

Ripasso

$$\Delta U = Q - L + \delta \phi_{N_i}$$

$$dU = \delta Q - \delta L + \delta \phi_{N_i}$$

\hookrightarrow per dT \hookrightarrow per dP \hookrightarrow per $d\mu_i$

Potenziale chimico

$$E_T = E_p + E_c + U$$

siccome

$$\delta L = P dV$$

$$\delta \phi_{N_i} = \mu_i dN_i$$

$$J$$

\hookrightarrow L_{ic}
 \hookrightarrow lavoro iso zero

si può scrivere

$$\delta Q = T dS$$

\hookrightarrow sperimentalmente
generalizzato

$$dS = \frac{1}{T} \delta Q$$

\hookrightarrow Fattore integrante

\hookrightarrow Entropia-funzione di
stato estensiva

Abbiamo trovato che
per sistemi semplificati e semplici che
compie trasformazione quasi-statica e adiabatica

$$S(V, T) = \text{costante} \Rightarrow dS = 0$$

Diagramma Energia Interna - Entropia

$$A_1 = \left\{ M_1, M_2, \dots, M_i, \underbrace{V, P_1, P_2, \dots, P_n}_{\substack{\downarrow \\ \text{parametro} \\ \text{delle Forze Esterne}}} \right\}$$

Proprietà indipendenti

$$f(P_1, P_2, \dots, P_n) = 0$$

se sappiamo tutte le proprietà indipendenti e una funzione di stato

In generale la funzione non è nota, quindi useremo

$$PV = nRT \text{ come base}$$

$A_2 \rightarrow$ se almeno un parametro di A_1 cambia arriva ad un nuovo equilibrio A_2

\nearrow
stato

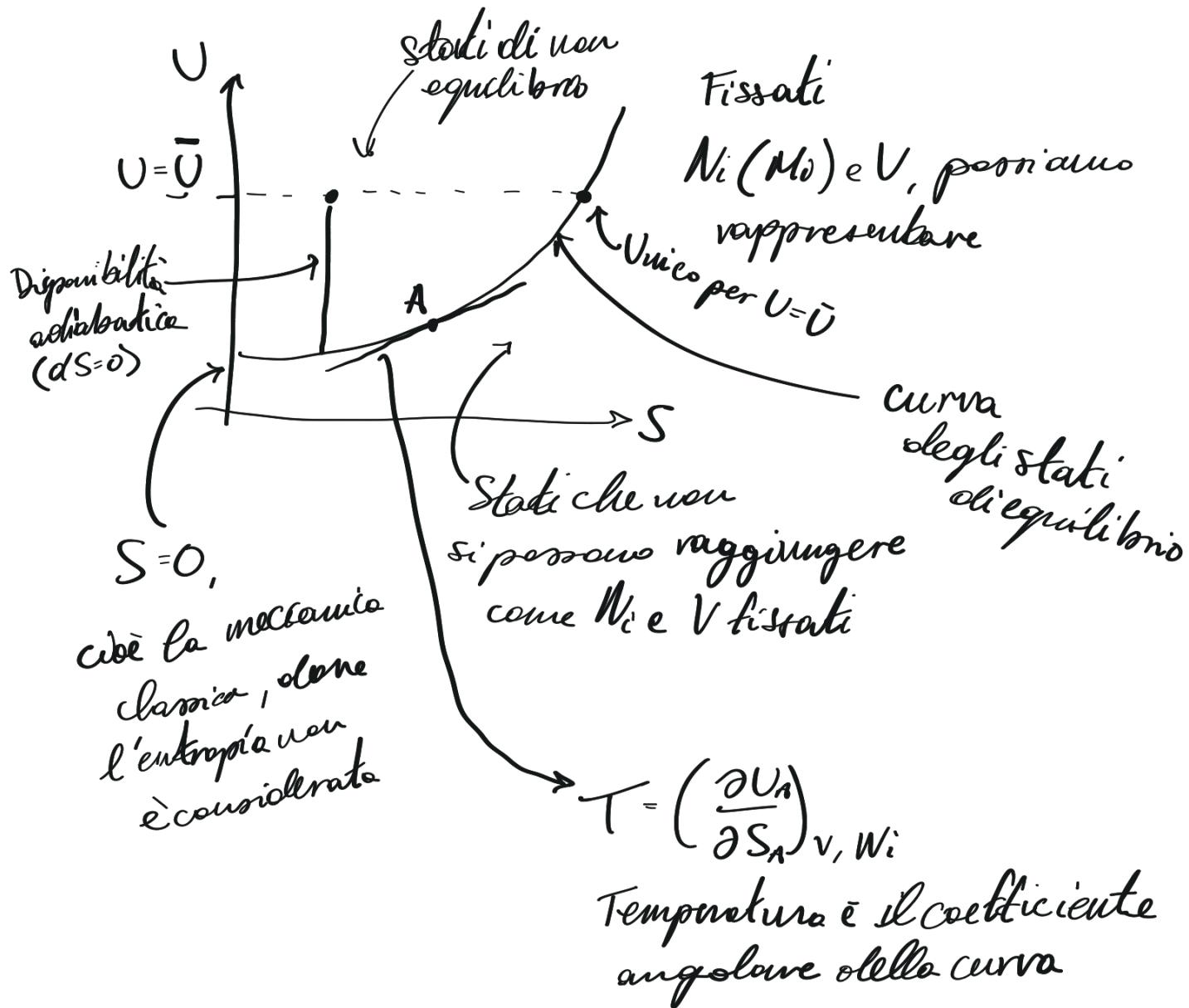
Scambiando energia si arriva ad un nuovo stato di equilibrio A_n

È possibile rappresentare gli stati su un diagramma energia - entropia

E_T, S \rightarrow se vogliamo rappresentare un sistema
 \uparrow bisognerebbero un asse per ogni proprietà.
(U,S)

Se si fissa un contenitore chiuso e rigido,
cioè se si fissa N_i ($\text{e} N_i$) e V

Guarda slide per ipercubo



Secondo Principi

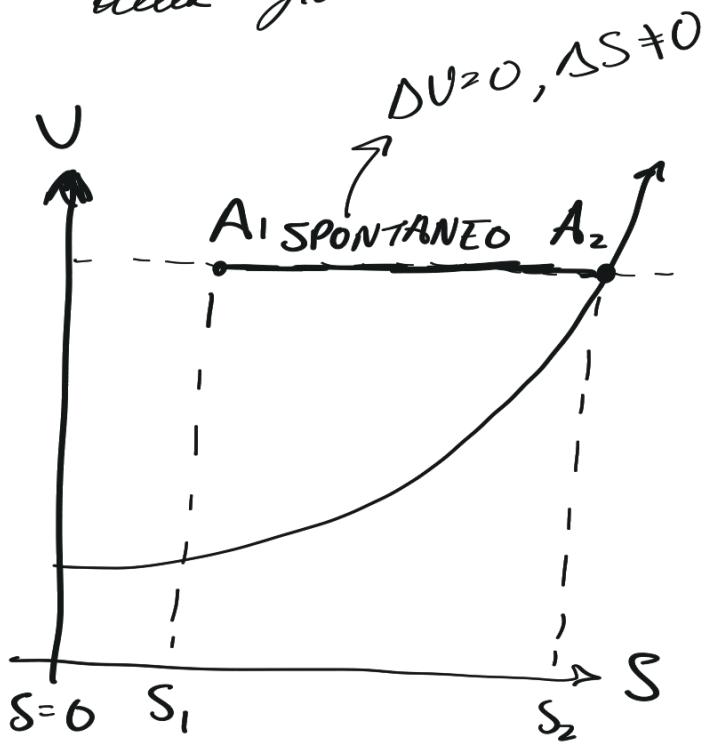
Fra i tutti gli stati ben definiti, se fissato anche il valore della energia interna, esiste solo un solo stato di equilibrio

Negli stati di non equilibrio solo una parte:

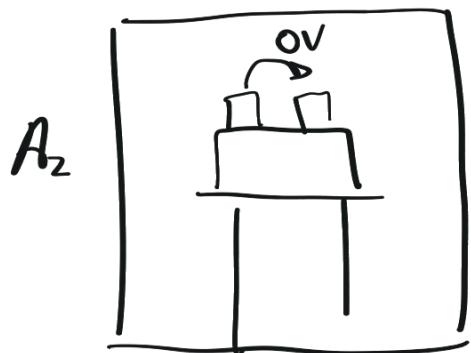
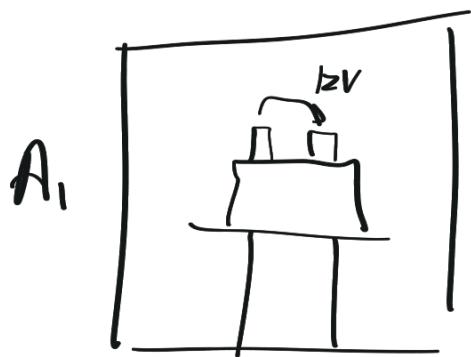
GUARDA SWI DT per disponibili adiabatico

È sempre possibile mediante un processo meccanico raggiungere uno stato di equilibrio.

Entropia: rappresentativa della parte inutile delle energie

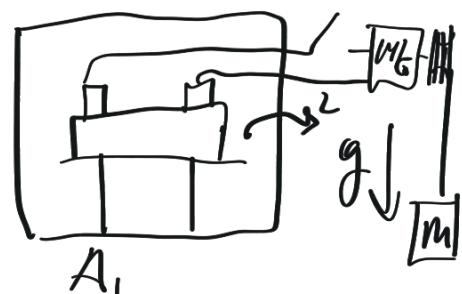
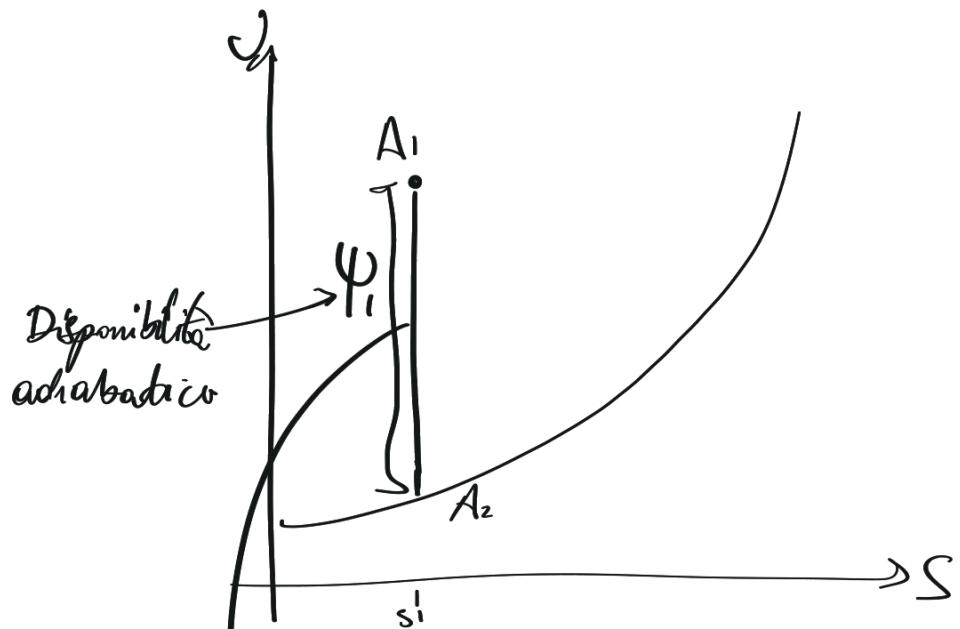


Fissati
 $N_i(M_i), V$



$$\Delta U = Q - L = 0$$

Q and L are crossed out with a red line.



$$\Delta U_{12} = -L_{12} = \Delta E_{pm}$$

Processo meccanico

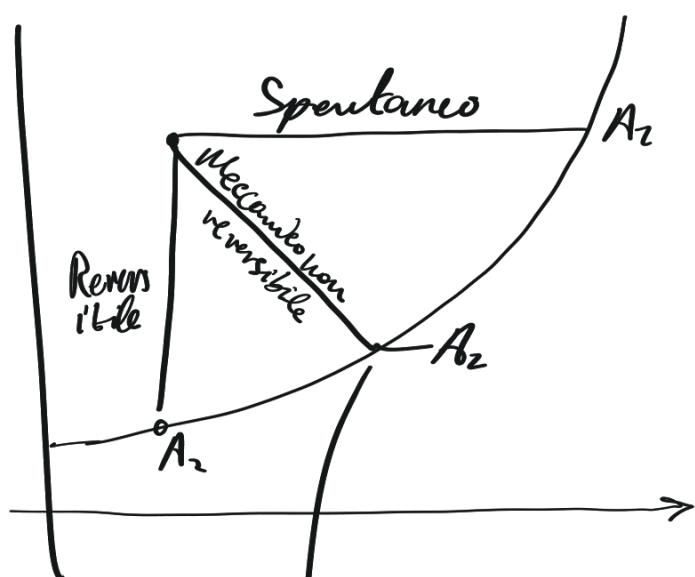
Non si può andare sotto perché non
otteniamo i costituenti, se si andasse
sotto si cambierebbero le energie interne delle
energie chimiche e nucleari.

Disponibilità all'isabatica \rightarrow la massima
quantità di energia che il sistema può
trasferire mediante un processo adiabatico.

Disponibilità adiabatico nella se a equilibrio

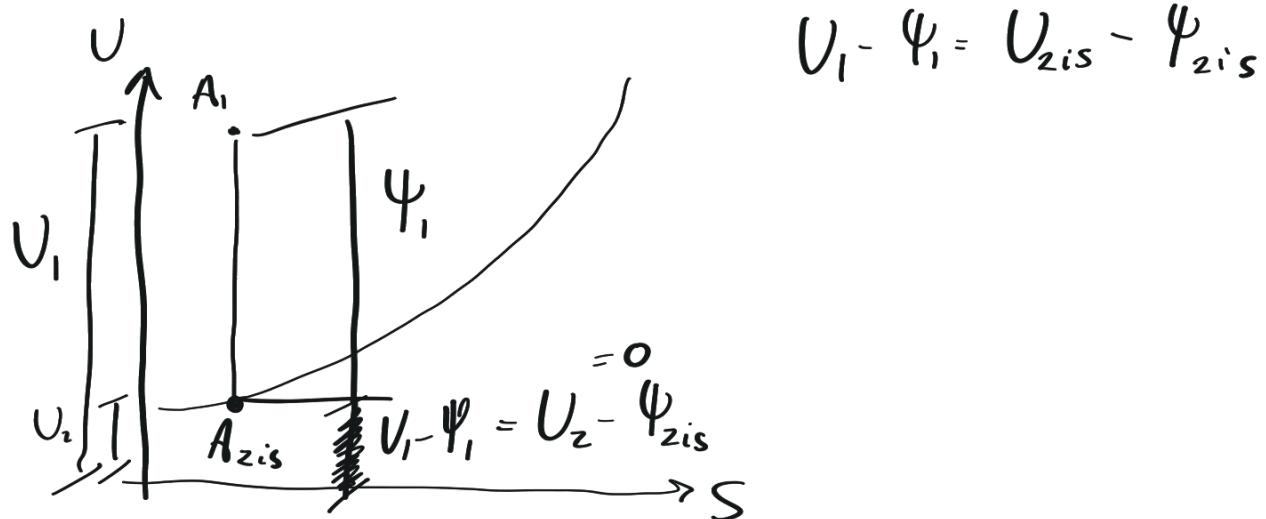
È possibile determinare la reversibilità di
un sistema.

Se trasferimento non è ideale



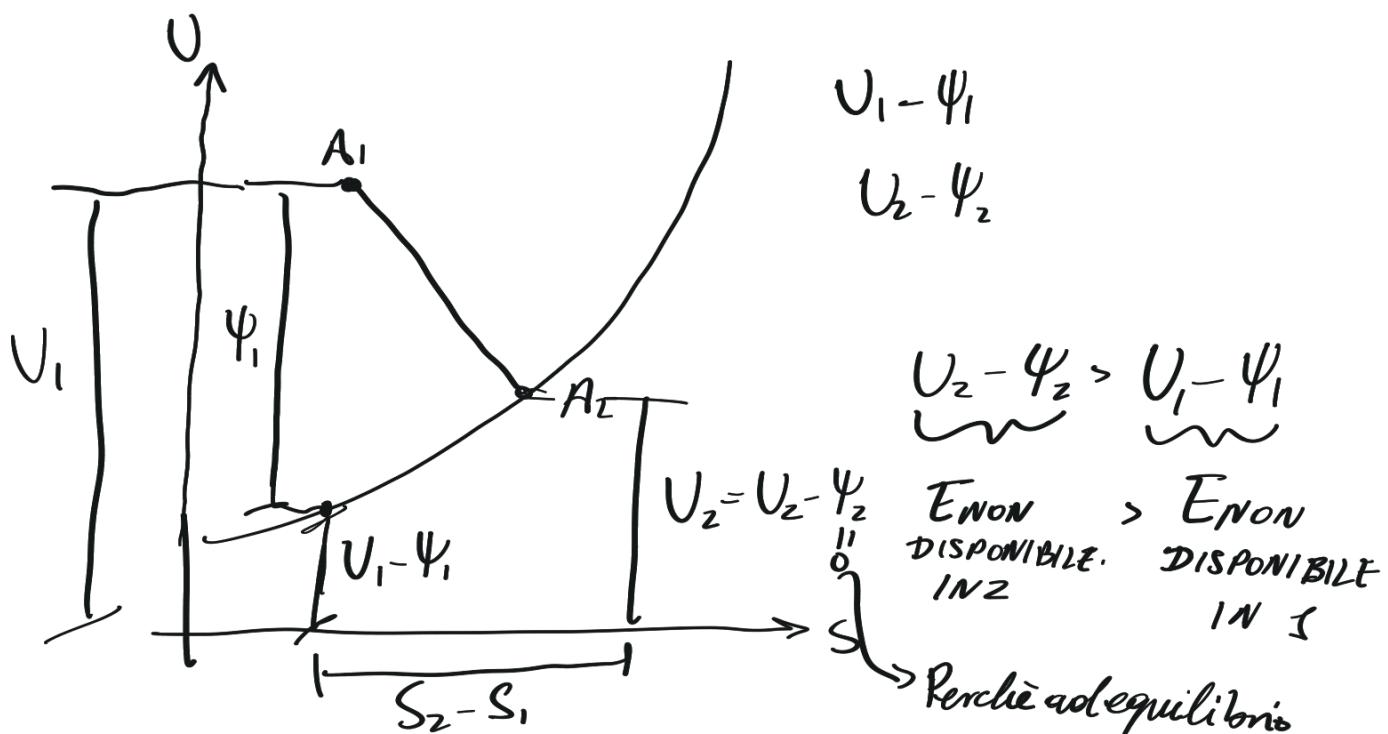
→ Meno energia trasferita,
invece la variazione in entropia
rappresenta la energia utilile.

Per $dS > 0$, si può andare solo a destra



Processo Reversibile la energia massima usabile rimane uguale

Se il processo non è reversibile



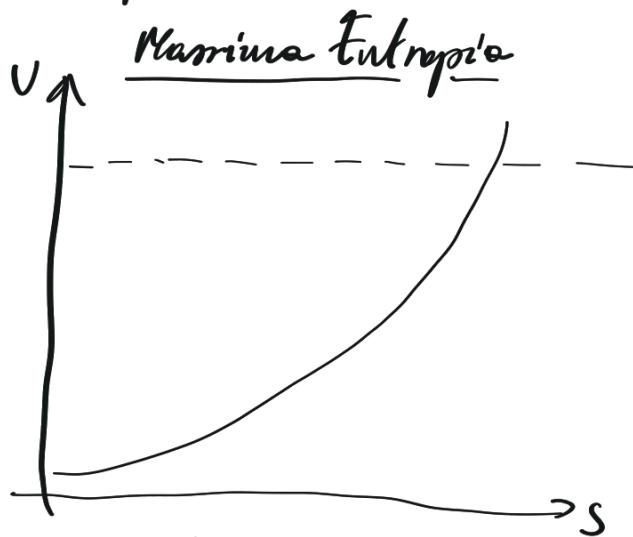
In un processo meccanico la quota di energia non disponibile aumenta in proporzione all'entropia.

$$E_{ND_2} - E_{ND_1} \propto S_2 - S_1$$

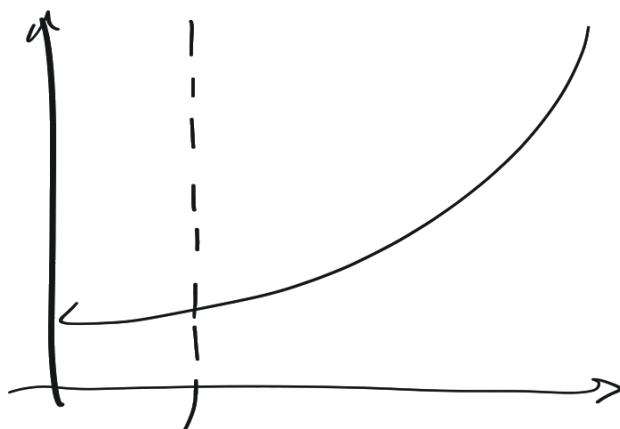
Il processo è meno reversibile per aumento
in S

L'energia non disponibile aumenta in processo
meccanici, non ideali.

Principi della Massima Entropia e della energia minima



Tra gli stati con la stessa energia,
lo stato in equilibrio è lo stato con la
massima entropia



Tra gli stati con
la stessa S , lo stato
con minima energia
è lo stato con
minima energia

Princípio di Stato

↳ Tra gli stati con gli stessi valori di energia,
quantità

GUARDA SLIDE

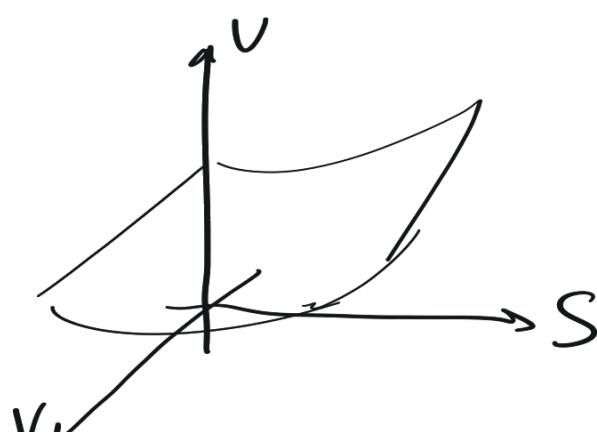
Esiste solo uno stato di equilibrio
Diagramma E-S, se V e N_i fissati

$S = S(V, V, N_i)$ relazione fondamentale
in forma entropica

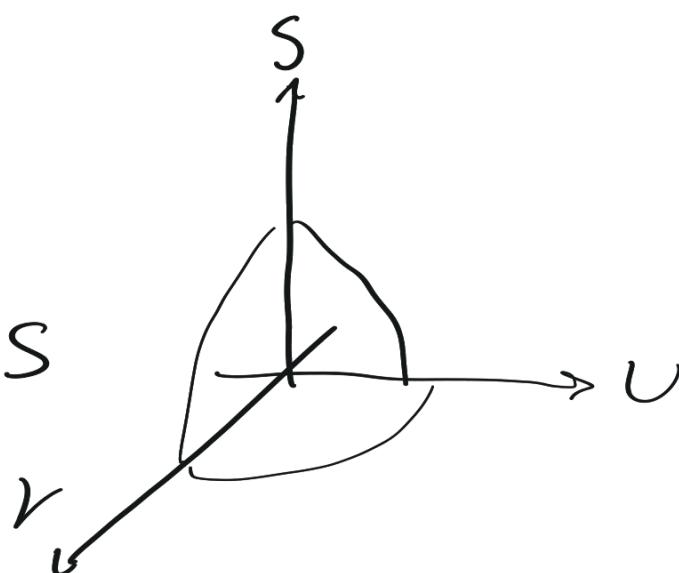
$V = V(S, V, N_i)$ relazione fondamentale in
forma energetica

Sistema Chiuso e non reagente $\Rightarrow N_i$ fissati
CONTORNO MOBILE $\Rightarrow V$ variabile

$$V = V(S, V)$$

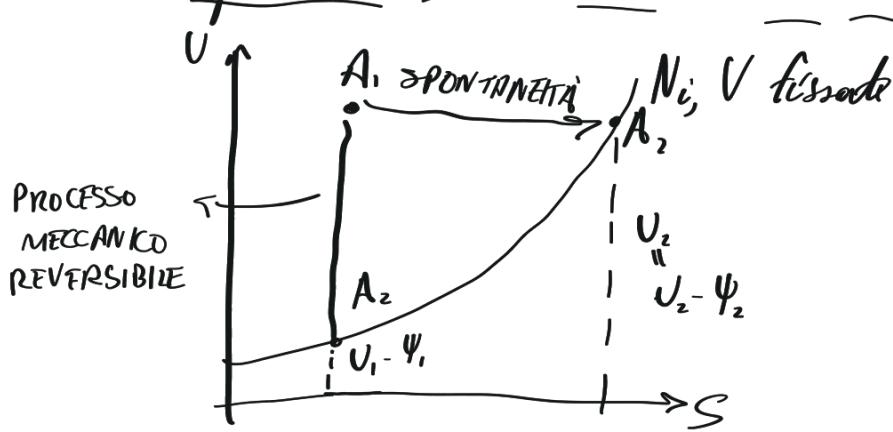


$$S = S(V, V)$$



Per trasformazioni quasi statiche se si fa le
equazioni si può prevedere usando la superficie.

1^a parola



$$E_2 - \Psi_2 \geq E_1 - \Psi_1$$

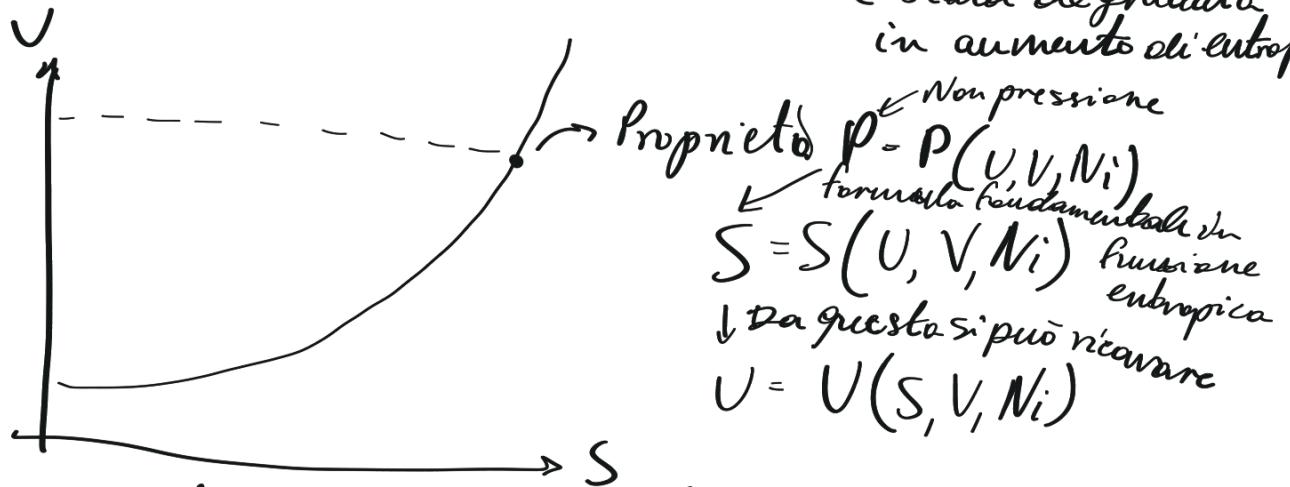
- PROCESSO SPONTANEO

$$(U_2 - \Psi_2) - (U_1 - \Psi_1)$$

$$\tilde{U}_2 = U_1$$

$$= U_i - U_i + \Psi_i = \Psi_i$$

Tutta la dissipabilità
è stata degradata
in aumento di entropia



Per trasformazioni quasi-statiche si seguono le superfici
quindi se $U = U(S, V, N_i)$ la differenziazio-

intorno alle state di equilibrio

se può differenziare e ...

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V, N_i} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S, N_i} dV + \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial U}{\partial N_i}\right)_{S, V} dN_i$$

$$dV = T dS - P dV + \sum_{i=1}^n \mu_i dN_i$$

$$dV = \delta Q - \delta L + \sum_i \delta \phi_{V_i}$$

Relazione
di Gibbs
in forma
energetica

$$S = S(V, V, N_i) \text{ la differenziazio-}$$

si valuta come cambia l'entropia con cambi
infinitesimi lungo la superficie
delle variabili

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{V, N_i} dV + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{V, N_i} + \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial S}{\partial N_i}\right)_{V, V} dN_i$$

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{P}{T} dV - \sum_{i=1}^n \frac{\mu_i}{T} dN_i$$

non vera misura di energia non disponibile per conversione in lavoro

Caratteristiche della Entropia

Non grandezza misurabile

Grandezza estensiva

Misura di energia non disponibile alla conversione in lavoro

$$\Delta U = U_2 - U_1 = 0$$

$$\Delta U = \int_1^2 dU = U_2 - U_1 = 0 \quad \begin{matrix} \text{Processo Spontaneo, per trasformazioni q. statiche} \\ \text{bilancio energetico} \end{matrix}$$

semplificato e solito

$$\Delta E_{disp} = \int_1^2 dE_{disp} \leq 0 \rightarrow \Delta S = \int_1^2 dS = S_2 - S_1 \geq 0$$

\hookrightarrow Bilancio entropico

$$\boxed{\Delta S_{12} = S_2 - S_1 = S_{IRE} \geq 0}$$

$S_{IRE} = 0 \rightarrow$ se può avvenire solo in uno-equilibrio

Interpretazione Microscopica

$$S = k \log(X_i)$$

\hookrightarrow Costante di Boltzmann $k = 1,3806 \times 10^{-23} \text{ J/K}$

X_i numero di possibili microstati del

Sistema termodinamico

guardando microscopicamente, sono tutti gli stati in cui il sistema può esser, più avanzato, aumenta il disordine e cioè più microstati

$$A \text{OK} \rightarrow X_i = 1 \quad \log(1) = 0 = 5$$

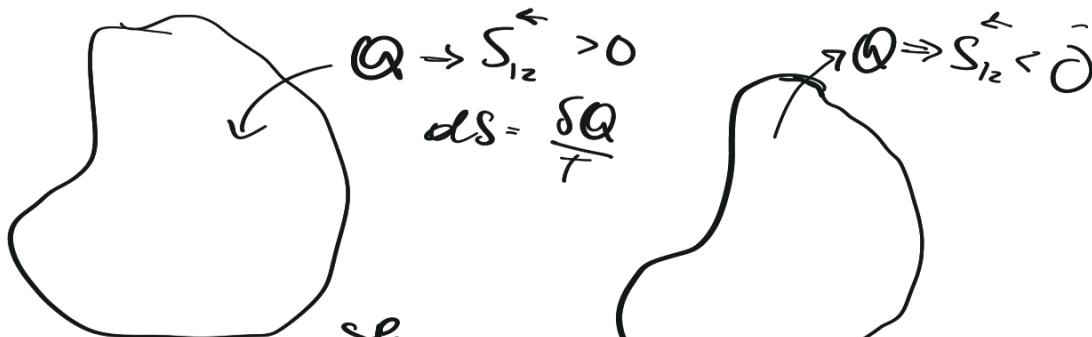
Bilanci per sistema chiuso ma non isolato \rightarrow carri e calore

$$\Delta U = \int_1^2 dU = U_2 - U_1 = Q_{1,2 \text{ in}} - L_{1,2 \text{ out}}$$

\hookrightarrow bilancio energetico

$$\Delta S_{1,2} = \int_1^2 dS = S_2 - S_1 = S_{1,2 \text{ in}} + S_{\text{irr}} \quad \downarrow Q \rightarrow T \quad \hookrightarrow \text{sempre} \geq 0$$

$SQ = TdS$



$$S_{\text{irr}} \geq 0$$

= 0 quando è in mutuo-equilibrio, cioè la trasformazione è reversibile

$S_{1,2}$ è entropia netta scambiata con l'ambiente ed è positiva se ricevuta. S_{irr}

Se sistema isolato $\Delta S > 0$ tranne se

In un processo non reversibile si genera sempre

reversibile allora entropia

$$S_{122} = 0$$

Se sistema non è isolato $\Delta S \geq 0$ dipendendo da ΔS_{12} e S_{122}

Secondo Principio

si riferisce solo ad un sistema isolato