

Trasf. di Legendre in Meccanica e Termodinamica

+ Relations
di Maxwell

Usando questa in meccanica si introduce la TL partendo da una Funzione Convessa

$$f(x) \quad f''(x) > 0 \Rightarrow \text{CONVEX}$$



$$f(x) \xrightarrow{TL} \bar{f}(p)$$

$$\bar{f}(p) = px - f(x(p)) \quad x(p): p = \frac{\partial f}{\partial x}$$

CONIUGATI



trasf. di Legendre

Un esempio di questo è la trasf. che fa passare da Lagrangiana ad Hamiltoniana

$$L = L(x, \dot{x}) \quad \text{LAGRANGIANA}$$

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{x}} - \frac{\partial L}{\partial x} = 0 \quad \text{eq di Lagrange}$$

Passo da LAGRANGIANA ad HAMILTONIANA con

$$H(p, x) = p\dot{x} - L(\dot{x}(p), x)$$

p ed x si dicono CONIUGATI secondo Legendre

1° In TERMODINAMICA passò dal
 POTENZIALE TERMODINAMICO $W(A)$
 A QUELLO $\bar{W}(\bar{A})$ con $\bar{A}$ ed A CONIUGATI TERMOD

$$\bar{W}(\bar{A}) = W(A) - \bar{A}A$$

$$\bar{A} = \frac{\partial \bar{W}}{\partial A} \quad \text{mentre} \quad A = -\frac{\partial \bar{W}}{\partial \bar{A}}$$

in fatti

$$d\bar{W} = dW - \bar{A}dA - Ad\bar{A} = \cancel{\frac{\partial W}{\partial A}dA} - \bar{A}dA - Ad\bar{A}$$

con queste definizioni

- passiamo da $U(S, V)$ a $F(T, V)$
 dobbiamo passare dalle variabili Stato coniugate T

$$F = U - \bar{A}A$$

$$\bar{A} = \frac{\partial U}{\partial A} = \frac{\partial U}{\partial S} = T \Rightarrow F = U - TS$$

allora dopo queste definizioni $S = -\frac{\partial F}{\partial T}$

- passiamo da $F(V, T)$ a $G(P, T)$

$$G = F - \bar{A}A$$

$$\bar{A} = \frac{\partial F}{\partial A} = \frac{\partial F}{\partial V} = -P \Rightarrow G = F + PV \Rightarrow V = \frac{\partial G}{\partial P}$$

• Passiamo da $F(T, V, N)$ ad $\Omega(T, V, \mu)$

adesso devo considerare che l'energia interna di un sistema aumenta se io introduco + particelle di una quantità μ

$$dU(S, V, N) = dU(S, V) + \mu dN$$

amalgamate

$$dF = -PdV - SdT + \mu dN$$

dunque $A = N$ e quindi

$$\Omega = F - \bar{A}A$$

$$\bar{A} = \frac{\partial F}{\partial A} = \frac{\partial F}{\partial N} = \mu$$

$$\Omega = F - \mu N \Rightarrow N = - \frac{\partial \Omega}{\partial \mu}$$

I potenziali termodinamici hanno
convessità definita

Se definiamo la T_L come sopra abbiamo

$\frac{\partial^2 W}{\partial A^2} < 0$ Questo non significa equilibrio instabile
perché LUNGO UNA TRASFO IRREV

$\Delta W \leq 0$
 è solam. una relazione fra diversi stati di eq

Relazioni di Maxwell e Terzo - Coring

potenziale $W(\bar{A}, \bar{B})$

siano $A \leftrightarrow A$

ed $B \leftrightarrow B$

$\bar{A} \leftrightarrow A$
 $\bar{B} \leftrightarrow B$

VARIABILI TERMO/CONIUG

potenziale $W(A, B)$

cio' significa che

$$\bar{A} = \left(\frac{\partial W}{\partial A} \right)_B \quad \bar{B} = \left(\frac{\partial W}{\partial B} \right)_A$$

il fatto che W sia funzione di stato
implica che

$$\frac{\partial^2 W}{\partial A \partial B} = \frac{\partial^2 W}{\partial B \partial A}$$

differenziale esatto

indip. dal cammino

$$\left(\frac{\partial \bar{B}}{\partial A} \right)_B = \left(\frac{\partial \bar{A}}{\partial B} \right)_A$$

Relazioni di Maxwell

- Esempio coppia $V, T \leftrightarrow P, S$

$$A = V$$

$$B = T \Rightarrow W = F$$

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

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

- Coppia $P, T \leftrightarrow V, S$

$$A = P$$

$$B = T \Rightarrow W = G$$

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

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

Relations & Maxwell's eqns

~~$S(u, v)$~~ ~~or~~ $U(S, V)$ vs ~~$F(T, V)$~~

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

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

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

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

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

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

$$T = \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_P \rightarrow \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_S = \frac{\partial^2 H}{\partial P \partial S}$$

$$V = \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_S \rightarrow \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_P = \frac{\partial^2 H}{\partial S \partial P}$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \leftarrow H$$

$$S = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P \rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T = - \frac{\partial^2 G}{\partial P \partial T}$$

$$V = \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T \rightarrow \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{\partial^2 G}{\partial T \partial P}$$

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