

Lettura 6

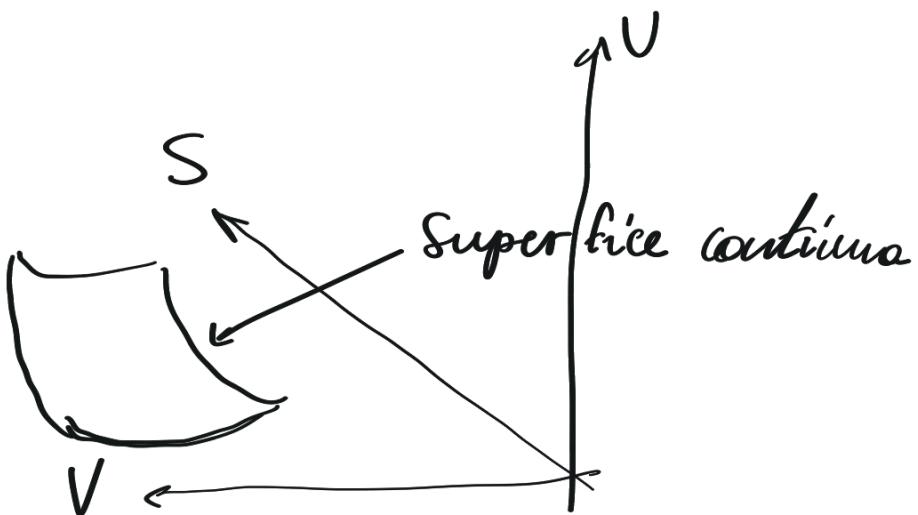
Calcolo Termodinamico esemplifici

Sistemi semplici, con trasformazioni quasi statiche

→ evolve per stati di equilibrio

$$U = U(S, V, N_i) \leftarrow \text{relazione fondamentale forma energetica}$$

$$S = S(U, V, N_i) \leftarrow \text{relazione fondamentale forma entropica}$$



$$\left(\frac{-\partial U}{\partial V} \right)_{S, N_i} = P \leftarrow \text{pendente di } U \text{ rispetto a } V$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, N_i} = T \leftarrow \text{pendente di } U \text{ rispetto a } S$$

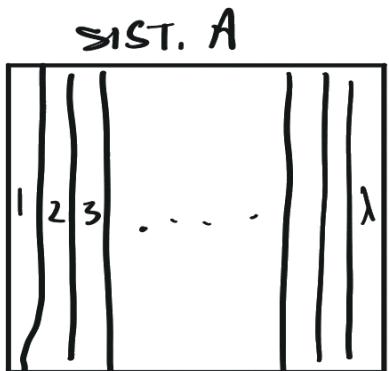
$$T = \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_{V, N_i} = T(S, V, N_i)$$

$$P = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, N_i} = P(S, V, N_i)$$

come i numeri
 di specie
 chimiche
 n+2 equazioni
 di stato

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial N_i} \right)_{S,V} = \mu_i(S, V, N_i)$$

Relazione di Euler



$$U_A(S_A, V_A, N_{Ai}) = \lambda U(S, V, N_i)$$

Il sistema dà la energia
uguale a λ volte l'energia
dei sottosistemi

$\lambda - 1$ pareti

λ sottosistemi
uguali

Dato che λ è variabile, posiamo dividere per λ

$$\left(\frac{\partial U_A}{\partial S_A} \right)_{V_A, N_{Ai}} \left(\frac{\partial S_A}{\partial \lambda} \right) + \left(\frac{\partial U_A}{\partial V_A} \right)_{S_A, N_{Ai}} \left(\frac{\partial V_A}{\partial \lambda} \right) + \left(\frac{\partial U_A}{\partial N_{Ai}} \right)_{S_A, V_A} \left(\frac{\partial N_{Ai}}{\partial \lambda} \right)$$

$$\underbrace{T_A}_{\text{TA}} \quad \underbrace{S_A = \lambda S}_{\substack{\Downarrow \\ (\frac{\partial S_A}{\partial \lambda}) = S}} + (-P_A) \cdot \underbrace{V}_{\substack{\uparrow \\ V}} + \sum_{i=1}^n \mu_{Ai} \cdot \underbrace{N_i}_{\substack{\uparrow \\ N_{Ai} = \lambda N_i}}$$

$$\left(\frac{\partial S_A}{\partial \lambda} \right) = S$$

$$V_A = \lambda V$$

$$\frac{\partial U_A}{\partial \lambda} = V$$

$$\frac{\partial U_{Ai}}{\partial \lambda} = N_i$$

$$= U(S, V, N_i)$$

Equazione di Euler in forma energetica:

$$U = TS - PV + \sum_{i=1}^n \mu_i N_i$$

Te P sono intenzive quindi non importa se
è il sistema o sottosistema, quindi leggiamo A

Equazione di Euler Entropica:

$$S_n(U_A, V_A, N_{Ai}) = \lambda S(U, V, N_i)$$

$$\left(\frac{\partial S_n}{\partial U_A} \right)_{V_A, N_i} \left(\frac{\partial V_n}{\partial \lambda} \right) + \left(\frac{\partial S_n}{\partial V_A} \right)_{U_A, N_{Ai}} \left(\frac{\partial U_n}{\partial \lambda} \right) + \left(\frac{\partial S_n}{\partial N_{Ai}} \right)_{U_A, V_A} \left(\frac{\partial N_{Ai}}{\partial \lambda} \right)$$

$$\frac{1}{T} \cdot U + \frac{P}{T} \cdot V - \frac{\mu_i}{T} N_i = S$$

$$= S(U, V, N_i) \quad U_n = \lambda U \quad V_n = \lambda V \quad N_{Ai} = \lambda N_i$$

Sono equazioni che legano le $n+2$ equazioni di stato a punti di equilibrio

Relazione di Gibbs - Duhem

Poniamo con:

$U = U(S, V, N_i)$ ← rapporto sottile superficie degli equilibri

Faccendo la differenziale e sta provando a capire di quanto cambia la energia se faccio dei cambi infiniti, cioè un processo

come cambiare interno
energia ↑ equilibrio $n+3$ grandezze esterne ↓ $n+2$ grandezze intensive ↓

$$\textcircled{A} \quad dV = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_{V, N_i} dS + \left(\frac{\partial V}{\partial V}\right)_{S, N_i} dV + \sum_i \left(\frac{\partial V}{\partial N_i}\right) dN_i$$

$$= TdS - PdV + \underbrace{\sum_{i=1}^n \mu_i dN_i}_n$$

Rappresenta la interdipendenza tra le variabili mentre uniamo dall'equilibrio

Euler Energetica:

$$V = TS - PV + \sum_i \mu_i N_i$$

Differenziamo

$$\textcircled{B} \quad dV = TdS + SdT - PdV - VdP + \sum_i \mu_i dN_i + \sum_i N_i d\mu_i$$

$$\textcircled{A} - \textcircled{B} = \boxed{SdT - VdP + \sum_i N_i d\mu_i = 0}$$

Gibbs - Duhem forma energetica

$n+2$ grandezze estensive perché non c'è V
 $n+2$ grandezze intensive
 ↳ differenziate, ma misurabile
 ↳ Abbiamo violato le variabili per costruire le relazioni fondamentali

Tutte queste equazioni esprimono

Euler- equilibrio identifica

Relazione fondamentale \Rightarrow variazioni infinitesimali da equilibrio

A Gibbs - Duhem si riducono le variabili dipendenti

sist CMNSO $\rightarrow i = \text{H}_2\text{O}$

$$d\mu_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{S}{N_{\text{H}_2\text{O}}} dT - \frac{V}{N_{\text{H}_2\text{O}}} dP$$

$$d\mu_{\text{H}_2\text{O}} = \gamma dT - \nu dP \Rightarrow 2 \text{ gdl}$$

\Leftrightarrow se isotermostatico si può trovare
che $\gamma dT = \nu dP \Rightarrow 1 \text{ gdl}$

d'abbilità di ricreare la relazione fondamentale
in tutte e due le forme

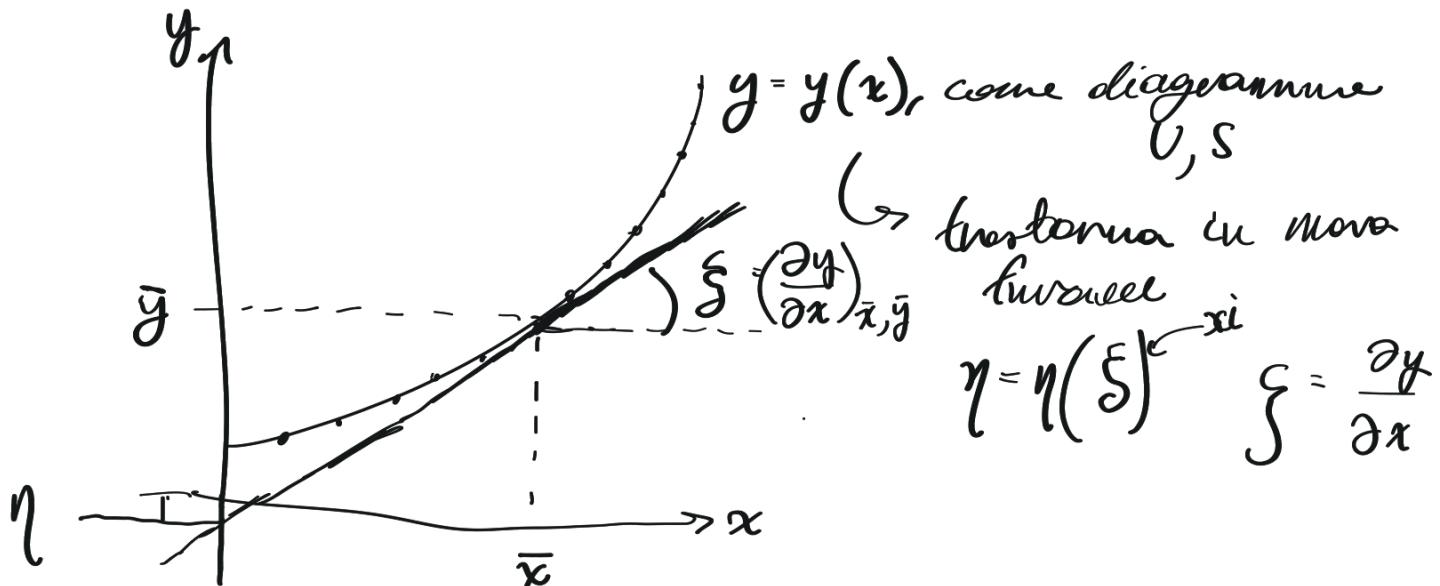
$$\begin{aligned} V &= V(S, V, N_i) \\ S &= S(V, V, N_i) \end{aligned} \quad \left. \begin{array}{l} \text{perciò dopo posiamo fare} \\ \text{calcoli} \end{array} \right\}$$

Si vuole sambiente Se V per grossezza misurabili

Trasformata di Legendre

Variabili estensive \Rightarrow Σ . 2 variabili intensive

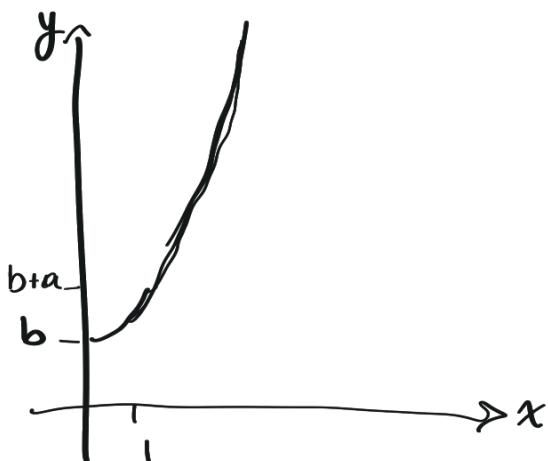
Cambia Relazione dipendenti da variabili estensive
in nuove relazioni dipendenti da variabili intensive



$$A(\bar{x}, \bar{y}) \rightarrow \bar{y} = \eta + \bar{x}\xi \rightarrow \boxed{\eta = y - x\xi}$$

Esempio

$$y = ax^2 + b \rightarrow \eta = \eta(\xi) \text{ con } \xi = \frac{dy}{dx} = 2ax \rightarrow x = \frac{\xi}{2a}$$



$$y = \frac{a \xi^2}{4a^2} + b$$

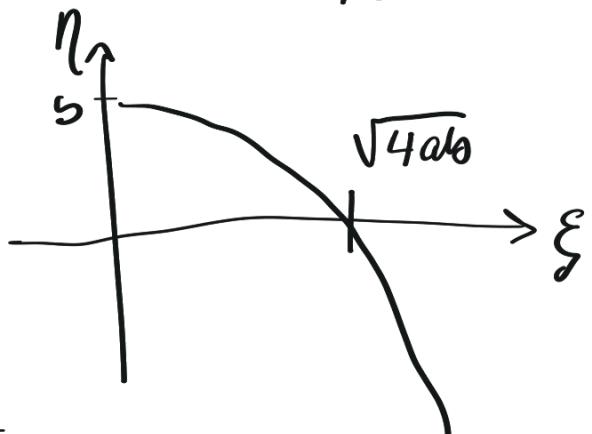
$$\eta = y - x \cdot \xi$$

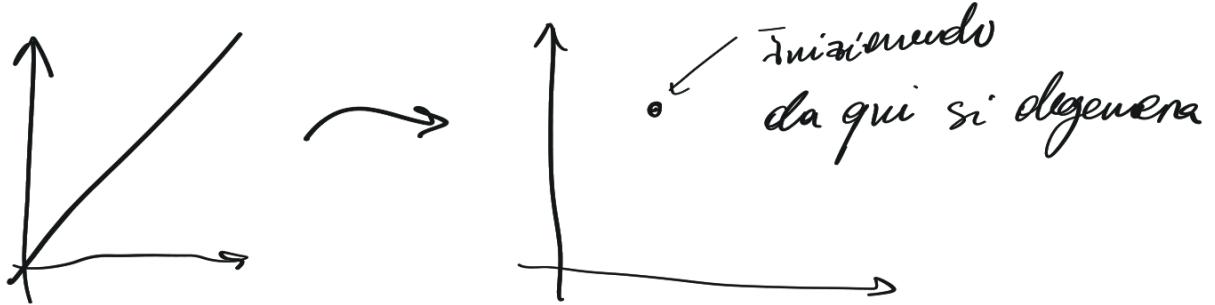
$$\eta = \frac{a \xi^2}{4a} + b - \frac{\xi^2}{2a}$$

$$= b - \frac{\xi^2}{4a}$$

Hanno la stessa
informazione,
bisogna applicare
solo un anti-torsione,
non funziona

Se è una retta o una costante





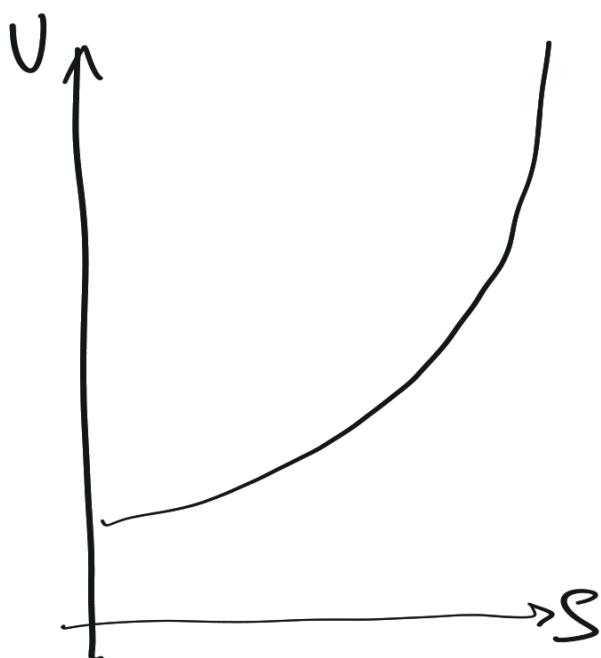
Applicazione a potenziali termodinamici

$U \text{ e } S$

$$y = y(x) \rightarrow \eta = y - \xi x \quad \xi = \frac{\partial y}{\partial x}$$

$$U = U(S) \rightarrow \eta = U - \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right) S$$

$$= U - TS$$



Deduzione dei potenziali termodinamici

$U = U(S, V, N_i)$ Relazione fondamentale, dipendente da $N+2$ variabili

Legittima per sostituire S

Energia libera di Helmholtz $\hookrightarrow F = F(T, V, N_i)$

Ugualma ma

$$\eta = y - \xi x$$

↑ nuova
 ↑ origine
 vecchia variabile
 nuova variabile

$$F = U - T \cdot S$$

con $T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V, N_i}$

$$\hookrightarrow \xi = \left(\frac{dy}{dx}\right)_{x,y} \quad \text{per sistema chiuso}$$

$$dF = dU - TdS + SdT = \underbrace{TdS}_{dU} - PdV - \cancel{TdS} - SdT$$

$$dF = -PdV - SdT$$

se fissa formazione isotermico $dF = -PdV$
 " isocoro $dF = -SdT$

Abbiamo tolto dS

Se cambiamo V in $U = U(S, V, N_i)$? con $\frac{\partial U}{\partial V}$

$$U = U(S, V, N_i) \xrightarrow[V \rightarrow \frac{\partial U}{\partial V}]{} \text{Leggiadre} \quad H = H(S, P, N_i)$$

\downarrow
Entalpia

$$H = H(S, P, N_i) = U + PV \text{ con } P = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S, N_i}$$

$$dH = dU + PdV + VdP = \underbrace{TdS}_{dU} - \cancel{PdV} + \cancel{PdV} + VdP + \sum_i \mu_i dN_i$$

$$dH = TdS + VdP + \sum_i \mu_i dN_i \quad \begin{array}{l} \nearrow dN_i = \text{per sistemi} \\ \text{chiusi e non} \\ \text{reagenti} \end{array}$$

se isobara $\rightarrow dH = TdS$ che è δQ

Energia Libera di Gibbs \rightarrow scambiando S e V

$$U = U(S, V, N_i) \xrightarrow{\text{Legendre}} \begin{array}{l} \text{Energya} \\ \text{di Gibbs} \end{array} G_0 = G_0(T, P, N_i)$$

$$\frac{\partial U}{\partial S} \quad \frac{\partial U}{\partial V}$$

$$G = G_0(T, P, N_i) = U - T \cdot S + P \cdot V \\ = H - TS$$

$$dG_0 = dH - TdS + SdT$$

$$= \underbrace{TdS + VdP}_{dH \atop \text{x SISTEMA CHIVSO}} - \cancel{TdS} - SdT = VdP - SdT$$

$$dG = VdP - SdT$$

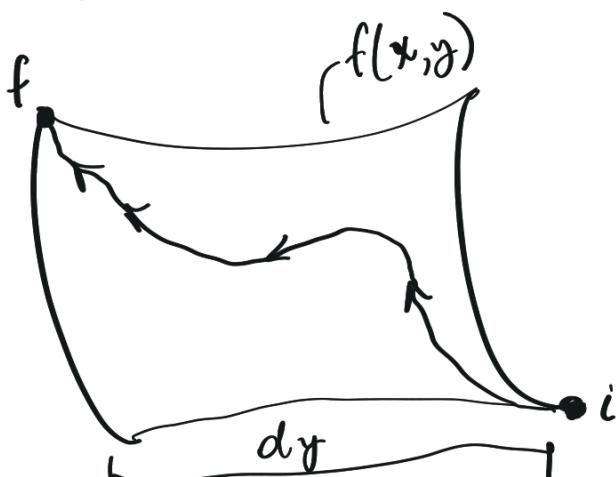
In un processo quasi statico

Teorema di Schwartz \rightarrow da Analisi

$$f = f(x, y)$$

quando le derivate parziali prime sono continue

allora $\frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 f}{\partial y \partial x}$ le derivate parziali seconde miste sono uguali



$$\begin{aligned} \text{lungo } y \text{ e poi } x \\ = \text{lungo } x \text{ e poi } y \end{aligned}$$

$V = V(S, V, N_i) \rightarrow V$ dipende da $n+2$ variabili

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial^2 V}{\partial S \partial V}; \frac{\partial^2 V}{\partial S, \partial N_i}; \dots; \frac{\partial^2 V}{\partial S \partial N_n} \text{ } (n+1) \text{ derivate seconda miste} \\ \frac{\partial^2 V}{\partial V \partial S}; \frac{\partial^2 V}{\partial V \partial N_i}; \dots; \frac{\partial^2 V}{\partial V \partial N_n} \text{ } (n+1) \text{ derivate seconda miste} \\ \frac{\partial^2 V}{\partial N_i \partial S}; \frac{\partial^2 V}{\partial N_i \partial V}; \dots; \frac{\partial^2 V}{\partial N_i \partial N_n} \text{ } (n+1) \\ \vdots \\ \frac{\partial^2 V}{\partial N_n \partial S}; \frac{\partial^2 V}{\partial N_n \partial V}; \dots; \frac{\partial^2 V}{\partial N_n \partial N_{n-1}} \end{array} \right.$$

$(n+1)(n+2)$ derivate seconde parziali miste

SCHWARTZ $\rightarrow \frac{(n+1)(n+2)}{2}$ relazioni di uguaglianza

Derivate prime di V sono T, P più che sono contenute in un sistema semplificato

per sistema chiuso e non reagente

$\Rightarrow N_i$ costante $\rightarrow dN_i$

non consideriamo N_j , perché $dN_j = 0$, quindi è superfluo

$$V = V(S, V) \rightarrow \frac{\partial^2 V}{\partial S \partial V} = \frac{\partial^2 V}{\partial V \partial S}$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = \left(-\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V \quad \text{1^a relazione di Maxwell}$$

$dU = (TdS - PdV)$ i due sono uguali per

2^a relazione di Maxwell

$$F = F(T, V)$$

$$\frac{\partial^2 F}{\partial F \partial V} = \frac{\partial^2 F}{\partial V \partial T} \rightarrow \frac{\partial F}{\partial V} = -P$$

$\frac{\partial F}{\partial T} = S$

$$dF = -SdT - PdV$$

$$-\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = -\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \quad \text{II^a relazione di Maxwell}$$

III^a relazione

$$H = H(S, P) \quad \frac{\partial^2 H}{\partial S \partial P} = \frac{\partial^2 H}{\partial P \partial S}$$

$$dH = TdS + VdP$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P \quad \text{III^a Maxwell}$$

IV^a relazione di Maxwell

$$U = U(S, V) \rightarrow G(T, P)$$

$$\frac{\partial^2 G}{\partial T \partial P} = \frac{\partial^2 G}{\partial P \partial T}$$

$$dG = V dP - S dT$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = - \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T \quad \text{IV^a relazione di Maxwell}$$