

# TERMODINAMICA DEI PROCESSI IRREVERSIBILI

A.A. 2012/2013

Dott. Giuseppe CONSOLINI

## *Parte I: Termodinamica dell'equilibrio*

### 1. Cenni sull'approccio di Carathéodory

Definizioni e condizioni di equilibrio

I Legge della Termodinamica

II Legge della Termodinamica (forme di Pfaffian, Teorema di Carathéodory ed entropia)

### 2. Cenni sull'approccio di Gibbs

Variabili intensive ed estensive, equazione fondamentale e spazio termodinamico di Gibbs

Le relazioni di Maxwell, e Gibbs-Duhem

Criteri di stabilità ed i principi estremali per l'equilibrio

## *Parte II: Termodinamica del non-equilibrio e processi irreversibili*

### 1. Le leggi di conservazione di massa, momento ed energia

### 2. La seconda legge della termodinamica

Formulazione per sistemi continui

Equazione del bilancio dell'entropia

Espressioni alternative per la velocità di produzione di entropia

Energia cinetica di diffusione

### 3. Le leggi fenomenologiche lineari

Proprietà di simmetria e leggi lineari

Principio di Curie

Relazioni di reciprocità di Onsager

Forze e flussi termodinamici dipendenti

### 4. Stati stazionari di non equilibrio

Stati stazionari con e senza minima produzione di entropia

Equilibrio meccanico: Teorema di Prigogine

Conduzione termica

Conduzione termica, diffusione, reazioni chimiche e d effetti di mutua inferenza

Stati stazionari senza minima produzione di entropia

Relazioni di Onsager e processi vettoriali/tensoriali

Conduzione termica in un solido/cristallo anisotropo

Conduzione termica e diffusione in un fluido isotropo

### ***Parte III: Termodinamica del non-equilibrio e processi irreversibili: approccio statistico***

#### 1. Appoggio statistico

- Variabili meccaniche, variabili di stato e fluttuazioni
- Fluttuazioni ed entropia
- Probabilità congiunte e reversibilità microscopica
- Reversibilità microscopica e relazioni di Onsager
- Processi di di Markov
- Processi Gaussiani markoviani ed entropia

### ***Parte IV: Teoria della risposta lineare: cenni***

1. La risposta lineare e la suscettività generalizzata
2. Suscettività e dissipazione
3. Analisi armonica di un processo stazionario stocastico
4. Funzioni di correlazione di equilibrio
5. L'equazione di Liouville
6. L'operatore densità
  - L'equazione di Liouville-von Neumann
  - Risposta lineare ed evoluzione dell'operatore densità
  - Suscettività generalizzata e funzione spettrale: caso quantistico
7. Processi di rilassamento
8. Simmetrie e funzioni di risposta e correlazione
9. Dissipazione e fluttuazioni di equilibrio
10. Il Teorema di Fluttuazione e Dissipazione

### ***Parte V: Processi Irreversibili: applicazioni***

1. Reazioni chimiche: limite di validità del regime lineare
2. Reazioni chimiche accoppiate
3. Reazioni unimolecolari: principio del bilancio dettagliato
4. Le equazioni fenomenologiche non lineari: cinetica chimica
  - La reazione triangolare monomolecolare
5. Evoluzione delle cinetiche non lineari
  - Analisi delle equazioni di una cinetica
  - Stati multistazionari di non equilibrio
  - Equazione di Lotka
  - Ciclo Limite
  - Equazione di Verhulst e nascita del caos.

***Parte VI: Complessità lontano dall'equilibrio: applicazioni (facoltativo)***

1. Complessità e criticità nelle dinamiche di non equilibrio

Comparsa di dinamiche critiche fuori dall'equilibrio

Invarianza di scala in processi irreversibili lontano dall'equilibrio

La criticità autorganizzata ed i processi a valanga

Il modello "sandpile"

Il modello forest-fire

Tempi di attesa e correlazioni dinamiche nei processi a valanga