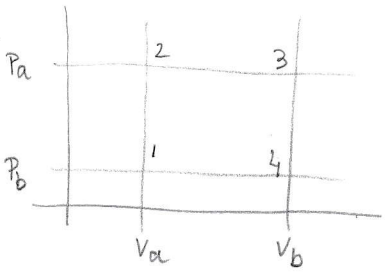
El 1r principi no s'oposa a fenomens com el pas de calor espontani d'un cos fred a un calent o a la cristalització espontània en dissol. no saturades ⇒ Ens cal una 2ona llei

Evolució cíclica en gasos ideals



$$\oint d'Q = Q_{12} + Q_{23} + Q_{34} + Q_{41} = \int_1^2 C_v\,dT + \int_2^3 C_p\,dT + \int_3^4 C_v\,dT + \int_4^1 C_p\,dT$$

$$= C_v(T_2 - T_1) + C_p(T_3 - T_2) + C_v(T_4 - T_3) + C_p(T_1 - T_4)$$

$$= C_v(T_2 + T_4 - T_1 - T_3) + C_p(T_3 + T_1 - T_2 - T_4)$$

$$= (T_2 + T_4 - T_1 - T_3)(C_v - C_p) \neq 0$$

$d'Q$ no és funció d'estat

$$\oint \frac{d'Q}{T} = \int_1^2 C_v \frac{dT}{T} + \int_2^3 C_p \frac{dT}{T} + \int_3^4 C_v \frac{dT}{T} + \int_4^1 C_p \frac{dT}{T}$$

Considerem $n = 1$

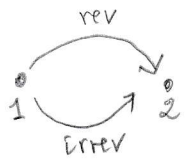
$PV = RT$. Si $P = cte$ $\quad P\,dV = R\,dT \Rightarrow \frac{dT}{T} = \frac{P}{RT}\,dV = \frac{dV}{V}$

Si $V = cte$ $\quad V\,dP = R\,dT \Rightarrow \frac{dT}{T} = \frac{V}{RT}\,dP = \frac{dP}{P}$

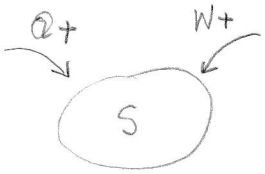
$$\Rightarrow \oint \frac{d'Q}{T} = C_v \ln\frac{P_2}{P_1} + C_p \ln\frac{V_3}{V_2} + C_v \ln\frac{P_4}{P_3} + C_p \ln\frac{V_1}{V_4} = C_v \ln\frac{P_2 P_4}{P_1 P_3} + C_p \ln\frac{V_3 V_1}{V_2 V_4} = 0$$

($\frac{P_2 P_4}{P_1 P_3} \to 1$; $\frac{V_3 V_1}{V_2 V_4} \to 1$)

$$\Rightarrow \boxed{dS = \frac{d'Q}{T}}$$ funció d'estat



$$U_2 - U_1 = \Delta U = \begin{cases} Q_r + W_r \\ Q_i + W_i \end{cases}$$



Expansió $dV > 0$; $dW < 0$; $P > P_e \Rightarrow \overset{+}{P}\,dV > P_e\,dV$

Compressió $dV < 0$; $dW > 0$; $P < P_e \Rightarrow \overset{-}{P}\,dV > P_e\,dV$

$-P_e\,dV > -P\,dV$

$\boxed{dW_{irr} > dW_{rev}}$

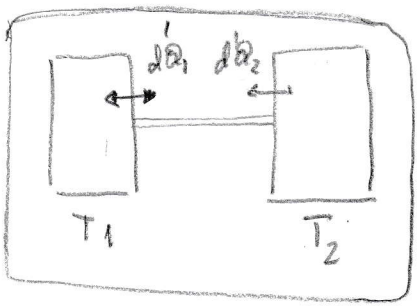
$\Delta U = \downarrow Q + W \uparrow$ $\quad \boxed{dQ_{irr} < dQ_r}$

$$\Rightarrow 0 = \oint \frac{dQ_r}{T} > \oint \frac{dQ_i}{T} \Rightarrow \boxed{\oint \frac{dQ_i}{T} < 0}$$

$\boxed{dS \geq \frac{dQ}{T}}$ * En un sistema aïllat $(dQ = 0)$ $\boxed{dS \geq 0}$ $= 0$ en reversible, > 0 en irreversible

$\boxed{\Delta S_U = \Delta S + \Delta S_{\text{abtants}} \geq 0}$

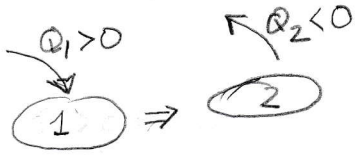
Exemple ús entropia



Univers

$dS \geq 0$ canvi infinitessimal de calor quasi-estàtic

$|d'Q_1| = |d'Q_2| = |d'Q|$



$$\frac{d'Q_1}{T_1} + \frac{d'Q_2}{T_2} \geq 0 \qquad \text{sup} \quad 1 \Rightarrow 2$$

$$\frac{d'Q}{T_1} - \frac{dQ}{T_2} \geq 0 \rightarrow \frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \geq 0 \Rightarrow T_2 \geq T_1$$

$\Rightarrow$ el calor va del cos calent (2) al més fred (1)

Funció de Gibbs o entalpia lliure

$dU = d'Q + d'W = d'Q - PdV$ $\quad dQ_r \geq dQ$

$dQ_r \geq dU + PdV$

$TdS \geq dU + PdV$

$0 \geq dU + PdV - TdS$

si P, T cts $\quad 0 \geq d(\underbrace{U + PV - TS}_{G})$

$$\boxed{dG_{PT} \leq 0}$$

$Q_r \geq \Delta U + P\Delta V$ sup P=cte

$T\Delta S \geq \Delta V + P\Delta V$ sup T=cte

$0 \geq \Delta U + P\Delta V - T\Delta S$

$0 \geq \Delta(U + PV - TS) = \Delta G_{PT}$

$$\boxed{\Delta G_{PT} \leq 0}$$