

Sintesi - Capitolo 13

Terzo principio della termodinamica

Variatione di entropia

Il terzo principio della termodinamica afferma che l'entropia di un cristallo perfetto a 0 K è zero. Questo ci consente, a differenza di quanto fatto per U e per H , di ricavare le entropie assolute.

Per esempio, a pressione costante

$$\Delta S = S_T - S_0 = S_T = \int_0^T \frac{C_P}{T} dT$$

che può essere risolto abbastanza facilmente se conosciamo la dipendenza di C_P da T .

Questa dipendenza, di solito, viene determinata sperimentalmente ed espressa in una forma del tipo

$$C_P = a + bT + cT^2 + dT^3 + \dots$$

dove a, b, c, d, \dots sono i coefficienti sperimentali.

Se nell'intervallo fra 0 K e T avvengono passaggi di stato, basta tenerne conto nell'espressione generale:

$$S_T = \int_0^{T_{\text{fus}}} \frac{C_{P(s)}}{T} dT + \frac{\Delta H_{\text{fus}}}{T_{\text{fus}}} + \int_{T_{\text{fus}}}^{T_{\text{eb}}} \frac{C_{P(l)}}{T} dT + \frac{\Delta H_{\text{eb}}}{T_{\text{eb}}} + \int_{T_{\text{eb}}}^T \frac{C_{P(g)}}{T} dT$$

In tabella A.3 in appendice sono riportate le entropie molari standard (S°) di alcune sostanze: per i solidi, caratterizzati da strutture molto ordinate, si registrano bassi valori; per i liquidi, valori un po' più alti (ma non di molto); per il passaggio allo stato gassoso, invece, un forte aumento.

Per l'entropia degli ioni, come già per l'entalpia, si stabilisce invece la convenzione $S_{H+(aq)} = 0$, da cui ricavare i valori relativi a ciascuno di essi.

Spontaneità di una reazione

Ricordando che per un processo spontaneo in un sistema isolato si ha $\Delta S > 0$, è possibile ricavare un criterio di spontaneità che faccia riferimento ai parametri del solo sistema invece che a quelli di tutto l'Universo.

Infatti:

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

Se però operiamo a pressione costante, con $\Delta H_{\text{ambiente}} = -\Delta H_{\text{sistema}}$ e l'ambiente grande a tal punto da farci ragionevolmente supporre che lo scambio di calore con il sistema avvenga in modo reversibile e la sua temperatura rimanga costante, si ha:

$$\Delta S_{\text{ambiente}} = -\Delta H_{\text{sistema}}/T$$

e quindi

$$\Delta S_{\text{universo}} = -\Delta H_{\text{sistema}}/T + \Delta S_{\text{sistema}} > 0$$

Vale a dire, omettendo gli indici:

$$-\Delta H/T + \Delta S > 0$$

o anche

$$\Delta H - T\Delta S < 0$$