

(1)

$$C_p(H_2O) = 1 \frac{\text{cal}}{\text{g K}} \quad C_p(Fe) = 0,414 \frac{\text{cal}}{\text{g K}}$$

$$T_i(H_2O) = 20^\circ\text{C} \quad T_i(Fe) = 100^\circ\text{C}$$

$$m(H_2O) = 100 \text{ g} \quad m(Fe) = 10 \text{ g}$$

CORPO FREDDO SI RISCALDA
CORPO CALDO SI RAFFREDDA

$$Q \text{ scambiato dall'acqua} = m(H_2O) \cdot C_p(H_2O) \cdot (T_f - 20) > 0$$

$$Q \text{ scambiato del ferro} = m(Fe) \cdot C_p(Fe) \cdot (T_f - 100) < 0$$

il calore entra nell'acqua ed esce del ferro, da qui i segni.

Misurando i due calori:

$$m(H_2O) \cdot C_p(H_2O) (T_f - 20) = m(Fe) \cdot C_p(Fe) (100 - T_f)$$

$$\text{mi ricavo } T_f$$

$$100 \cdot 1 \cdot T_f - 100 \cdot 1 \cdot 20 = 10 \cdot 0,414 \cdot 100 - 10 \cdot 0,414 \cdot T_f$$

$$100 \cdot 1 \cdot T_f + 10 \cdot 0,414 \cdot T_f = \frac{100}{10 \cdot 0,414 \cdot 100} + \frac{2000}{100 \cdot 1 \cdot 20}$$

$$T_f = \frac{2114}{100 + 1,14} = 20,9^\circ\text{C}$$

$$\Delta S_1 = \frac{dQ_1}{T} = \frac{100 C_p(H_2O) dT}{T} : \quad \Delta S_{H_2O} = 100 \int_{T=20+273,15}^{T=20,9+273,15} \frac{dT}{T} = 100 \ln \frac{294,05}{293,15} = 0,306 \frac{\text{cal}}{\text{K}}$$

$$\Delta S_2 = \frac{dQ_2}{T} = \frac{10 C_p(Fe) dT}{T} : \quad \Delta S_{Fe} = 1,14 \int_{T=20+273,15}^{T=273,15} \frac{dT}{T} = 1,14 \ln \frac{294,05}{373,15} = -0,271 \frac{\text{cal}}{\text{K}}$$

$$\Delta S_{\text{tot}} = \Delta S_1 + \Delta S_2 = 0,306 - 0,271 = 0,034 \frac{\text{cal}}{\text{K}} > 0$$

PROCESSO SPONTANEO

Un gas si espande invariabilmente adiabaticamente
 senza compiere lavoro. La compressione è spontanea
 e irreversibile. Quel'è la vana idea di entropia?
 Se si scrive il primo principio

$$\Delta U = Q - L \quad \Delta U = 0 \text{ in quanto } Q=0 \text{ (ADIABATICA)} \\ L=0 \text{ (NON c'è lavoro)}$$

Non posso fare nulla!

Dico ipotizzare una trasformazione reversibile
 che abbia gli stessi estremi di quella irreversibile.
 L'espansione di un gas in condizioni adiabatiche
 senza produrre lavoro è caratteristica dell'ave-

$$V = \text{cost} \quad \text{infatti} \quad \Delta U = 0 \quad V_i = V_f = K$$

Un gas perfetto possiede solo energia cinetica
 e non potenziale (in quanto non ci sono interazioni
 tra le particelle), ma l'energia cinetica di un
 gas perfetto è uguali $\frac{3}{2} kT$ quindi anche le
 sue energie interne U . Quindi $U = U(T)$.

Se $V = \text{cost}$ anche $T = \text{cost}$. Quindi posso considerare
 lo stato iniziale e finale. Ho un gas a $T_1 P_1$ e V_1
 se si espanderà avverrà ed avere un V_2 e P_2
 ma la temperatura sarà sempre T_1 .

(3)

Esempio $T_1 = 25^\circ\text{C}$ $P_1 = 2 \text{ atm}$ $V_1 = 10 \text{ l}$

se si espande andando per esempio ad occupare tutto un volume che già viene meno di disponibile da consumismo, per esempio $V_2 = 20 \text{ l}$ possiamo calcolare le P_2 . Subito si trova che una ipotesi per cui vale la legge di Boyle:

$$P_1 V_1 = P_2 V_2 \quad P_2 = \frac{10 \cdot 2}{20} = 1 \text{ atm.}$$

Aderro quindi gli estremi.

Ipotizziamo una espansione isotermica nel quale il gas produce un lavoro reversibile di tipo PdV .

$$dL = PdV = \frac{RT}{V} dV \quad (\text{perché isotermia})$$

$$L = RT \ln \frac{V_2}{V_1} \quad \text{lavoro per mole di gas}$$

Anche in questo caso però so che $\Delta V = 0$ perché isotermia. Ma $\Delta U = Q - L$ quindi $Q = L$

$Q = RT \ln \frac{V_2}{V_1}$ il gas per espandersi isotermicamente in modo reversibile deve necessariamente scambiare una quantità di calore reversibile con l'ambiente.

$$Q_{REV} = L_{REV} = RT \ln \frac{V_2}{V_1} = 9,88 \cdot 298,15 \ln \frac{20}{10} \stackrel{(4)}{\approx} 403 \text{ cal}$$

$$\Delta S_{sys} = \frac{Q_{REV}}{T} = R \ln \frac{V_2}{V_1} = 1,37 \frac{\text{cal}}{\text{K}}$$

Questo colpo glielo fuisse l'ambiente alla $T = 25^\circ\text{C}$

Quindi anche l'ambiente subisce una variazione di entropia $\frac{Q_{REV}}{T} \Rightarrow -\frac{Q_{REV}}{T}$ in quanto il colpo esce.

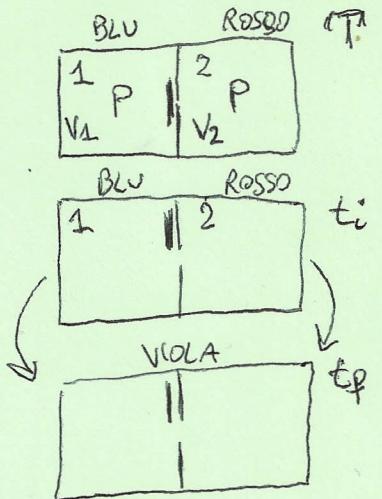
$\Delta S_{AMB} = -1,37 \frac{\text{cal}}{\text{K}}$. Se variazione totale vale 0
impelli la trasformazione è reversibile!

In condizioni di irreversibilità però il gas non scambia calore per cui l'ambiente non subisce alcunché mentre il gas il gas subisce una variazione di S in quanto la trasformazione ha gli stessi estremi della trasformazione reversibile quindi $\Delta S_{gas} = 1,37 \frac{\text{cal}}{\text{K}}$. $\Delta S_{tot} = \Delta S_{gas} + \Delta S_{AMB} =$

$$1,37 + 0 = 1,37 \frac{\text{cal}}{\text{K}} > 0 \text{ - S'entropia è presente!}$$

GAS SI ESPANDE LIBERAMENTE : PROCESSO SPONTANEO

MESCOLAMENTO DI DUE GAS.



Le p è costante V_1 volume 1

Le T è costante V_2 volume 2

APRÒ LA SARACINESCA

t_i = tempo iniziale

IL GAS SI MESCOLA

t_f = tempo finale

$$V_f = V_1 + V_2$$

$$\Delta S_1 = R \ln \frac{V_f}{V_{i1}}$$

$$\Delta S_2 = R \ln \frac{V_f}{V_{i2}}$$

$$\Delta S_1 = R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_1}$$

$$\Delta S_2 = R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_2}$$

Per AVOGADRO

$$PV_1 = M_1 RT$$

$$PV_2 = M_2 RT$$

$$P(V_1 + V_2) = (M_1 + M_2) RT$$



$$\Delta S_1 = R \ln \frac{M_1 + M_2}{M_1} \text{ per mole}$$

$$\frac{V_1 + V_2}{V_1} = \frac{M_1 + M_2}{M_1}$$

$$\Delta S_2 = R \ln \frac{M_1 + M_2}{M_2} \text{ per mole}$$

$$\frac{V_1 + V_2}{V_2} = \frac{M_1 + M_2}{M_2}$$

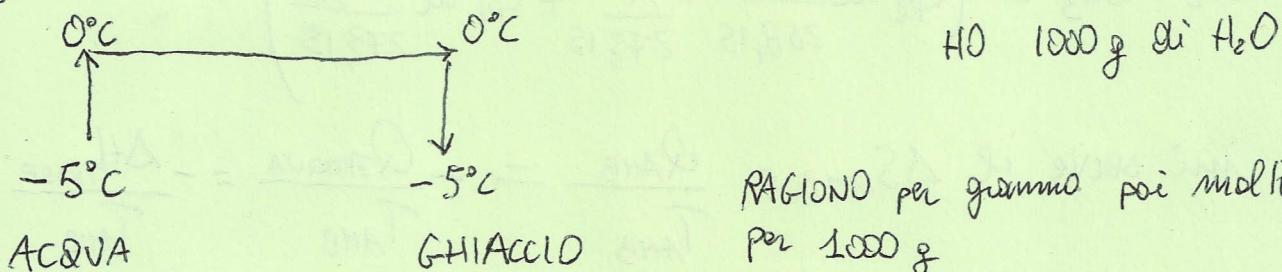
$$\Delta S_{\text{tot}} = M_1 \Delta S_1 + M_2 \Delta S_2 = R \left[M_1 \ln \frac{(M_1 + M_2)}{M_1} + M_2 \ln \frac{(M_1 + M_2)}{M_2} \right]$$

$$-T \Delta S_{\text{tot}} = \Delta G = RT \left[M_1 \ln \frac{M_1}{M_1 + M_2} + M_2 \ln \frac{M_2}{M_1 + M_2} \right]$$

$$M_2 \frac{M_1}{M_1 + M_2} = \chi_1 \quad ; \quad \frac{M_2}{M_1 + M_2} = \chi_2$$

$$\Delta G = RT [\chi_1 \ln \chi_1 + \chi_2 \ln \chi_2] < 0 \text{ spontaneo}$$

Acqua si trova sotto raffreddata $2 - 5^\circ\text{C}$ ($P = 1 \text{ atm}$) e spontaneamente congelega. Devo ipotizzare una trasformazione quasi-statica:



RAGIONO per grammo poi moltiplico per 1000 g

RISCALDO L'ACQUA DA -5°C A 0°C (Temperatura a cui l'acqua congelega a $P = 1 \text{ atm}$ in equilibrio) poi congelega a 0°C arrivando a ghiaccio; poi raffreddo il ghiaccio a -5°C .

$$C_p \Delta T = Q_p = \text{calore sensibile} \quad (\text{cambia } \text{la } T)$$

$$\lambda = Q_p = \text{calore latente} \quad (\text{cambia } \text{la } \text{fase} \text{ e } T = \text{cost})$$

$$C_{p(e)}(\text{H}_2\text{O})[0 - (-5)] + \lambda + C_{p(s)}(\text{H}_2\text{O})[-5 - 0] \quad \lambda < 0$$

$Q_{\text{RISC.}}$

CONGELO

$Q_{\text{RAFFR.}}$

$Q_{\text{RISC.}} > 0$

$Q_{\text{RAFFR.}} < 0$

$$C_{p(e)}(\text{H}_2\text{O}) \cdot 5 - \lambda - C_{p(s)}(\text{H}_2\text{O}) \cdot 5 = 5(C_{p(e)} - C_{p(s)}) - \lambda = Q_p = \Delta H_{\text{TRASF.}}$$

$$\Delta S_1 = \int_{T_1}^{T_2} \frac{dQ}{T} = \int_{T_1}^{T_2} C_p \frac{dT}{T} = C_{p(e)}(\text{H}_2\text{O}) \int_{273,15}^{273,15} \frac{dT}{T} \quad \begin{array}{l} \text{VARIAZIONE DI ENTROPIA CHE} \\ \text{SUBISCE L'ACQUA QUANDO LA RISCALDO} \\ \text{(ENTROPIA AUMENTA)} \end{array}$$

$$\Delta S_2 = -\frac{\lambda}{273,15} \quad \begin{array}{l} \text{VARIAZIONE DI ENTROPIA CHE SUBISCE L'ACQUA QUANDO LA} \\ \text{CONGELO A } T = \text{cost} = 273,15 \text{ K (ENTROPIA DIMINUISCE)} \end{array}$$

$$\Delta S_3 = \int_{T_1}^{T_2} \frac{dQ}{T} = \int_{T_1}^{T_2} C_p \frac{dT}{T} = C_{p(s)}(\text{H}_2\text{O}) \int_{273,15}^{268,15} \frac{dT}{T} \quad \begin{array}{l} \text{VARIAZIONE DI ENTROPIA CHE SUBISCE} \\ \text{IL GHIACCIO QUANDO LO RAFFREDDO} \\ \text{(ENTROPIA DIMINUISCE)} \end{array}$$

$$\Delta S_1 = C_{p(e)} \ln \frac{273,15}{268,15} ; \quad \Delta S_2 = -\frac{\lambda}{273,15} ; \quad \Delta S_3 = C_{p(s)} \cdot \ln \frac{268,15}{273,15}$$

la variazione totale per grammo dell'acqua è

$$\Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 = \left(C_p e \ln \frac{273,15}{268,15} - \frac{\lambda}{273,15} + C_p s \ln \frac{268,15}{273,15} \right)$$

adesso mi serve il $\Delta S_{AMB} = \frac{Q_{AMB}}{T_{AMB}} = - \frac{Q_{ACQUA}}{T_{AMB}} = - \frac{\Delta H_{TRASF}}{T_{AMB}}$

$$\Delta S_{AMB} = - \frac{(5C_p - 5C_s - \lambda)}{268,15}$$

$$\Delta S_{TOT} = \Delta S_{H_2O} + \Delta S_{AMB} = \left(C_p e \ln \frac{273,15}{268,15} - \frac{\lambda}{273,15} + C_p s \ln \frac{268,15}{273,15} \right) - \frac{5C_p - 5C_s - \lambda}{268,15}$$

moltiplicando per 268,15

$$268,15 \Delta S_{TOT} = \left(268,15 C_p e \ln \frac{273,15}{268,15} - \frac{268,15}{273,15} \lambda + 268,15 C_p s \ln \frac{268,15}{273,15} \right) - (5C_p - 5C_s - \lambda)$$

$$C_p e = 1 \frac{\text{cal}}{\text{g K}} \quad C_p s = 0,5 \frac{\text{cal}}{\text{g K}} \quad \lambda = 80 \frac{\text{cal}}{\text{g}}$$

$$268,15 \Delta S_{TOT} = (4,954 C_p e - 0,38 \lambda - 4,354 C_p s) - (5C_p - 5C_s - \lambda)$$

RACCOGLIENDO

$$268,15 \Delta S_{TOT} = (4,954 - 5) C_p e + (1 - 0,38) \lambda + (5 - 4,354) C_p s$$

$$-0,046 \cdot 1 + 0,02 \lambda + 0,046 \cdot 0,5 = 1,577 \frac{\text{cal}}{\text{g}}$$

$$268,15 \Delta S_{TOT} = 1,577 \Rightarrow \Delta S_{TOT} = \frac{1,577}{268,15} \cdot 1000 \text{ g} = 5,88 \frac{\text{cal}}{\text{K}} > 0$$

processo spontaneo!