

SPONTANEITÀ

Spontanea → Reazione che ha TENDENZA naturale
a svolgersi, potrebbe anche non avvenire
Non spontanea → Reazione che puo' essere realizzata solo
compiendo lavoro

SECONDA LEGGE: ENTRERPIA

Energia e materia tendono al disordine, misurabile
tramite l'ENTROPIA (funzione di stato)
→ aumenta nel corso di qualsiasi trasformazione spontanea

$$\Delta S = \frac{Q_{\text{rev}}}{T} \rightarrow \text{l'energia deve trasferirsi}$$

reversibilmente

↓
Tamb e Trinta devono
essere \approx e COSTANTI

l'energia in
entrata muore più evidentemente
se il sistema è a T più bassa

DIPENDENZA DA V e P

- Processi che disperdono le molecole delle sostanze in un volume maggiore, aumentando il disordine posizionale (correlato alla posizione delle molecole)

$$\Delta S = mR \ln \frac{V_2}{V_1} \quad \begin{matrix} \text{a } T \text{ costante} \\ \text{gas ideale} \end{matrix}$$

- Compressione o espansione, P che varia

$$\Delta S = mR \ln \frac{P_1}{P_2} \quad \begin{matrix} \text{dalla} \\ \text{legge di Boyle} \end{matrix} \quad \begin{matrix} \text{a } T \text{ costante} \\ \text{gas ideale} \end{matrix}$$
$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{P_1}{P_2}$$

DIPENDENZA DA T

l'aumento di Temperatura avete il disordine termico ovvero l'agitazione molecolare

$$\Delta S = C \ln \frac{T_2}{T_1}$$

capacità termica del sistema

(C_V se a V costante,
 C_P se a P costante)

STATO FISICO

FATTORI DA CONSIDERARE:

- A T di transizione la T della sostanza non avete anche se somministro calore
 - alle T di transizione il calore si trasferisce reversibilmente (posso congelare e fondere la stessa sostanza)
 - Posto P costante, il calore fornito è uguale alla variazione di entropia di tale sostanza
-
- Entropia di vaporizzazione
Posto $q_{\text{vap}} = \Delta H_{\text{vap}}$

$$\Delta S_{\text{vap}} = \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{T_b}$$

Osservazione (REGOLE DI TROUTON)

molti liquidi hanno simile disordine posizionale e hanno ΔS regolari ai punti di ebollizione ($\approx 85 \text{ J/K}$) le eccezioni, come l'acqua, sono tali per avere più o meno maggiore dato dalle interazioni intermolecolari significativa (entropia di vap maggiore)

- Entropia di fusione

$$\Delta S_{\text{fus}} = \frac{\Delta H_{\text{fus}}}{T_f}$$

fusione di stato \Rightarrow somma di varie fasi permettono di calcolare le variazioni

FORMULA DI BOLTZMANN: ENTROPIA STATISTICA

Permette di calcolare un Entropia assoluto e non solo le variazioni del suo valore

$$S = K \ln \Omega$$

numero dei microstati:

numero delle possibili disposizioni di una molecola rispetto alle altre

dipende \Leftarrow
dalle polarità

di una molecola ad

esempio \Rightarrow più c'è polarità più si disporrà

in un determinato modo, diminuendo i possibili microstati.

ENTROPIA STATISTICA = ENTROPIA TERMODINAMICA

$$S = K \ln \Omega$$

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

Analisi statistiche del comportamento molecolare

Considerazioni sul comportamento macroscopico

- Portano allo stesso risultato
- Sono entrobi proprietà esterne
(se raddoppiano le molecole, $S = 2K \ln \Omega$)
- Aumentano entrobi per trasformazioni spontanee
- Aumentano con T
(Si rendono accessibili più microstati)

TERZA LEGGE: T ASSOLUTA

a $T=0$ si puo' immaginare uno stato della materia ordinato, privo di disordine posizionale e privo di disordine termico (ossia di agitazione termica):

l'Entropia di tutti i cristalli perfetti $\xrightarrow[T \rightarrow 0]{}$

Si puo' partire da S a $T=0$ per ricordarsi all'entropia desiderata alla T desiderata

$$S(T) = S(0) + \Delta S(\text{riscaldamento da } 0 \text{ a } T)$$

$$\downarrow \\ := 0$$

si tratta di un integrale

$$\int_0^T \frac{C_p dT}{T}$$

bisogna sommare a questa formula l'insieme dei contributi degl. eventuali passaggi di stato

$$\text{es} \quad S_{T_i}^\circ = S_{(0)}^\circ + \int_0^{T_{\text{fus}}} \frac{C_p(\text{idido}) dT}{T} + \boxed{\frac{\Delta H_{\text{fus}}}{T_{\text{fus}}} + \int_{T_{\text{fus}}}^{T_i} \frac{C_p(\text{liq}) dT}{T}}$$

ENTROPIA MOLARE STANDARD

\Rightarrow Panette di coppe perché alcune sostanze sono molecolarmente più ordinate di altre alle stesse condizioni:

Piombo > diamante

↑
Si agita più
facilmente dato
la sua massa
maggiore

L'aggregazione più forte
e stabili

i livelli energetici sono tanto
più riconosciuti quanto è
grande la massa delle molecole

ENTROPIA STANDARD DI REAZIONE

$$\Delta S^\circ = \sum m_i S_m^\circ (\text{prodotti}) - \sum n_i S_n^\circ (\text{reagenti})$$

$$\rightarrow \int \frac{dq_{\text{rev}}}{T}$$

moto ad esempio:

- $\Delta S^\circ > 0$ se aumentano le molte di gas
- $\Delta S^\circ < 0$ se diminuiscono le molte di gas
- $\Delta S^\circ > 0$ se aumentano il numero di molecole piccole
- $\Delta S^\circ > 0$ se metto in soluzione una sostanza

RELAZIONE SISTEMA AMBIENTE

la seconda legge si riferisce a sistemi isolati:
dobbiamo considerare le variazioni di entropia totali
nell'universo (sempre non spiegheremo molte reazioni
spontanee, ad esempio, la formazione di ghiaccio a $T < 0$)

$$\Delta S_{\text{tot}} = \Delta S_{\text{sist}} + \Delta S_{\text{amb}} > 0 \text{ per ogni reazione spontanea}$$

Può infatti
essere negativa,
Purche' ΔS_{amb} aumenti
e renda $\Delta S_{\text{tot}} > 0$

nel sistema:

Processo esotermico \rightarrow libera calore nell'ambiente

ΔS_{amb} aumenta, ΔS_{sist} diminuisce

Processo endotermico \rightarrow assorbe calore dall'ambiente

ΔS_{amb} diminuisce, ΔS_{sist} aumenta

Osservazione

- la T dell'ambiente rimane costante (poiché molto più grande del sistema) indipendentemente dalle quantità di calore trasferite o prelevate
 $\Rightarrow \Delta S_{\text{amb}} = \frac{q_{\text{amb, rev}}}{T}$
- Il calore che lascia il sistema e entra nell'ambiente
 $q_{\text{amb}} = -q_{\text{sist}}$
- Per un sistema a P costante $q_{\text{amb}} = -\Delta H_{\text{sist}}$
- Poiché trasferimenti irreversibili poniamo ormai che sia reversibile $\Rightarrow q_{\text{amb, rev}} = -\Delta H_{\text{sist}}$

$$\boxed{\Delta S_{\text{ambf}} = -\frac{\Delta H_{\text{sist}}}{T}}$$

ovvero:
$$\boxed{\Delta S_{\text{tot}} = \Delta S_{\text{sist}} - \frac{\Delta H_{\text{sist}}}{T}}$$

se $\Delta S_{\text{tot}} > 0$ processo spontaneo

se $\Delta S_{\text{tot}} < 0$ processo impossibile

se $\Delta S_{\text{tot}} = 0$ non ha tendenza in nessuna direzione
 \Rightarrow IN EQUILIBRIO

disegnuglianza di Clausius

$$\boxed{\Delta S \geq \frac{q}{T}}$$

l'uguale si ha per processi reversibili, $>$ per i processi irreversibili

\Rightarrow se $q=0$, sistema isolato,
si reude de l'entropia non può diminuire in sistemi isolati

