

Se ora sostituiamo nella precedente relazione le seguenti espressioni:

$$T = \tilde{T}(S, V, \vec{n}) = \frac{\partial U}{\partial S} \rightarrow \text{temperatura termodinamica}$$

$$P = \tilde{P}(S, V, \vec{n}) = -\frac{\partial U}{\partial V} \rightarrow \text{pressione termodinamica}$$

$$\mu_i = \tilde{\mu}_i(S, V, \vec{n}) = \frac{\partial U}{\partial n_i} \rightarrow \text{potenziali chimici termodinamici}$$

otteniamo la seguente relazione:

$$dU = TdS - PdV + \sum_{i=1}^n \mu_i dn_i$$

Questa ultima relazione va sotto il nome di **relazione di Gibbs**. Tutte le proprietà definite precedentemente sono valide solo per gli stati di equilibrio stabile. Se uno stato del sistema è completamente caratterizzato da $(U, V, \vec{n})$, ne consegue che le sue proprietà sono indipendenti dalla storia passata del sistema stesso. Si ricordi però che uno stato di equilibrio è soltanto un'astrazione. Abbiamo precedentemente visto che un sistema può essere suddiviso in sottosistemi. Indichiamo con n il numero di moli totale del sistema e con n_i il numero di moli di un singolo sottosistema. Si ha:

$$n = \sum_{i=1}^k n_i$$

Si ricordi che la **mole** rappresenta la quantità di materia contenente $6,022 \cdot 10^{23}$ costituenti elementari (atomi o molecole). Il numero:

$$N_A = 6,022 \cdot 10^{23}$$

prende il nome di **numero di Avogadro**. Dello ciò possiamo definire il concetto di grandezza specifica e grandezza specifica molare. Se dividiamo una determinata grandezza estensiva per la massa m otteniamo una **grandezza specifica massa**. Per esempio:

$$\bar{s} = \frac{S}{m}$$

$$\bar{u} = \frac{U}{m}$$

$$\bar{v} = \frac{V}{m}$$

Se indichiamo con m la massa totale del sistema e con m_i la massa della i -esima porzione, otteniamo che il rapporto fra la massa della singola porzione e la massa totale del sistema prende il nome di **frazione massa**, che indicheremo con x_i . Quindi:

$$x_i = \frac{m_i}{m}$$

Se dividiamo invece una grandezza estensiva per il numero di moli n , otteniamo delle **grandezze specifiche molari**. Per esempio:

(20)

$$\bar{s} = \frac{S}{n} = \text{ENTROPIA MOLARE SPECIFICA}$$

$$\bar{v} = \frac{V}{n} = \text{VOLUME SPECIFICO MOLARE}$$

$$\bar{u} = \frac{U}{n} = \text{ENERGIA INTERNA SPECIFICA MOLARE}$$

Si ricordi inoltre che se indichiamo con m la **massa molare** di una sostanza, vale la seguente relazione:

$$m = \frac{M}{n}$$

Ricombiniamo ora tutte le proprietà definite precedentemente:

$$\tilde{T}\left(\frac{S}{n}, \frac{V}{n}, \frac{M}{n}\right) = \tilde{T}(S, V, M) = \tilde{T}(\bar{s}, \bar{v}, \bar{m})$$

$$\tilde{P}\left(\frac{S}{n}, \frac{V}{n}, \frac{M}{n}\right) = \tilde{P}(S, V, M) = \tilde{P}(\bar{s}, \bar{v}, \bar{m})$$

$$\tilde{\mu}_i\left(\frac{S}{n}, \frac{V}{n}, \frac{M}{n}\right) = \tilde{\mu}_i(S, V, M) = \tilde{\mu}_i(\bar{s}, \bar{v}, \bar{m})$$

Si dimostra che, usando le grandezze specifiche molari, la temperatura, la pressione e i potenziali chimici sono grandezze intensive cioè grandezze che non dipendono dalla quantità di materia. Chiamiamo **equazioni di stato** quelle equazioni in cui compare almeno una grandezza intensiva. Abbiamo quindi visto che per un sistema, semplice si definisce l'entropia S come una funzione dei parametri estensivi del sistema, e quindi:

$$S = \tilde{S}(U, V, \vec{m}).$$

Si noti che per un sistema composto si ha:

$$S = \sum_{i=1}^n S_i(U_i, V_i, \vec{m}_i).$$

Si noti che nella relazione fondamentale ci sono tutte le informazioni termodinamiche sul sistema. Abbiamo anche detto che S resta costante nei processi reversibili, mentre aumenta nei processi irreversibili. Consideriamo ora il differenziale della RFU:

$$dU = TdS - PdV + \sum_{i=1}^n \mu_i dm_i$$

Valiamo le **tre postulati della termodinamica**. Essa afferma che l'entropia S di un sistema, semplice è una funzione continua e differenziabile ed è monotonamente crescente con l'energia interna U . Formalmente si scrive:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V, \vec{m}} > 0$$

Da noi sappiamo che $T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)$ e quindi:

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)$$

Porremo $\frac{\partial U}{\partial S} = q$ poniamo effettivamente $T = q$. Quindi il quarto postulato della termodinamica (postulato di Nernst) afferma che l'entropia di un sistema semplice si annulla nello stato per il quale la temperatura $T = 0 \text{ K}$ (zero assoluta). Quindi:

$$\lim_{S \rightarrow 0} \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right) = q \iff \lim_{S \rightarrow 0} T = q$$

Questa espressione esprime il terzo principio della termodinamica. Svolgiamo ora lo stesso ragionamento fatto per la RFU, scrivendo il differenziale primo della RFS:

$$S = \tilde{S}(U, V, \vec{m}) \Rightarrow dS = \frac{\partial S}{\partial U} dU + \frac{\partial S}{\partial V} dV + \sum_{i=1}^m \frac{\partial S}{\partial m_i} dm_i$$

Si ricorda che abbiamo usato il teorema del differenziale totale per scrivere il differenziale primo della relazione fondamentale. Siccome:

$$\frac{\partial U}{\partial S} = T \Rightarrow \frac{1}{\frac{\partial U}{\partial S}} = \frac{\partial S}{\partial U} = \frac{1}{T} \quad \text{e perciò} \quad \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_{V, \vec{m}} = \frac{1}{T}$$

Analogamente:

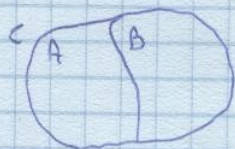
$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{U, \vec{m}} = - \frac{\partial S}{\partial U} \cdot \frac{\partial U}{\partial V} = + \frac{P}{T}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial m_i} \right)_{U, V, \vec{m}} = - \frac{\partial S}{\partial U} \cdot \frac{\partial U}{\partial m_i} = - \frac{\mu_i}{T}$$

Quindi possiamo scrivere il precedente differenziale primo in questa maniera:

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

Consideriamo ora un sistema C partizionato in due sottosistemi A e B .



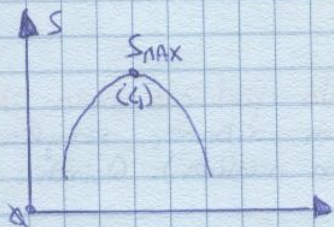
Supponiamo che il sistema A si trovi in uno stato A_1 di mutuo equilibrio, e il sottosistema B si trovi nello stato di mutuo equilibrio B_1 . Ipottizziamo che il sistema C si trovi nello stato di equilibrio stabile C_1 .

Quindi:

$$C_1 \in SES \quad \text{e} \quad (A_1, B_1) \in SRE$$

(22)

Chiaro che siccome Q è uno stato di equilibrio stabile, in S l'entropia assume il suo valore massimo. Quindi in un grafico dell'entropia si avrà:



Essendo S_{MAX} un punto di massimo e chiaramente anche un punto stazionario, si avranno le seguenti condizioni:

$$\begin{cases} dS^C = 0 \\ d^2 S^C < 0 \end{cases}$$

Analizziamo innanzitutto la prima condizione. Essa è una condizione sul punto stazionario, e quindi è una condizione di stazionarietà. Siccome il sistema C è composto dai sottosistemi A e B , e sfruttando l'additività dell'entropia si può scrivere:

$$S^C = S^A + S^B$$

Analogamente si può sfruttare l'additività del volume, dell'energia interna, e del retore dei costituenti e ottenere:

$$\begin{cases} V^A + V^B = V^C \\ U^A + U^B = U^C \\ \vec{m}^A + \vec{m}^B = \vec{m}^C \end{cases}$$

Scriviamo ora il differenziale di tutti questi termini ottenuti, e modifichiamo opportunamente la condizione di stazionarietà:

$$\begin{aligned} dS^C &= dS^A + dS^B \\ dU^C &= dU^A + dU^B \\ dV^C &= dV^A + dV^B \\ d\vec{m}_i^C &= d\vec{m}_i^A + d\vec{m}_i^B \end{aligned}$$

$$\Rightarrow dS^C = \frac{1}{T_A} dU^A + \frac{P_A}{T_A} dV^A - \sum_{i=1}^n \frac{\mu_i^A}{T_A} d\vec{m}_i^A + \frac{1}{T_B} dU^B + \frac{P_B}{T_B} dV^B - \sum_{i=1}^n \frac{\mu_i^B}{T_B} d\vec{m}_i^B = 0$$

Simili a $\vec{m}_i^C$ è il costituente i -esimo del sistema C , cioè è l'elemento i -esimo del retore $\vec{m}_i^C$. Dato ciò, abbiamo detto che inizialmente consideriamo solo sistemi chiusi, cioè sistemi che scambiano soltanto energia con l'ambiente circostante attraverso interazioni di calore e lavoro. Quindi non dobbiamo considerare nella presente espressione i potenziali chimici. Dunque si ottiene la seguente condizione semplificata:

$$dS^C = \frac{1}{T_A} dU^A + \frac{P_A}{T_A} dV^A + \frac{1}{T_B} dU^B + \frac{P_B}{T_B} dV^B$$

Se ora consideriamo sistemi rigidi e impermeabili, abbiamo:

$$dS^C = \frac{1}{T_A} dU^A + \frac{1}{T_B} dU^B$$

Quindi poniamo:

$$\frac{1}{T_A} dU^A + \frac{1}{T_B} dU^B = 0$$

Questo implica che:

$$\frac{1}{T_A} dU_A = - \frac{1}{T_B} dU_B$$

Se $dU_A = -dU_B$, cioè se la variazione di energia interna del sottosistema A è uguale alla variazione di energia interna del sottosistema B cambiata di segno, abbiamo:

$$\frac{1}{T_A} dU_A = \frac{1}{T_B} dU_A \Rightarrow \frac{T_B}{T_A} = 1 \Rightarrow \underline{T_B = T_A}$$

Quindi la condizione di mutuo equilibrio fra i due sottosistemi A e B è:

$$\underline{T_A = T_B}$$

Se i due sottosistemi sono in mutuo equilibrio cioè possiedono medesima temperatura, allora il sistema complessivo C si trova in stato di equilibrio stabile. Per quanto riguarda un serbatoio, la condizione di equilibrio sono:

$$\underline{T_R = \text{costante}}$$

Continuiamo ora a parlare di sistemi rigidi e impermeabili, e consideriamo la seconda delle precedenti condizioni, cioè quella sul punto di massimo. Si ha:

$$\underline{d^2 S^C < 0 \Rightarrow d^2 S^A + d^2 S^B < 0}$$

Supponiamo che uno dei due sistemi come serbatoio Prendiamo per esempio il sistema A come serbatoio. Scriviamo:

$$d^2 S^R = d^2 S^B = \left(\frac{\partial^2 S}{\partial U^2} \right) (dU^R)^2$$

$$\text{Imponi } dS^R = \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)^R dU^R \Rightarrow d^2 S^R = \left(\frac{\partial^2 S}{\partial U^2} \right) (dU^R)^2 = \frac{\partial}{\partial U} \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)^R (dU^R)^2 = \left(\frac{\partial}{\partial U} \frac{1}{T_R} \right) (dU^R)^2$$

Però siccome T_R è costante, la derivata totale o parziale di una costante è zero e quindi:

$$\underline{d^2 S^B = \left(\frac{\partial}{\partial U} \frac{1}{T_R} \right) (dU^R)^2 = 0}$$

Quindi per soddisfare la condizione di massima entropia è necessario che:

$$\underline{d^2 S^A < 0}$$

risulta che:

$$d^2 S^A + d^2 S^B < 0 \Rightarrow d^2 S^A < 0$$

Consideriamo ora solo il serbatoio R. Consideriamo per questo serbatoio la condizione di stazionarietà vista precedentemente. Abbiamo:

(2b)

$$dS^R = \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)^R (dU^R) \Rightarrow \int_{U_0}^{U_R} dS^R = \int_{U_0}^{U_R} \frac{1}{T_R} dU^R$$

$$\Downarrow$$

$$(S - S_0)^R = \frac{(U - U_0)^R}{T_R}$$

Quindi per un serbatoio di calore, vale sempre la precedente relazione che scatta in termini infinitesimali e:

$$\underline{dS^R = \frac{dU^R}{T_R}}$$

Vediamo subito un esempio. Supponiamo di avere un serbatoio R alla temperatura $T_R = 1000 \text{ K}$ e che nel processo 1-2 scambia con l'esterno la quantità di energia $Q^{R \rightarrow} = -500 \text{ kJ}$. Determinare le variazioni di energia $(U_2 - U_1)^R$ e di entropia $(S_2 - S_1)^R$ del serbatoio R. Possiamo scrivere i due bilanci:

$$\begin{cases} (U_2 - U_1)^R = Q^{R \leftarrow} - L^{R \leftarrow} = Q^{R \leftarrow} \\ (S_2 - S_1)^R = S^{R \leftarrow} + S_{in} = S^{R \leftarrow} \end{cases}$$

visto che il serbatoio non interagisce con l'ambiente altrimenti il paross. ☹️

Si noti che il serbatoio subisce solo processi reversibili e quindi $S_{in} = Q$. La quantità di entropia $S^{R \leftarrow}$ scambiata da R è:

$$S^{R \leftarrow} = (S_2 - S_1)^R = \frac{(U_2 - U_1)^R}{T_R}$$

In termini infinitesimali si ha:

$$S^{R \leftarrow} = \int_1^2 \frac{dQ^{R \leftarrow}}{T_R} = \frac{1}{T_R} \int_1^2 dQ^{R \leftarrow} = \frac{Q^{R \leftarrow}}{T_R}$$

Siccome: $(U_2 - U_1)^R = -500 \text{ kJ} \Rightarrow S^{R \leftarrow} = \frac{-500 \text{ kJ}}{1000 \text{ K}} = -0,5 \text{ kJ/K}$

Quindi si nota subito che l'unità di misura dell'entropia è J/K .
Permettiamo ora al sistema originario di variare anche il proprio volume. Si ottiene che:

$$dV_A = -dV_B \Rightarrow dS^C = \left(\frac{1}{T_A} - \frac{1}{T_B} \right) dU_A + \left(\frac{P_A}{T_A} - \frac{P_B}{T_B} \right) dV_A = 0$$

Si noti che variando il volume del sottosistema A varia anche il volume del sottosistema B in maniera però opposta. Se aumenta il volume di A diminuisce quello di B e viceversa. Vediamo cosa accade per i serbatoi:

$\underline{T_A = T_B}$ e $\underline{P_A = P_B}$ (nuova condizione di equilibrio).

$$dS^R = \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)^R (dU)^R + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)^R (dV)^R \Rightarrow \frac{(U_2 - U_1)^R}{T_R} + \frac{P_R}{T_R} (V_2 - V_1)^R = (S_2 - S_1)^R$$

(2b)

$$dS^R = \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)^R (dU^R) \Rightarrow \int_{U_0}^{U_R} dS^R = \int_{U_0}^{U_R} \frac{1}{T_R} dU^R$$

$$\Downarrow$$

$$(S - S_0)^R = \frac{(U - U_0)^R}{T_R}$$

Quindi per un serbatoio di calore, vale sempre la precedente relazione che scatta in termini infinitesimali e:

$$\underline{dS^R = \frac{dU^R}{T_R}}$$

Vediamo subito un esempio. Supponiamo di avere un serbatoio R alla temperatura $T_R = 1000 \text{ K}$ e che nel processo 1-2 scambia con l'esterno la quantità di energia $Q^{R \rightarrow} = -500 \text{ kJ}$. Determinare le variazioni di energia $(U_2 - U_1)^R$ e di entropia $(S_2 - S_1)^R$ del serbatoio R. Possiamo scrivere i due bilanci:

$$\begin{cases} (U_2 - U_1)^R = Q^{R \leftarrow} - L^{R \leftarrow} = Q^{R \leftarrow} \\ (S_2 - S_1)^R = S^{R \leftarrow} + S_{in} = S^{R \leftarrow} \end{cases}$$

visto che il serbatoio non interagisce con l'ambiente altrimenti il paross. ☹️

Si noti che il serbatoio subisce solo processi reversibili e quindi $S_{in} = Q$. La quantità di entropia $S^{R \leftarrow}$ scambiata da R è:

$$S^{R \leftarrow} = (S_2 - S_1)^R = \frac{(U_2 - U_1)^R}{T_R}$$

In termini infinitesimali si ha:

$$S^{R \leftarrow} = \int_1^2 \frac{dQ^{R \leftarrow}}{T_R} = \frac{1}{T_R} \int_1^2 dQ^{R \leftarrow} = \frac{Q^{R \leftarrow}}{T_R}$$

Siccome: $(U_2 - U_1)^R = -500 \text{ kJ} \Rightarrow S^{R \leftarrow} = \frac{-500 \text{ kJ}}{1000 \text{ K}} = -0,5 \text{ kJ/K}$

Quindi si nota subito che l'unità di misura dell'entropia è J/K .
Permettiamo ora al sistema originario di variare anche il proprio volume. Si ottiene che:

$$dV_A = -dV_B \Rightarrow dS^C = \left(\frac{1}{T_A} - \frac{1}{T_B} \right) dU_A + \left(\frac{P_A}{T_A} - \frac{P_B}{T_B} \right) dV_A = 0$$

Si noti che variando il volume del sottosistema A varia anche il volume del sottosistema B in maniera però opposta. Se aumenta il volume di A diminuisce quello di B e viceversa. Vediamo cosa accade per i serbatoi:

$T_A = T_B$ e $P_A = P_B$ (nuova condizione di equilibrio).

$$dS^R = \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)^R (dU)^R + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)^R (dV)^R \Rightarrow \frac{(U_2 - U_1)^R}{T_R} + \frac{P_R}{T_R} (V_2 - V_1)^R = (S_2 - S_1)^R$$

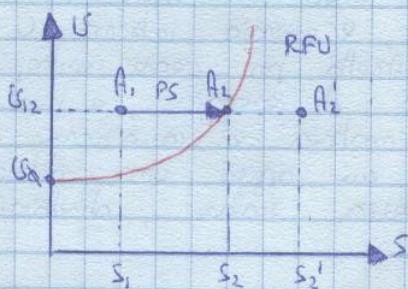
In conclusione abbiamo scoperto che per la RFS, l'entropia è un punto di massimo e quindi la RFS è una funzione concava. Analoghi discorsi valgono per la RFU. Infatti il sistema C si trova in uno stato di equilibrio stabile che è caratterizzato oltre che da una massima entropia, da una minima energia interna. Quindi in questo caso l'energia interna U è un punto di minimo e quindi le condizioni da rispettarle saranno:

$$\begin{cases} dU = 0 \\ d^2U < 0 \end{cases}$$

Quindi la RFU è una funzione convessa. Possiamo poi dire che ogni punto della RFU è uno stato di equilibrio stabile, e quindi una linea è una successione continua di stati di equilibrio stabile. A questa linea diamo il nome di **processo quasi statico (PQS)**. Tutti i processi quasi statici sono reversibili, ma non necessariamente tutti i processi reversibili sono processi quasi statici. Si ricordi però che nella realtà i processi quasi statici non esistono. Per processi di questo tipo vale la relazione:

$$d\bar{Q} = \frac{dQ}{T}$$

Abbiamo visto che calore e lavoro sono due forme di scambio di energia per i sistemi chiusi. Possiamo anche dire che tramite il lavoro si scambiano energia interna, energia disponibile ma non entropia. Tramite il calore invece si scambia entropia, ma l'energia interna e l'energia disponibile non si contabilizzano. Nella prossima sezione ora di tracciare il grafico dell'energia interna, in funzione dell'entropia, a volume e massa costanti.

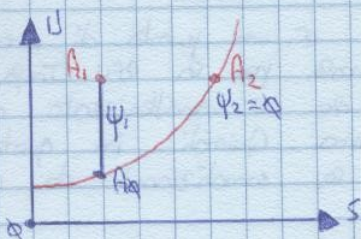


Nella figura subito che A_2 è uno stato di equilibrio stabile. Se segmenti orizzontale però sono presenti stati di non equilibrio. Si noti quindi che lo stato A_1 è uno stato di non equilibrio. Lo stato A_2' non può invece esistere in quanto si avrebbe:

$$S_2' > S_2$$

in contrasto con il principio di massima entropia il quale afferma che uno stato di equilibrio stabile ha massima entropia. Quindi tutti gli stati a destra della relazione fondamentale non hanno senso fisico. Si noti che il processo che permette al sistema di passare dallo stato A_1 che è uno stato di non equilibrio allo stato A_2 che è uno stato di equilibrio stabile è un processo spontaneo (PS). Si noti inoltre che quando la curva tende a diventare orizzontale, per il terzo principio della termodinamica, la temperatura T si annulla. Vediamo ora come rappresentare invece la disponibilità adiabatica.

(26)



Si noti che nello stato A_2 , $\psi_2 = q$ perché lo stato è di equilibrio stabile. Ricordandosi che la disuguaglianza adiabatica è:

$$\psi \leq \left(\int_{A_0}^{A_2} dAx \right)_{P_{\text{ext}}}$$

si ottiene che $\psi_1 > q$ e rappresenta la variazione di energia interna $(U_1 - U_0) = -L^+$. Si ricordi che:

$$\begin{aligned} (U_1 - U_0) &= Q^+ - L^+ \\ (S_1 - S_0) &= S^+ + S_{\text{irr}} \end{aligned}$$

Se la trasformazione è reversibile, e ha la stessa entropia sia lo stato A_0 sia lo stato A_1 , si ha:

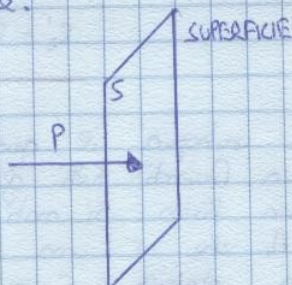
$$S^+ = q \Rightarrow Q^+ = q \text{ perché } S^+ = \frac{Q^+}{T}$$

$$\Downarrow \\ (U_1 - U_0) = -L^+$$

Si ricordi che un processo reversibile viene disegnato con una linea continua, mentre un processo irreversibile viene disegnato con una linea tratteggiata.



Delta cioè, ψ_1 rappresenta chiaramente il massimo lavoro svolto dal sistema mentre transita da uno stato di non equilibrio verso uno stato di equilibrio stabile. Si noti che quando si va dallo stato A_1 allo stato A_2 l'energia interna U resta costante, mentre la disuguaglianza adiabatica si è disvolta per creare entropia. Abbiamo visto che il calore è una forma di scambio di energia, e può essere definita come energia trasferita senza scambio di materia e variazioni di volume del sistema. Consideriamo ora un sistema su cui agisce una determinata pressione. Si ricordi che la pressione P è una grandezza scalare, che agisce sempre ortogonalmente alla superficie:



Se A è l'area della superficie, per definizione si ha:

$$P = \frac{F}{A}$$

Si ricordi che la pressione si misura in N/m^2 . Una unità internazionale è il bar che è:

$$1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa} = 10^5 \text{ N/m}^2$$

NB: Pa = Pascal.