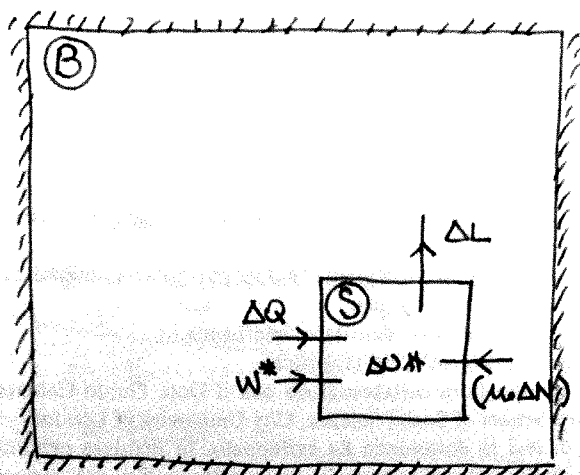


STADIUM + TERMODINAMICA FLUTTUAZIONI TERMODINAMICHE



B: bagno $P_0 T_0 (\mu_0)$

S: sistema $P T (\mu)$
 $V S (N)$

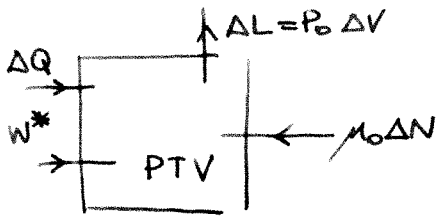
FLUTTUAZIONE
come TRASFO. TERMODIN.

Sistema $\rightarrow$ chiuso $\Delta N = 0$
 $\rightarrow$ aperto $\Delta N \neq 0$

bagno + sistema $\rightarrow$ ISOLATO

Stabilità: se $P \neq P_0$ e/o $T \neq T_0$ come fluttuazione
il sistema è ricondotto alle condizioni
di equilibrio $T = T_0$, $P = P_0$ ed in quali
condizioni?

fluttuazioni: se ipotizzo una distribuzione statistica
delle fluttuazioni di S posso calcolare in
termini di funzioni termodinamiche
le loro ampiezze?



P_0, T_0

Termodin
Fluttua **I**

Termodinamico
sistema + bagno

STABILITÀ TERMODIN

$$T_0 \Delta S \geq \Delta Q$$

temp sorgente = temp bagno
termico

$$\Delta L = P_0 \Delta V$$

pressione contro cui è fatto il lavoro

$$\Delta Q = \Delta U + \Delta L - W^*$$

↑ calore

↑ lavoro fornito al sistema

input fornito al sist

o meglio

output

$$W^* + \Delta Q = \Delta U + \Delta L$$

$$W^* + T_0 \Delta S \geq \Delta U + P_0 \Delta V \quad (-\mu_0 \Delta N)$$

sist

$$W^* \geq \Delta U + P_0 \Delta V - T_0 \Delta S \quad (-\mu_0 \Delta N)$$

↑ bagno

differentiale

$$\Delta A \leq W^*$$

$$\delta W^* = 0 \quad \Delta A \leq 0$$

minimo della
disponibilità

$$A = U + P_0 \Delta V - T_0 S \quad (-\mu_0 \Delta N)$$

Disponibilità

la variazione massima esteriore ($-W^*$)
da un sistema $\leq -\Delta A$

Var param controllo $\rightarrow$ stato termo di harvilo

$$A(S, V; P_0, T_0) = U(S, V) + P_0 V - T_0 S - (\mu_0 N) \quad (b)$$

$$A \neq G !!$$

$$G = U + PV - TS$$

$\downarrow$ del sistema!

$$G(P, T)$$

* notare che per Gibbs Duhamel

$$U + PV - TS - \mu N = 0$$

e quindi

$$A = A - \emptyset =$$

$$= -(P - P_0)V + (T - T_0)S + (\mu - \mu_0)N$$

$$dA = dU + P_0 dV - T_0 dS$$

$$dA = T dS - p dV + P_0 dV - T_0 dS$$

$\uparrow$ gr st $\uparrow$

$\uparrow$ bagno $\uparrow$

$$dA = (T - T_0) dS - (P - P_0) dV + (\mu - \mu_0) dN$$

se introduco part che devo fare in
lavoro favorito dal potenziale chimico ext

$$W^* + \mu_0 \Delta N + \Delta Q = \Delta U + P_0 \Delta V$$

$\uparrow$
energia

devo pagare x estrarre del bagno 1 particella

se estraggo una particella dal bagno

il bagno ~~aumenta~~ ^{diminuisce} la sua energia di μ_0

il sistema aumenta la sua energia di μ_0

$$A(S, V, N; P_0, T_0, \mu_0) = U(S, V, N) + P_0 V - T_0 S - \mu_0 N$$

$$dA = (T - T_0) dS - (P - P_0) dV + (\mu - \mu_0) dN$$

$$T = T_0$$

$$P = P_0$$

$$\mu = \mu_0$$

} eq

condizioni di lavoro

$$E_T = T - T_0 \quad E_P = P - P_0 \quad E_\mu = \mu - \mu_0$$

$$\begin{array}{l} T > T_0 \dots dS < 0 \rightarrow T \downarrow \\ P > P_0 \dots dV > 0 \rightarrow P \downarrow \\ \mu > \mu_0 \dots dN < 0 \rightarrow \mu \downarrow \end{array}$$

stabilità

Stabilità $\rightarrow$ convessità in S, V

per una f in 2 variabili considero
la matrice delle der 2^e (Hessiano)

$$H = \begin{bmatrix} \left(\frac{\partial^2 A}{\partial S \partial S} \right)_V & \frac{\partial^2 A}{\partial V \partial S} \\ \frac{\partial^2 A}{\partial S \partial V} & \left(\frac{\partial^2 A}{\partial V \partial V} \right)_S \end{bmatrix} \quad \begin{array}{l} \text{per } V=V_0 \text{ tale che } T=T_0 \\ S=S_0 \text{ tale che } P=P_0 \\ \text{equilibrio} \end{array}$$

lungo "S"  $\left(\frac{\partial^2 A}{\partial S^2} \right)_V \geq 0 \quad (a)$

lungo "V"  $\left(\frac{\partial^2 A}{\partial V^2} \right)_S \geq 0 \quad (b)$

se A funzione di stato è vero che
qualcosa di estremo se anche

$$\det H \geq 0 \quad (c)$$

$$a) \quad \frac{\partial^2 A}{\partial S^2} = \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_V = \frac{\left(\frac{\partial T}{\partial U} \right)_V}{\left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_V} = \frac{\frac{1}{C_V}}{\frac{1}{T}} = \frac{T}{C_V} > 0$$

$$\boxed{C_V > 0}$$

$$b) \left(\frac{\partial^2 A}{\partial V^2} \right)_S = - \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_S \geq 0$$

$$K_S = - \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_S \quad \text{Compress. isentropica}$$

perché così è positiva

$$\frac{1}{VK_S} \geq 0 \quad \boxed{K_S \geq 0}$$

$$c) \begin{vmatrix} \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_V & \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S \\ - \left(\frac{\partial P}{\partial S} \right)_V & - \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_S \end{vmatrix} \geq 0$$

→ stessa condizione
per la compressibilità
adiab.

$$\frac{\partial(T; -P)}{\partial(S; V)} \quad \text{jacobiano}$$

$$\frac{\partial(T; -P)}{\partial(S; V)} = \frac{\partial(T; -P)}{\partial(T; V)} \frac{\partial(T; V)}{\partial(S; V)}$$

↑ voglio elim

S in funzione della var indep T

$$\frac{\partial(T; -P)}{\partial(T; V)} = \begin{vmatrix} 1 & - \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \\ - \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V & - \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \end{vmatrix} = - \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T$$

$$\frac{\partial(T; V)}{\partial(S; V)} = \begin{vmatrix} \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_V & \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S \\ \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_V & \left(\frac{\partial V}{\partial V} \right)_S \end{vmatrix} = \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_V$$

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

$$- \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = K_T$$

$$\uparrow T/C_V$$

Compressibilità isentropica termica

$$\det H \geq 0 \quad \boxed{K_T \geq 0}$$

a) $T \longleftrightarrow S \quad (V = \text{const})$
 sollecit. risposta

$$C_V \geq 0 \leftarrow \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_V = \frac{T}{C_V} \Rightarrow \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \right) \geq 0 \quad \underline{\underline{U \text{ CONVEXA}}}$$

b) $P \longleftrightarrow V \quad (S = \text{const})$
 sol. risposta

$$K_S \geq 0 \leftarrow - \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_S = \frac{1}{V K_S} \Rightarrow \left(\frac{\partial^2 H}{\partial P^2} \right)_S \leq 0 \quad \underline{\underline{H \text{ CONCAVA}}}$$

c) $P \longleftrightarrow V$
 sol. risposta

$$K_T \geq 0 \leftarrow - \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \Rightarrow \left(\frac{\partial^2 G}{\partial P^2} \right)_T \leq 0 \quad \underline{\underline{G \text{ CONCAVA}}}$$