

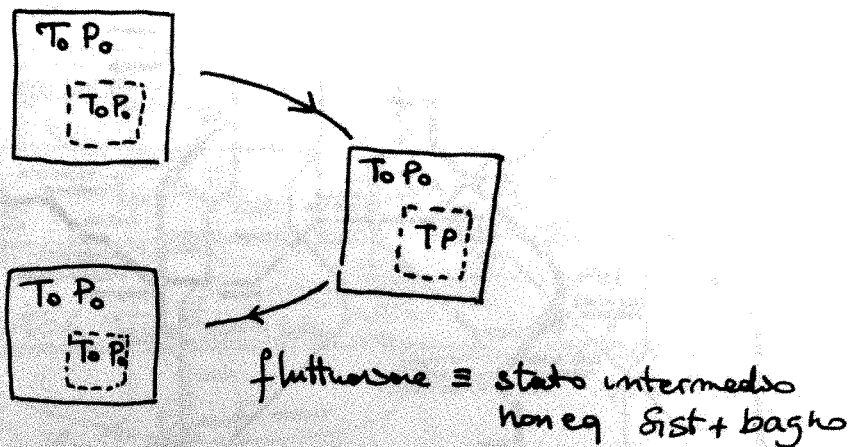
Jul 24 2002 1

①

FLUTTUAZIONI TERMODINAMICHE (II)

Calcolo...

Interpretazione vincolo entropia



Sistema macroscopico $V \gg r_0^3$ ← raggio interazione

$(N \gg 1) \rightarrow$ studio termodinamico
fluttuazioni macroscopiche
 Sistema!

Temp sorgente $\equiv$ bagno

$$\Delta Q \leq T_0 \Delta S \quad \text{Var entropia Sistema}$$

$$\Delta Q = -T_0 \Delta S_0 \quad \text{Var entrop. bagno}$$

sist irreversibile

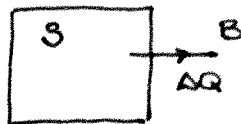
bagno reversibile

$$0 \leq T_0 (\Delta S + \Delta S_0) \quad \text{in una fluttuazione} \quad \Delta S_{\text{tot}} = \Delta S + \Delta S_0 \geq 0$$

$\mu, W^* = 0$

$$\Delta A = \underbrace{\Delta U + P_0 \Delta V}_{\Delta Q = -T_0 \Delta S_0} - T_0 \Delta S \leq 0$$

ergo



$$\Delta A = -T_0 \Delta S_0 - T_0 \Delta S \leq 0$$

$\Delta A = -T_0 \Delta S_{\text{tot}}$	significa forza della disponibilità
---	--

Protoni statistica

$$S = k \ln P$$

↑
entropia stato

↑
probab. dello stato

meccanica
statistica

$$\Delta S = k \ln \frac{P(B)}{P(A)} = - \frac{\Delta A}{T_0}$$

$$P(B) = P(A) e^{-\frac{\Delta A(A \rightarrow B)}{k T_0}}$$

intorno al minimo espando $A(SV; P_0 T_0)$

come funzione Ω -tica di ΔS e $\Delta V \rightarrow$

fluttuazioni gaussiane di ΔS e ΔV

$$\Delta A(S, V; P, T_0) = \frac{1}{2} \left\{ \left(\frac{\partial^2 A}{\partial S^2} \right)_V \Delta S^2 + \left(\frac{\partial^2 A}{\partial V^2} \right)_S \Delta V^2 + 2 \frac{\partial^2 A}{\partial V \partial S} \Delta V \Delta S \right\} \quad (3)$$

diagonalizzare la forma quadratica passando a diverse coppie di variabili $\rightarrow$ esprimere la forma quadratica intorno della matrice

Jacobiana $\frac{\partial(T, -P)}{\partial(S, V)}$

$$\Delta A(S, V) = \frac{1}{2} \left\{ \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_V \Delta S^2 - \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_S \Delta V^2 + \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S \Delta V \Delta S - \left(\frac{\partial P}{\partial S} \right)_V \Delta V \Delta S \right\}$$

$$= \frac{1}{2} \left\{ \Delta S \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_V \Delta S + \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S \Delta V - \Delta V \left(\frac{\partial P}{\partial S} \right)_V \Delta S + \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_S \Delta V \right\}$$

$$= \frac{1}{2} \left\{ \Delta S \Delta T - \Delta V \Delta P \right\}$$

$$2 \frac{\partial^2 A}{\partial V \partial S} = \frac{\partial^2 A}{\partial V \partial S} + \frac{\partial^2 A}{\partial S \partial V}$$

Ved S solo
gaux CORRETTI!

$$= \frac{1}{2} \left\{ \Delta S \Delta T - \Delta V \Delta P \right\}$$

adesso posso esprimere Δ in funzione delle var che ho fatto + comodo

variabili T e V

esprimo

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

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

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = - \frac{\partial^2 F}{\partial V \partial T} \quad \text{Rel}$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T = - \frac{\partial^2 F}{\partial T \partial V} \quad \text{Max}$$

si cancellano $\leftarrow$

Variable T e V

(4)

$$\Delta A(T, V) = \frac{1}{2} \left\{ \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \Delta T^2 - \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \Delta V^2 \right\}$$

è diagonale

$$\left. \frac{C_V}{T} \right|_{T=T_0, V=V_0} - \left(\frac{1}{V K_T} \right)_{T=T_0, V=V_0}$$

$$P(\Delta T, \Delta V) \propto e^{-\frac{\Delta T^2}{2\sigma_T^2} - \frac{\Delta V^2}{2\sigma_V^2}}$$

temperatura
sottosistema

$$\sigma_T^2 = \frac{\kappa T^2}{C_V} \quad \text{dove } \kappa \text{ è costante } T \text{ o } A$$

$$\sigma_V^2 = \kappa T V K_T$$

$$\sigma_T^2 = \langle (T - T_0)^2 \rangle$$

analog σ_V

T e V solo
GAUX
CORRELATE!

Variable S e P

$$\Delta T(S, P) = \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_P \Delta S + \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_S \Delta P$$

$$\Delta V(S, P) = \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_P \Delta S + \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_S \Delta P$$

$$\Delta A(S, P) = \frac{1}{2} \left\{ \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_P \Delta S^2 - \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_S \Delta P^2 \right\}$$

relation
as Maxwell

potenziale
termodinamico
Entalpia $H = U + PV$

S e P sono
Gaux Correlate

$$\sigma_S^2 = \kappa C_P$$

$$\sigma_P^2 = \frac{\kappa T}{V K_S}$$

Le fluttuazioni termiche sono molto
nel limite termodinamico

(5)

Variables intensive

$$\sigma_T^2 = \frac{KT^2}{C_V} \sim \frac{1}{N} \quad \sigma_T \sim \frac{1}{\sqrt{N}} \rightarrow 0$$

(C_V) ← estensiva ~ N

$$\sigma_P^2 = \frac{KT}{V K_S} \sim \sigma_P \sim \frac{1}{\sqrt{N}} \rightarrow 0$$

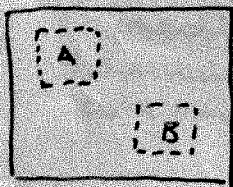
(V K_S) ← ~ N

Variables extensive

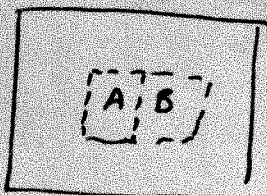
$$\frac{\sqrt{\sigma_V^2}}{V} = \frac{\sqrt{KT K_T}}{\sqrt{V}} \sim \frac{1}{\sqrt{N}} \rightarrow 0$$

$$\frac{\sqrt{\sigma_S^2}}{S} = \frac{\sqrt{K C_P}}{S_{K \sim N}} \sim \frac{1}{\sqrt{N}} \rightarrow 0$$

I sottosistemi macroscopici hanno fluttuazioni
termiche indipendenti che scalano come
l'inverso del loro volume



senza interazioni



interazione di superficie

RISPOSTE DEL SISTEMA & FLUTT TERMODIN

$$\begin{array}{c} \Delta V \Big|_{T=\text{const}} = \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \Delta P \\ \uparrow \qquad \qquad \qquad \uparrow \\ \text{risposta} \qquad \qquad \text{sollecitazione} \\ \text{estensiva} \qquad \qquad \text{intensiva} \\ \downarrow \qquad \qquad \qquad \downarrow \\ \Delta S \Big|_{P=\text{const}} = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P \Delta T \end{array}$$

"funzione" di risposta

$$\left| \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \right| = +V\kappa_T \qquad \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P = \frac{C_P}{T}$$

ma ho anche che

$$\sigma_V^2 = K T V \kappa_T \qquad \sigma_S^2 = K C_P$$

dunque

$$\sigma_V^2 = K T \left| \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \right| \qquad \sigma_S^2 = K T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P$$

fluttuazione
quadratica
media
della variabile
estensiva

$$= K T$$

Risposta termodin.
alla sollecitazione
intensiva termodin.
conjug

Risposta lineare
in termodinamica