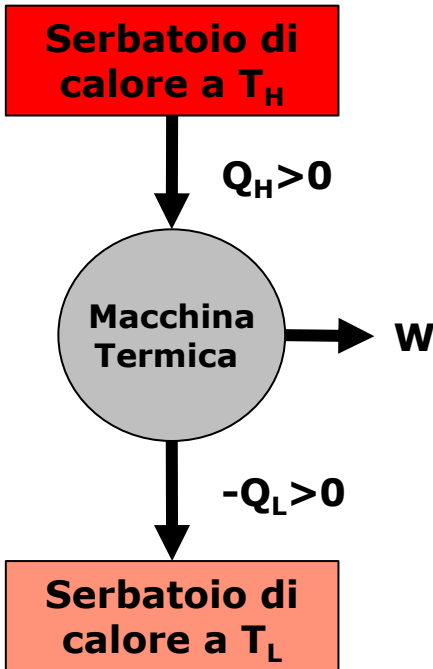
Un modo equivalente di enunciare il II principio è attraverso la disuguaglianza di Clausius

Disuguaglianza di CLAUSIUS

la variazione di entropia di un sistema è sempre maggiore uguale del calore scambiato dal sistema diviso per la sua temperatura. (L'uguaglianza vale nel caso di un processo reversibile)

$$dS_{sis} \geq \frac{dQ}{T}$$

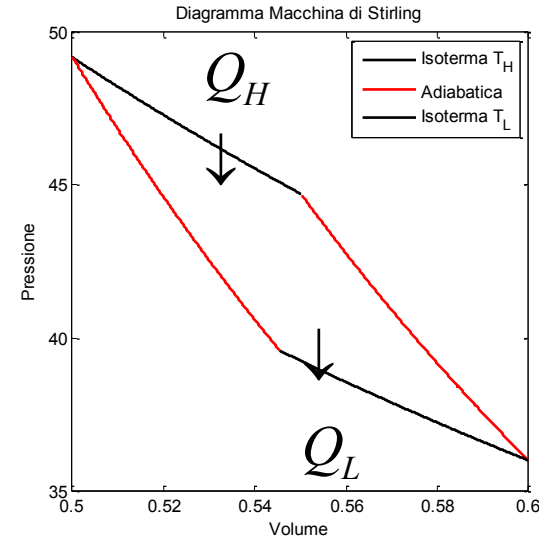
Macchine termiche



Una macchina termica è un dispositivo che lavora ciclicamente prelevando energia sotto forma di calore da una serbatoio a temperatura elevata T_H , ne trasforma una certa parte in lavoro e restituisce parte dell'energia non utilizzata ad un serbatoio a temperatura più bassa T_L .

L'efficienza della macchina termica η è definita come il rapporto fra il lavoro netto compiuto dalla macchina termica diviso l'energia fornita (sotto forma di calore Q_H):

Calcoliamo quindi l'efficienza η di una macchina termica che lavora reversibilmente ed in maniera ciclica



$$\eta = \frac{W}{Q_H}$$

Per il primo principio la variazione di energia su un ciclo deve essere nulla

$$\Delta E_{ciclo} = Q_H - Q_L + W = 0$$

Per il secondo principio poiché la macchina lavora su un ciclo la variazione di entropia deve essere nulla e poiché lavora reversibilmente:

$$\Delta S_{ciclo} = \frac{Q_H}{T_H} - \frac{Q_L}{T_L} = 0$$

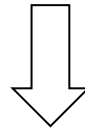
Efficienza Termica



19

$$\Delta S_{ciclo} = \frac{Q_H}{T_H} - \frac{Q_L}{T_L} = 0 \Rightarrow \frac{Q_L}{Q_H} = \frac{T_L}{T_H}$$

$$\Delta E_{ciclo} = Q_H - Q_L - W = 0 \Rightarrow W = Q_H - Q_L$$



$$\eta = \frac{W}{Q_H} = \frac{Q_H - Q_L}{Q_H} = 1 - \frac{Q_L}{Q_H} = 1 - \frac{T_L}{T_H}$$

L'efficienza della macchina termica sarebbe massima se fosse nullo il calore scambiato con la sorgente fredda $Q_L=0$, oppure se la temperatura della sorgente fredda fosse pari a zero: $T_L=0$.

II Principio della termodinamica



20

Enunciato Kelvin-Planck

Non è possibile realizzare una macchina termica che lavorando ciclicamente riesca a trasformare integralmente calore in lavoro ($Q_L \neq 0$)

$$\eta = 1 - \frac{Q_L}{Q_H} = 1 - \frac{T_L}{T_H} < 1$$

Impossibilità del moto perpetuo di II specie, ossia estraendo energia dall'ambiente

I e II principio della Termodinamica



21

Poiché un Sistema Isolato non scambia né materia né energia con l'ambiente dal I principio deriva che:

l'Energia dell'Universo è costante $\Delta E_{Uni} = 0$

Poiché in un Sistema Isolato possono avvenire solo processi spontanei (processi irreversibili) dal II principio deriva che

l'Entropia dell'Universo è in aumento $\Delta S_{Uni} > 0$

Termogramma di riscaldamento di una sostanza pura



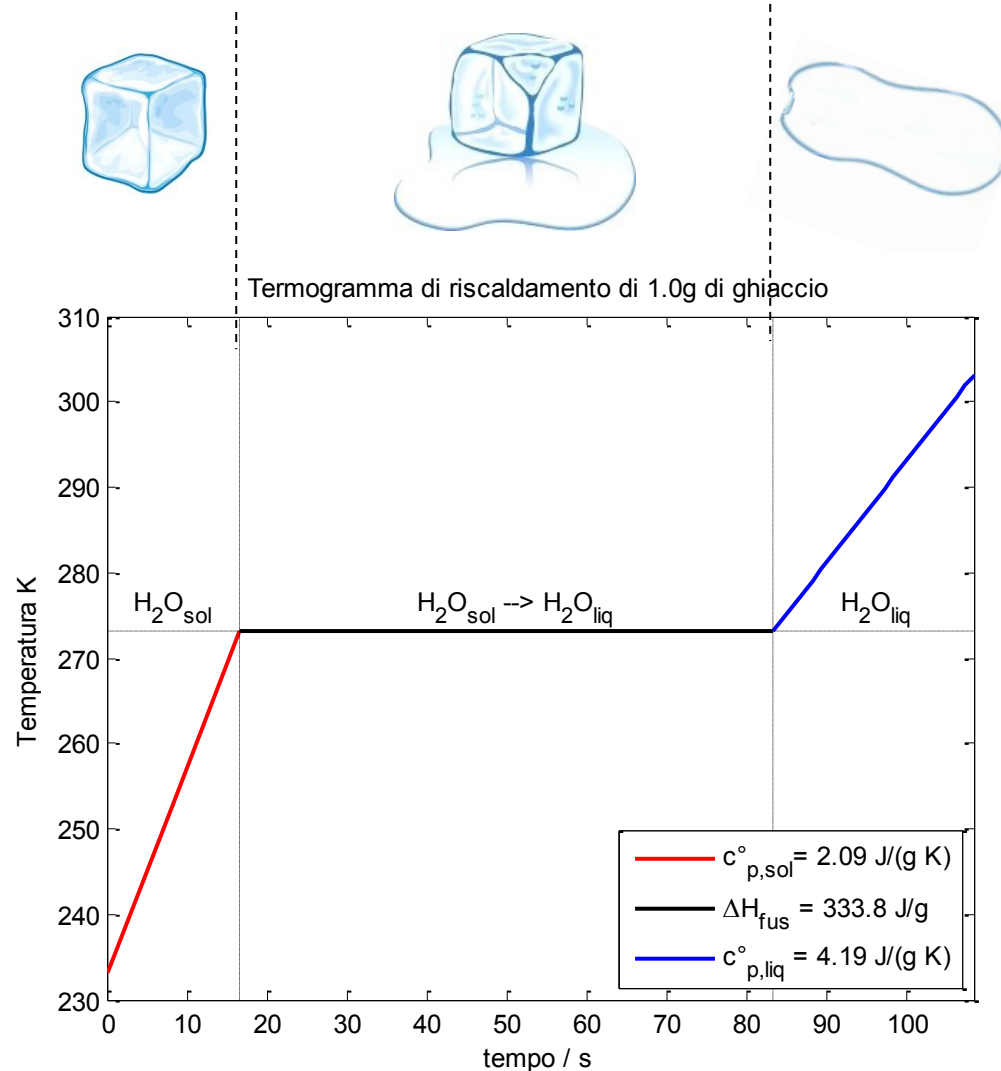
22

Un termogramma è il grafico di riscaldamento di un sistema che riporta l'andamento della temperatura contro il tempo, assumendo che il sistema sia in contatto con una sorgente termica che fornisce calore a velocità costante

In figura è riportato come esempio il termogramma del riscaldamento di una grama di acqua da 243.15 a 303.15K a $p=1\text{bar}$.

I tratti rosso e blu rappresentano il riscaldamento del ghiaccio e dell'acqua liquida rispettivamente e la differente inclinazione rispecchia i differenti valori di c_p°

Alla temperatura di 273.15 il ghiaccio si fonde in acqua liquida e durante le transizione di fase la temperatura resta costante e tutto il calore fornito serve ad indebolire i legami inter molecolari del ghiaccio e corrisponde al $\Delta H_{\text{fus}}^\circ$. La lunghezza del tratto nero è proporzionale alla massa d'acqua



ΔH del riscaldamento di una sostanza pura



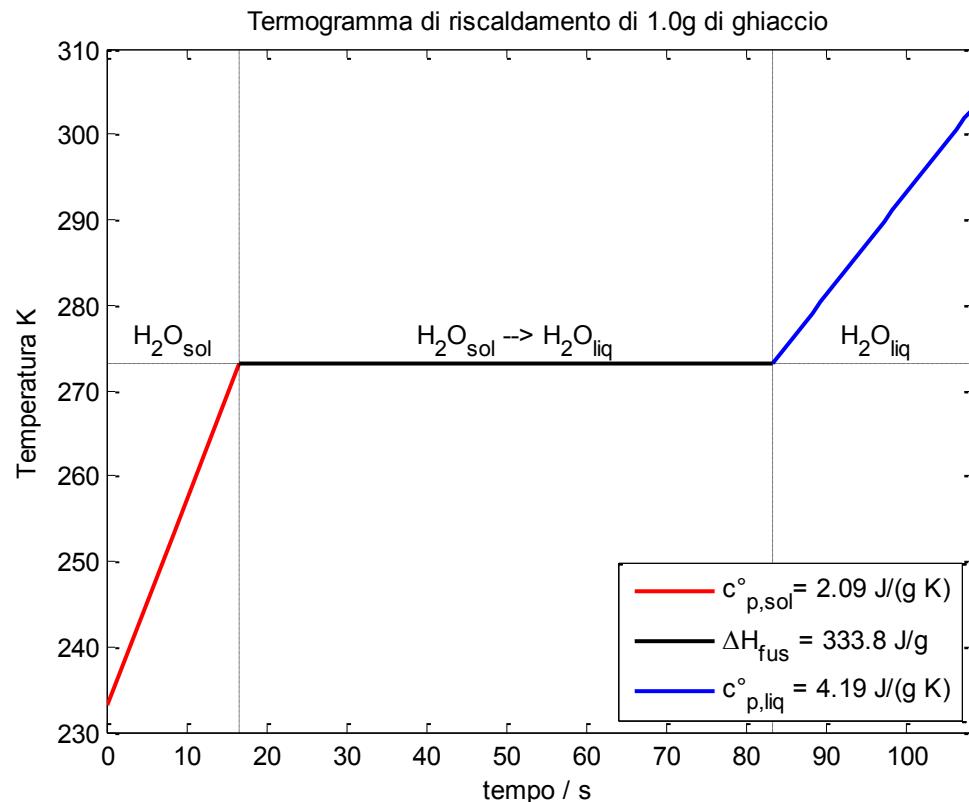
23

Il calore necessario a riscaldare una sostanza pura a p costante può essere facilmente determinato conoscendo il calore molare o il calore specifico c_p° a pressione costante:

$$Q_p = \Delta H = \int_{T_I}^{T_F} c_p^\circ dT \approx c_p^\circ \Delta T$$

Se durante il riscaldamento avviene una transizione di fase allora la temperatura resta costante ed il calore scambiato risulta uguale alla variazione di entalpia della transizione:

$$Q_p = \Delta H_{tr}$$



$$\begin{aligned} \Delta H_{T_1 \rightarrow T_2} &= \int_{T_1}^{T_{fus}} c_{p,sol}^\circ dT + \Delta H_{fus}^\circ + \int_{T_{fus}}^{T_2} c_{p,liq}^\circ dT \approx c_{p,sol}^\circ (T_{fus} - T_1) + \Delta H_{fus}^\circ + c_{p,liq}^\circ (T_2 - T_{fus}) \\ &= 2.09(273.15 - 243.15) + 333.8 + 4.19(303.15 - 273.15) = 542.96 \text{ J/g} \end{aligned}$$

ΔS del riscaldamento di una sostanza pura



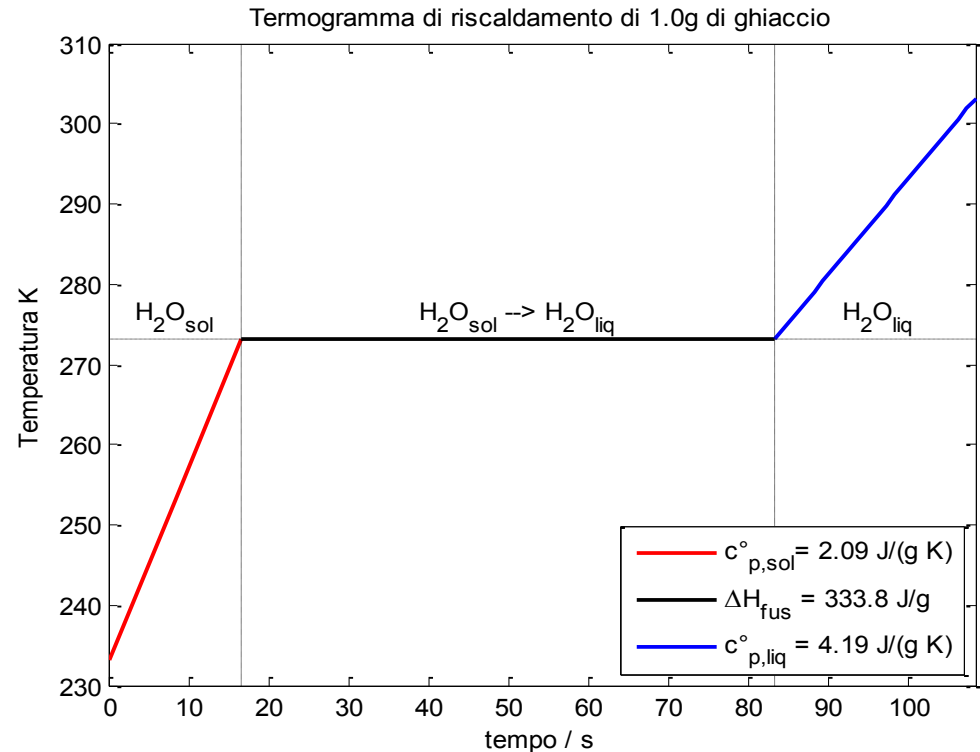
24

La variazione di entropia di una sostanza pura durante un riscaldamento a p costante può essere facilmente determinata conoscendo il calore molare o il calore specifico c_p° a pressione costante:

$$\Delta S = \int_{T_I}^{T_F} \frac{c_p^\circ}{T} dT \approx c_p^\circ \int_{T_I}^{T_F} \frac{dT}{T} = c_p^\circ \ln \frac{T_F}{T_I}$$

Se durante il riscaldamento avviene una transizione di fase allora:

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



Calcolo del ΔS del riscaldamento di 1g di acqua da 243.15K a 303.15K a $p=1\text{bar}$:

$$\begin{aligned} \Delta S_{T_1 \rightarrow T_2} &= \int_{T_1}^{T_{fus}} \frac{c_{p,sol}^\circ}{T} dT + \frac{\Delta H_{fus}^\circ}{273.15} + \int_{T_{fus}}^{T_2} \frac{c_{p,liq}^\circ}{T} dT \approx c_{p,sol}^\circ \ln \left(\frac{T_{fus}}{T_1} \right) + \frac{\Delta H_{fus}^\circ}{T_{fus}} + c_{p,liq}^\circ \ln \left(\frac{T_2}{T_{fus}} \right) = \\ &= 2.09 \ln \left(\frac{273.15}{243.15} \right) + \frac{333.8}{273.15} + 4.19 \ln \left(\frac{303.15}{273.15} \right) = 1.99 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K}) \end{aligned}$$

III Principio della Termodinamica



25

Teorema di Nernst

Quando la temperatura tende allo zero assoluto, l'entropia di ogni sostanza pura nello stato standard (stato cristallino perfetto) tende a zero:

$$S_{T=0K}^{\circ} = 0$$

L'esistenza del terzo principio fa sì che sia possibile calcolare l'entropia standard di ogni sostanza ad una data T e $p=1\text{bar}$

$$S_A^{\circ}(T) = \int_0^T dS = \int_0^T \frac{dQ_{rev}}{T}$$

L'entropia è l'unica Funzione di stato termodinamico che può essere calcolata in termini assoluti ed i suoi valori sono tabulati.

Entropie molari standard S° ($\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$) a 25°C	
Specie Chimica	S°
$\text{O}_2(\text{g})$	205.02
$\text{H}_2(\text{g})$	130.58
$\text{N}_2(\text{g})$	191.50
$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	188.74
$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	69.96
$\text{CO}_2(\text{g})$	213.64
$\text{CH}_4(\text{g})$	186.19

Esercizio



26

Calcolare le variazioni di entropia corrispondenti al riscaldamento di una mole di platino da 298K a 1500K a pressione costante: (1) reversibilmente, (2) irreversibilmente ponendo il platino in un forno a 1500K. Si assuma che $c_p^\circ = 132.8 \text{ J/(kg K)}$ sia il valore medio del platino nell'intervallo di temperatura considerato ($P_A = 195.1 \text{ ua}$, $T_f = 2014.4\text{K}$).

Entalpia di reazione ΔS^\ominus_R

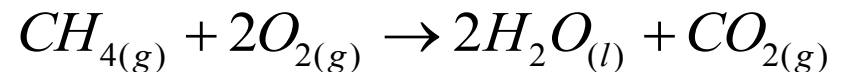


27

Sfruttando le proprietà delle funzioni di stato si può calcolare la variazione di entropia dovuta ad una reazione chimica allo stato standard ΔS^\ominus_R come la differenza fra le entropie standard dei prodotti moltiplicate per i relativi coefficienti stechiometrici meno le entropie standard dei reagenti moltiplicate per i relativi coefficienti stechiometrici:

$$\Delta S^\ominus_R (T) = \sum_i^{\text{Specie}} \nu_i S_i^\ominus (T) = \sum_i^{\text{Prodotti}} |\nu_i| S_i^\ominus (T) - \sum_j^{\text{Reagenti}} |\nu_j| S_j^\ominus (T)$$

Si determini la variazione di entropia standard a 25°C della reazione di combustione del metano:

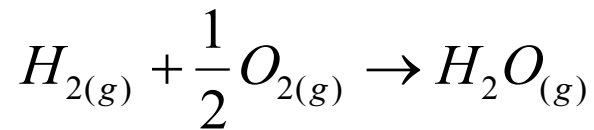


$$\Delta S^\ominus_R (25^\circ\text{C}) = 2S^\ominus_{\text{H}_2\text{O}_{(l)}} + S^\ominus_{\text{CO}_{2(g)}} - S^\ominus_{\text{CH}_{4(g)}} - 2S^\ominus_{\text{O}_{2(g)}}$$

$$\Delta S^\ominus_R (25^\circ\text{C}) = 2 \times 69.96 + 213.64 - 186.19 - 2 \times 205.02 = -242.67 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

Il valore negativo di entropia ci permette di dire qualcosa sulla spontaneità del processo ?

Si calcoli la variazione di entropia per la formazione di una mole di acqua gassosa in condizioni standard.



Entropie molari standard a 25°C S^\ominus (J K ⁻¹ mol ⁻¹)	
Specie Chimica	S^\ominus
O ₂ (g)	205.02
H ₂ (g)	130.58
H ₂ O(g)	188.74

$$\begin{aligned}\Delta S_{f,H_2O(g)}^\ominus(25^\circ C) &= S_{H_2O(g)}^\ominus - \left(S_{H_2(g)}^\ominus + \frac{1}{2} S_{O_2(g)}^\ominus \right) = \\ &= 188.74 - 130.58 - \frac{205.02}{2} = -44.4 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}\end{aligned}$$

Variazione del ΔS_R^\ominus con T



29

Nota la variazione di entropia standard $\Delta S_R^\ominus(T_1)$ del sistema dovuta ad una certa reazione chimica ad un certo valore di temperatura T_1 e possibile ricavare il valore del $\Delta S_R^\ominus(T_2)$ ad una differente temperatura T_2 mediante la formula:

$$\Delta S_R^\ominus(T_2) = \Delta S_R^\ominus(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta c_p^\ominus}{T} dT$$

dove

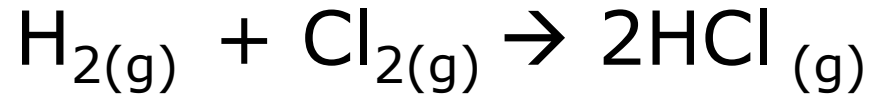
$$\Delta c_p^\ominus = \sum_i^{specie} \nu_i c_{p,i}^\ominus$$

ν_i sono i coefficienti stechiometrici della reazione chimica considerata presi con il segno '-' per i reagenti ed il segni '+' per i prodotti.

Ovviamente se nell'intervallo di temperatura considerato vi sono dei cambiamenti dello stato di aggregazione dei composti questi devono essere tenuti debitamente in conto.



Calcolare il $\Delta S^\circ(1000\text{K})$ della reazione:



usando i dati tabulati

	S°	$c_p^\circ = a + bT + cT^2$ cal/(mol K)		
	J/(mol K)	a	$b \times 10^3$	$c \times 10^7$
$\text{H}_{2(g)}$	130.580	6.9496	-0.1999	4.808
$\text{Cl}_{2(g)}$	222.957	7.5755	2.4244	-9.650
$\text{HCl}_{(g)}$	186.799	6.7319	0.4325	+3.697