

LEZIONE 19

22/12/2020

$$dW = \delta Q - \delta L \longrightarrow dW = T ds - p dV$$

\nearrow $T ds$ \nwarrow $p dV$

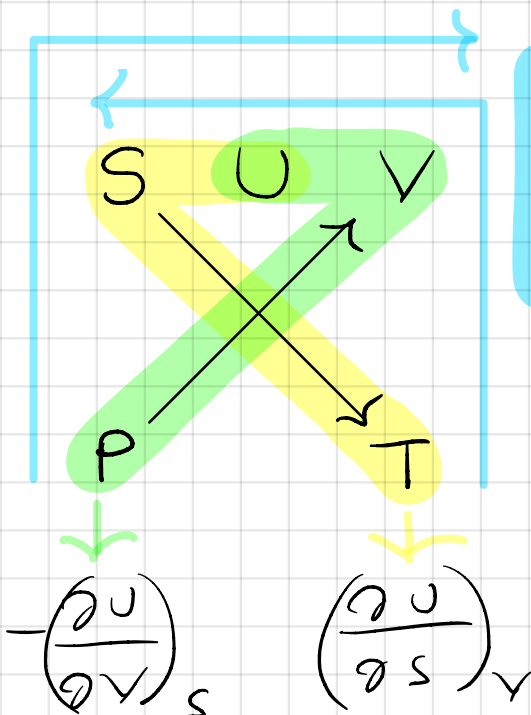
SE CONOSCIAMO $U(S, V)$ LE ALTRE (MAGGIORI) TERMODINAMICHE POSSONO ESSERE RICAVATE TRAMITE DERIVAZIONE

$$dW = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V ds + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S dV$$

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V \quad -p = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S$$

DAL TEOREMA DI SCHWARTZ SULLE DERIVATE MISTE

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S = \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S} = \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} = - \left(\frac{\partial p}{\partial S} \right)_V$$



$$\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S = - \left(\frac{\partial p}{\partial S} \right)_V$$

RELAZIONI DI MAXWELL

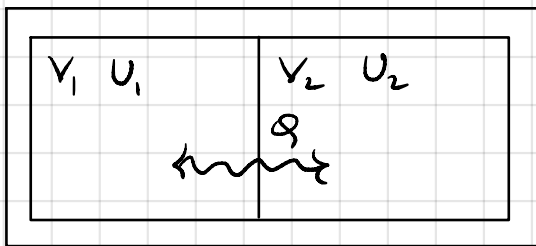
LA VARIAZIONE DI ENERGIA INTERNA
 TRA DUE STATI RAPPRESENTA IL LAVORO
 COMPIUTO DAL SISTEMA QUANDO SI PORTA
 ADIABATICAMENTE DA UNO STATO ALL'ALTRO

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

SE ANCHE $L = 0$ IL SISTEMA È ISOLATO E

$\Delta S = \Delta S_{su} \geq 0$ IL PRINCIPIO (WEAK FORM)

IMPONE UNA DIREZIONE ALL'EVOLUZIONE DI
 UN SISTEMA MA NON CI DICE NULLA SULLO
 STATO FINALE



V_1 E V_2 COSTANTI
 $U_1 + U_2 = U = \text{cost}$
 ENERGIA LIBERA DI
 SPOSTARSI (SOTTO FORMA DI
 CALORE) DA UN SISTEMA
 ALL'ALTRO

PENSIAMO A UNA TRASF. TRA STATI DI EQ.
 INFINITAMENTE VICINI

$$S(U, V) = S_1(U_1, V_1) + S_2(U_2, V_2)$$

$\nearrow \text{cost}$ $\nearrow = U - U_1$ $\rightarrow \text{cost}$

$$dS = \left(\frac{\partial S_1}{\partial U_1}\right) dU_1 - \left(\frac{\partial S_2}{\partial U_2}\right) dU_1 = \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) dU_1$$

$$dS \geq 0 \Rightarrow \begin{cases} T_1 < T_2 & dU_1 > 0 & \leftarrow \\ T_2 < T_1 & dU_1 < 0 & \rightarrow \end{cases}$$

ALL'EQUILIBRIO $T_1 = T_2 \Rightarrow \frac{dS}{dU_1} = 0$

L'ENTROPIA È STAZIONARIA ... MAX O MIN?

$$\frac{d^2 S}{dU_1^2} = \left(\frac{\partial}{\partial U_1} \frac{1}{T_1} \right)_V + \left(\frac{\partial}{\partial U_2} \frac{1}{T_2} \right)_V = -\frac{1}{T^2} \left(\frac{1}{C_V^1} + \frac{1}{C_V^2} \right) < 0$$

$$\left(\frac{\partial}{\partial U} \frac{1}{T} \right)_V = -\frac{1}{T^2} \left(\frac{\partial T}{\partial U} \right)_V = -\frac{1}{T^2} \frac{1}{\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V} = -\frac{1}{T^2} \frac{1}{C_V}$$

$(dU)_V = (\delta Q)_V$

ALL'EQUILIBRIO L'ENERGIA SI RIPARTISCE IN MODO DA MASSIMIZZARE L'ENTROPIA (UNIVERSO)

$$S^{eq} = \max \left\{ S(U_1), U_1 \in [0, U] \right\}$$

IN GENERALE $S^{eq} = \max S$ SU TUTTE LE POSSIBILI RIPARTIZIONI DI GRANDEZZE ESTENSIVE (X, U, N, \dots) NON VINCOLATE

IL PRINCIPIO STRONG FORM

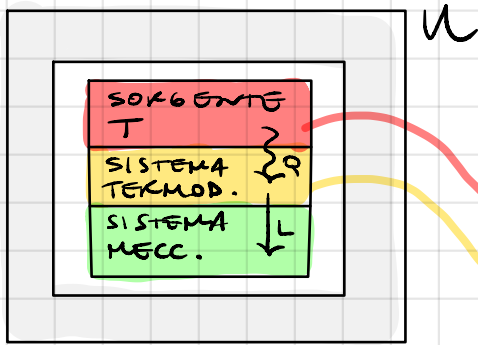
ES. SE ANCHE PISTONE FORSE MOBILE

$$V = V_1 + V_2$$

$$\frac{dS}{dV_1} = \left(\frac{\partial S_1}{\partial V_1} \right)_U - \left(\frac{\partial S_2}{\partial V_2} \right)_U = \frac{p_1}{T_1} - \frac{p_2}{T_2} = 0 \quad \begin{matrix} T_1 = T_2 \\ \downarrow \\ p_1 = p_2 \end{matrix}$$

$$dU = T dS - p dV \rightarrow T (dS)_U - p (dV)_U = 0 \rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_U = \frac{p}{T}$$

ENERGIA LIBERA DI HELMHOLTZ



$$\Delta S_u = -\frac{Q}{T} + \Delta S \geq 0 \Rightarrow Q - T\Delta S \leq 0$$

$$Q = \Delta U + L \quad \Delta U + L - T\Delta S \leq 0$$

$$L \leq -(\Delta U - T\Delta S) = -\Delta(U - TS) = -\Delta F$$

$$F = U - TS$$

ENERGIA LIBERA DI HELMHOLTZ

$$L \leq -\Delta F \Rightarrow L_{\max} = -\Delta F$$

↳ LAVORO MASSIMO OTTENIBILE DA UN SISTEMA A T COSTANTE LA CUI ENERGIA LIBERA VARIA DI ΔF

SE $L=0$ $\Delta F \leq 0$

IL PRINCIPIO SI PUÒ RIFORMULARE PER SISTEMI ACCOPPIATI A UNA SORGENTE TERMICA COME LEGGE DI DIMINUIZIONE DELL'ENERGIA LIBERA

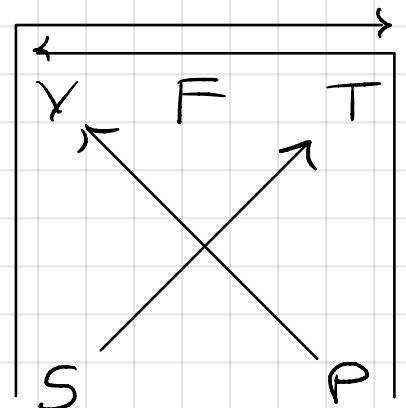
$$\Delta F = \Delta U - T\Delta S - S\Delta T = \cancel{T\Delta S} - P\Delta V - \cancel{T\Delta S} - S\Delta T = -P\Delta V - S\Delta T$$

$F(V, T)$ TRASFORMATA DI LEGGENDRE DI URIFETTO A S

$$\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -P \quad \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -S$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = -\frac{\partial^2 F}{\partial T \partial V} = -\frac{\partial^2 F}{\partial V \partial T} = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T$$

↳ UN'ALTRA REL. MAXWELL



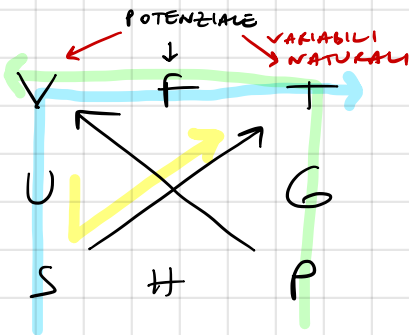
ANALOGAMENTE INTRODUCO I POTENZIALI TERMOD.

$$H = U + PV \quad dH = TdS + VdP \quad (\text{ENTALPIA})$$

$$G = U - TS + PV \quad dG = -SdT + VdP \quad (\text{ENERGIA LIBERA DI GIBBS})$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = C_V \quad \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = C_P$$

QUADRATO TERMODINAMICO



"VALID FACTS AND THEORETICAL UNDERSTANDING GIVE SOLUTIONS TO HARD PROBLEMS"

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = +T \quad \text{SEGNO + QUANDO CON CORRETTA ANSA FRECCIA}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$$

STESSO SEGNO QUANDO LE FRECCIE SONO SIMMETRICHE

APPLICAZIONI RELAZIONI DI MAXWELL

1)

$$dU = TdS - PdV$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - P = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P$$

$$\text{GAS IDEALE } PV = nRT \Rightarrow \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{nR}{V} = \frac{P}{T}$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \frac{P}{T} - P = 0 \Rightarrow U = U(T)$$

L'ENERGIA INTERNA DI UN GAS IDEALE DIPENDE SOLO DA T.

NON È PIÙ UN FATTO

EMPIRICO (JOULE) MA

DERIVA DA $PV = nRT$

$$2) S(P, T) \quad dS = \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T dP + \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P dT$$

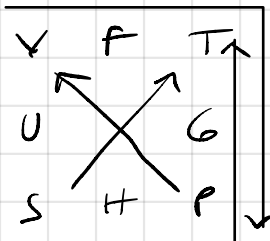
$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{(dS)_V}{dT} = \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V + \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P$$

$$T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = C_V$$

$$T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = C_P$$

COEFF.
ESPANSIONE
TERMICA

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -\alpha V$$



$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P / -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = \frac{\alpha}{\kappa_T}$$

$$\frac{C_V}{T} = \frac{C_P}{T} - \frac{\alpha^2 V}{\kappa_T} \rightarrow C_P - C_V = \frac{\alpha^2 V T}{\kappa_T} > 0$$

PER QUALUNQUE
SISTEMA TERMODINAMICO

VERIFICHIAMO LA MOLE PER IL GAS PERFETTO

$$C_P - C_V = \nu R \quad \alpha = \frac{1}{T} \quad \kappa_T = \frac{1}{P}$$

$$\nu R = \frac{1}{T^2} \cancel{V} \cancel{T} \cancel{P}$$

$$S(T, P) \rightarrow dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T dP$$

$$S(T, V) \rightarrow dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV$$

ADIAB. INFINITESIMA $dS = 0$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P (dT)_S = -\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T (dP)_S$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V (dT)_S = -\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T (dV)_S$$

DIVIDENDO MEMBRO A MEMBRO

$$\frac{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P}{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V} = \frac{\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S}{\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T} \quad \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$$

$$\frac{C_P}{C_V} = \frac{\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T}{\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S} = -\frac{1}{V} \frac{\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T}{\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T} / -\frac{1}{V} \frac{\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S}{\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S} = \frac{\kappa_T}{\kappa_S}$$

L'ABBIAMO VERIFICATA IN LAB PER UN GAS "IDEALE"

MA DEVE ESSERE VERA IN GENERALE