

STATO LIQUIDO - FLUIDO

(1)

Oggi giorno sappiamo che la materia è costituita da particelle di varie nature (sub-molecolari) le quali si mettono insieme a formare particelle composte, ^{atomi e molecole}.

D'altra parte ~~sappiamo~~ sappiamo che i sistemi fisici "macroscopici" sono di dimensioni molto più grandi di quelle caratteristiche di tali particelle ^{composte}, ~~obbediscono~~ alle leggi della Termodinamica una disciplina che nasce con le rivoluzionarie macchine (1760), prima che l'ipotesi atomica di Democrito, prima e poi dopo, fosse verificata e universalmente accettata.

Inoltre alla Termodinamica, ~~vennero anche sviluppate~~ che ~~per~~ si occupa principalmente di sistemi all'equilibrio o di processi trasformazioni (reversibili o meno) ~~ma~~ e quindi di legare i loro stati iniziali e finali, vennero anche sviluppate discipline che invece si occupano di descrivere le dinamiche di tali sistemi, considerati come dei campi continui, come pure per conoscere della natura atomistica, ma locali come nei quali esiste una dipendenza dalle grandezze nello spazio e nel tempo delle variabili ^{che possono essere finite} ~~locali~~ del sistema.

Queste discipline si occupano specificamente delle dinamiche dei solidi ^e delle dinamiche dei fluidi (liquidi o gas), ^{e sono basate, del}

~~si utilizzano~~ molto di volte teorico, sull'uso di EDP ottenute

Rimangono tuttavia per la natura, delle teorie ^{principali} ~~base~~ di fenomenologiche (come la Termodinamica), come che esprimono ~~le~~ i comportamenti di interesse in termini di alcune grandezze, detti coefficienti materiali (come ~~le~~ ^{la} cui valore dipende dalla specifica sostanza in esame) che

16

che non possono essere ricavati all'interno delle
teorie stesse ma devono essere, od ottenuti con misure
sperimentali, oppure ricavati, a partire da una teoria
microscopica della materia.

Una teoria microscopica della materia è quella teoria, che,
assegnate le ^{leggi di} interazioni tra i costituenti della materia, è
capace di ricavare il comportamento macroscopico
della materia. Una tale teoria è fornita dalla Meccanica
Statistica che affrontate più in là nel corso di studi.

~~La parte come una si occupa di derivare le leggi del
comportamento macroscopico dalle leggi microscopiche.~~

In questo corso ci occuperemo essenzialmente di studiare
il comportamento macroscopico e locale di fluidi.

~~Nella prima parte del corso definiremo~~

Il corso è diviso in 2 parti (e 2 docenti), ~~prima~~ una
prima parte in cui si derivano le leggi della statica
e della dinamica dei fluidi, una seconda parte in
cui si studiano fenomeni particolari legati all'atmosfera e
all'oceanografia come introdurre alle LS in quelle discipline.

La prima parte del corso è a sua volta divisa in due parti, la prima
in cui si approfondiscono concetti di Termodinamica dai sistemi
macroscopici, con particolare attenzione al comportamento di fluidi
e transizioni tra vari stati fluidi della materia, la seconda
parte in cui si derivano le equazioni per il comportamento dinamico
dei campi locali, che saranno poi utilizzate nella seconda
parte del corso.

Prima di iniziare con la termodinamica cerchiamo una definizione operativa di stato fluido.

Sappiamo, dalle scuole elementari, che mentre un solido ha forma e dimensioni ben definite, un liquido ha dimensioni definite ma assume la forma del contenitore che lo contiene. Un gas invece non ha nemmeno dimensioni definite essendo in grado di invadere tutto lo spazio a disposizione.

Ci sono tuttavia materiali che sono difficilmente classificabili secondo questi criteri. Alcuni materiali polimerici (come i cui costituenti elementari sono lunghe catene molecolari) appaiono come solidi, ma aspettando un tempo sufficientemente lungo, ~~non~~ ~~non~~ ~~non~~ assumono la forma del contenitore che li contiene. I vetri hanno un comportamento simile.

La distinzione fondamentale tra liquido e solido deve quindi essere basata sulla risposta nel tempo ad una forza applicata. Un sistema che è capace di deformazione sotto una sollecitazione, ma torna allo stato iniziale quando la forza è rimossa è detto elastico. Se invece la deformazione permane in assenza di forza il sistema è anelastico (plastico). La risposta di un solido è principalmente elastica, quella di un liquido principalmente anelastica.

Però i rimbalzi di una pietra sulla superficie dell'acqua mostrano che anche questa definizione ha i suoi limiti.

La distinzione tra liquido e gas è ancora più sfuggente poiché sappiamo che (per azione capillare) è possibile andare da uno stato all'altro senza attraverso nessuna transizione di fase.

Dobbiamo comunque ricordare che il comportamento macroscopico (diagrammi di fase) ~~dipende~~ dipende da una data sostanza al suo

ottenere variando di poco i valori di alcune variabili termodinamiche (ad esempio T e p) e senza necessariamente cambiare le nostre microscopie delle interazioni tra i costituenti del sistema.

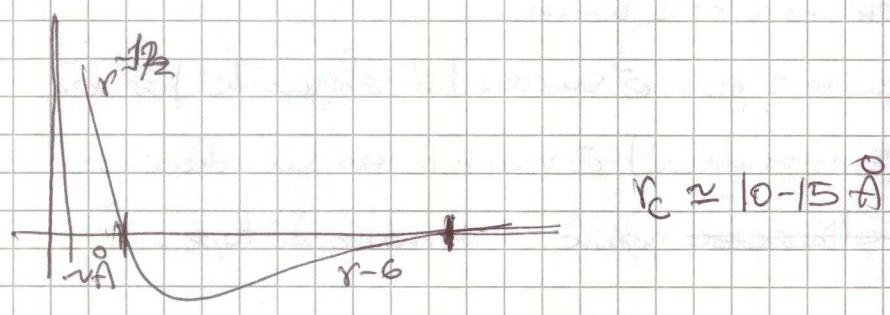
Se consideriamo un sistema costituito da molecole monoatomiche (gas raro) è possibile immaginare che i singoli atomi come particelle elementari che interagiscono tra loro per mezzo di un potenziale di coppia. Perché possiamo dimenticarci del fatto che gli atomi sono formati da nuclei ed elettroni? Si tratta della differenza di scale di energie tra le interazioni tra atomi e quelle che riguardano il legame di elettroni e nuclei.

Considerando per esempio il semplice idrogeno, l'energia per estrarre un elettrone dalla molecola H_2 ~~è circa 12 eV~~ dell'ordine dell'eV $\approx 12000 K$

mentre la scala delle fasi condensate dell' H_2 si svolge intorno ai ~~100 K~~ (Punto critico: $T_c \approx 30 K$, $p_c \approx 2 atm$).

quindi le differenze nelle energie in gioco, fa sì che ~~è~~ possibile rappresentare il sistema microscopico come un insieme di molecole con interazioni efficaci di coppia.

Per sistemi monoatomici, deriveremo più in là alcuni tipi di interazioni. Per ora consideriamo il tipico caso di un fluido semplice in cui la legge di interazione ~~è~~ del tipo LJ:



Per un tale sistema è facile capire ~~qualitativamente~~

qualitativamente il comportamento.

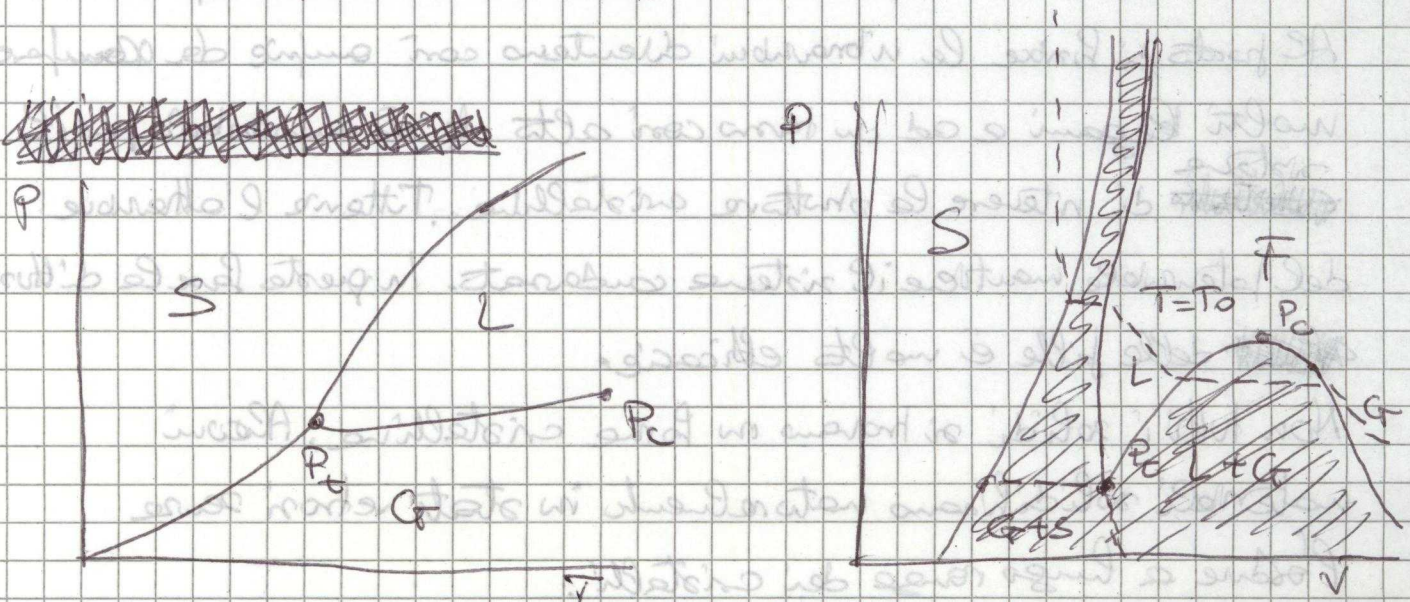
Ad alte densità ^{sono molto vicini e} gli atomi si respingono molto fortemente e tendono ad ordinarsi in strutture regolari per minimizzare la loro energia (aerea libera in realtà). Questo è lo stato solido cristallino. Quando la densità diminuisce gli atomi sono in media più lontani e quindi si attraggono.

Se la temperatura (energia cinetica) è sufficientemente bassa ~~il sistema~~ il sistema presenta una certa coesione dovuta a queste attrazioni e siamo lo stato liquido. Se però la temperatura cresce questa coesione diventa sempre più debole ed a un certo punto il sistema diventa gas. % $\Rightarrow$

DA PAGINA 385

Dobbiamo pensare ~~gli~~ gli atomi come palle clastiche o quantistiche? Dipenderà dalle condizioni esterne.

Il criterio per decidere che tipo di matematica adottare è confrontare la lunghezza d'onda termica dell'atomo con la distanza media tra le particelle nel sistema. Si scopre che, a parte l'~~elio~~ elio, per le altre molecole in discorso tutto particolare, e in parte l'idrogeno, tutti gli ~~effluvi~~ fluidi possono essere trattati come palle clastiche. (vedi HMD).



Sia il solido che il liquido hanno energie tipiche, che dipendono dalle forze e dalle nature delle interazioni. Poiché nelle fasi condensate queste forze tengono le particelle a distanze ben definite, chiamiamo tali forze di legame. Tali forze possono derivare da diversi meccanismi ma in ogni caso hanno origine nella struttura elettronica degli atomi che compongono il sistema.

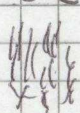
Nella fase "cristallina" gli atomi si ordinano in posizioni che si ripetono nello spazio, in genere in solidi naturali è formato da molti piccoli cristalli, ma in laboratorio si possono crescere sistemi monocristallini (single crystals).

La caratteristica dei solidi cristallini è la presenza di ordine spaziale a lungo portata. In questa fase gli atomi sono localizzati attorno a precise posizioni spaziali e vibrano a cause dell'agitazione termica.

Se scaldiamo un cristallo poco sotto la temperatura di fusione le ~~vibrazioni~~ ampiezze delle oscillazioni crescono causando la rottura di questi legami e la possibilità per le particelle coinvolte di scambiare posizioni con le vicine, dando origine ad un meccanismo di diffusione a salti. Questo avviene prima alla superficie del cristallo, che nel bulk (non osservabile). Al punto di fusione le vibrazioni diventano così ampie da rompere molti legami e ad un tempo così alto da essere impossibile per il ~~sistema~~ di mantenere la struttura cristallina. Tuttavia l'attrazione del potenziale mantiene il sistema condensato. In questa fase la diffusione delle particelle è molto efficace.

Non tutti i solidi si trovano in forme cristalline. Alcuni materiali solidificano naturalmente in stati vetrosi senza l'ordine a lungo range dei cristalli.

Questi solidi sono chiamati amorfi. In questi materiali gli atomi hanno ancora una disposizione caratteristica, ed è possibile la presenza di cluster di atomi che ricordano l'ordine del cristallo. Tuttavia l'ordine a lungo range è perso e la struttura somiglia più a quella di un liquido. In questi casi (amorfi e liquidi) si parla di ordine a corto range. L'esistenza di solidi amorfi è la prova che la differenza tra lo stato solido e liquido ~~non dipende~~ è più legata alla rigidità del materiale che alla struttura microscopica degli atomi.

- Simmetrie :
- nello stato cristallino il sistema ha simmetria discreta di traslazione e di rotazione. Ad esempio in una struttura cubica semplice hanno traslazione di un vettore di cella o rotazione di 90° intorno ad un asse che coincide con il vettore di cella.
 - nello stato amorfo o liquido ^(semplice e non cristallino) il sistema ha simmetria di traslazione e rotazione continue come hanno traslazione e rotazione di un vettore qualsiasi.
 - cristalli liquidi: a simmetria traslazionale ma non rotazionale (fase nematica) 
 - b) ordine orientazionale e traslazionale in una o due direzioni ^(fase smectica) ~~(birefringente)~~

Nello stato liquido e gas (fluidi)

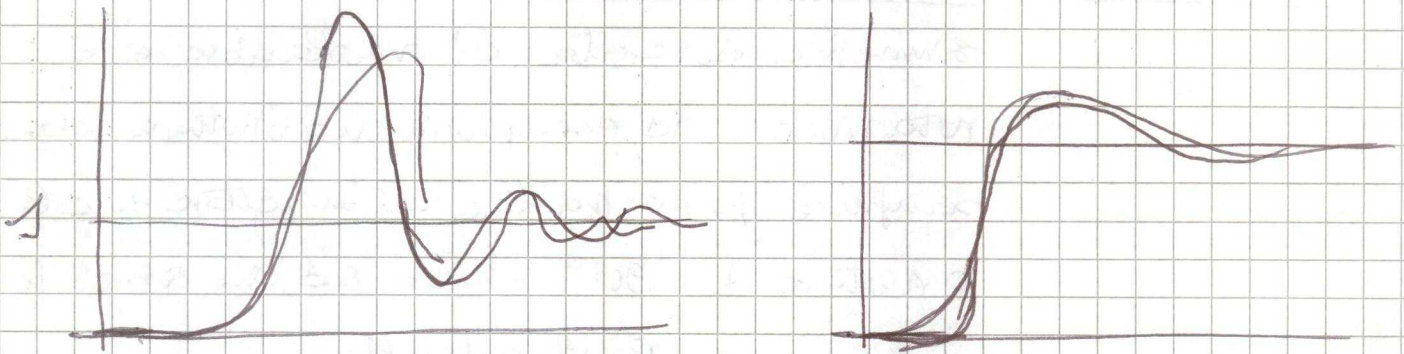
si può avere una misura dell'ordine a corto-range
~~nei~~ delle probabilità che data sia particella del
 fluido ne trovi un'altra ad una certa distanza r :

$$P(\vec{r})$$

Poiché il sistema è omogeneo e isotropo (all'equilibrio
 in assenza di campi esterni!!) la $P(\vec{r})$ dovrà
 dipendere dal solo modulo di $\vec{r}$: $|\vec{r}|$

$$\Rightarrow P(\vec{r}) = P(|r|)$$

e per un fluido semplice è del tipo:



TORNARE ALLA PAGINA 3 !!

La termodinamica parte dall'osservazione che le sostanze ~~esiste~~ condensate esiste in stati macroscopici ~~non~~ stabili e che non cambiano nel tempo, caratterizzati da proprietà meccaniche ben definite. Tali proprietà cambiano se si cambiano le condizioni esterne del sistema, ma gli stati di sistema possono essere riprodotti se si riportano i vincoli esterni ai valori corrispondenti. Quando il sistema avrà raggiunto lo stato di equilibrio, ci rimane indifferente o non di cambiamento dei vincoli esterni.

La termodinamica si occupa di descrivere il comportamento di sistemi con molti gradi di libertà, dopo che questi hanno raggiunto il loro equilibrio termico - uno stato in cui la storia passata è dimenticata e tutte le quantità macroscopiche cessano di cambiare nel tempo.

Una caratteristica di questi sistemi è che, nonostante contengano infiniti gradi (~~non~~ 10^{23}) di libertà, il loro stato macroscopico (termodinamico) può essere completamente specificato in termini di poche variabili - LE FUNZIONI DI STATO

Si possono definire molte funzioni di stato per un sistema, ma solo poche sono indipendenti. In pratica si scelgono come variabili di stato grandezze che sono sperimentalmente accessibili. La termodinamica descrive poi il modo di ricavare tutte le altre funzioni di stato.

Le funzioni di stato possono essere **ESTENSIVE** o **INTENSIVE**
Estensive: cambiano in valore quando la taglia del sistema cambia

INTENSIVE: non cambiano con la taglia del sistema.

46

Alcune coppie di variabili int-est appaiono legate perché sono forze generalizzate (intensive) e spostamenti generalizzati (estensive) che appaiono nell'espressione del lavoro termodinamico,

esempi: $N-\mu$, $p-V$, $M-H$ (magnetizzazione
campo magnetico)

$L-T$ (lunghezza-tensione)

$A-\sigma$ (area-tensione superficiale)

$E-P$ (campo elettrico-polarizzazione)

$T-S$

Altre variabili di stato sono le ~~condotte~~ funzioni di risposta, i potenziali termodinamici,

la funzione di stato è una funzione che dipende solo dal valore delle variabili di quello stato. Questo significa che se parto da uno stato ad un altro il cambiamento in una ~~variabile~~ funzione di stato dipende solo dagli stati iniziale e finale e non dal cammino percorso da connettere i due stati.

Matematicamente ~~invece~~ le variabili delle funzioni di stato corrispondono a differenziali esatti:

$$F(x_1, x_2) \rightarrow dF = \left(\frac{\partial F}{\partial x_1} \right)_{x_2} dx_1 + \left(\frac{\partial F}{\partial x_2} \right)_{x_1} dx_2$$

se F e le sue derivate sono continue e se vale:

$$\left[\frac{\partial}{\partial x_2} \left(\frac{\partial F}{\partial x_1} \right)_{x_2} \right]_{x_1} = \left[\frac{\partial}{\partial x_1} \left(\frac{\partial F}{\partial x_2} \right)_{x_1} \right]_{x_2}$$

valore dF è un differenziale esatto.

5

Conseguenze: 1) $F(B) - F(A) = \int_A^B dF$ non dipende dal percorso

2) $\oint_{\text{chiuso}} dF = 0$

3) Se conosco dF posso ottenere F a meno di una costante

RELAZIONI UTILI

Consideriamo 4 variabili di stato x, y, z, w tali che

$F(x, y, z) = 0$ e ~~w~~ w è funzione di x, y, z

① $\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = \frac{1}{\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z}$

Immagina: da $F(x, y, z) = 0 \rightarrow x = x(y, z)$
o $y = y(x, z)$

② $\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = -1$

e scriviamo i differenziali:

$$\begin{cases} dx = \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z dy + \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y dz \\ dy = \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z dx + \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x dz \end{cases}$$

eliminando dy si ottiene:

$$\left[\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x - 1\right] dx + \left[\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_y + \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y\right] dz = 0$$

$\Rightarrow$ $\begin{cases} ① \\ ② \end{cases}$

$$\textcircled{3} \left(\frac{\partial x}{\partial w} \right)_z = \left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial w} \right)_z$$

dim: (y, z) indipendenti $x = x(y, z)$

$$\frac{dx}{dw} = \left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z \frac{dy}{dw} + \left(\frac{\partial x}{\partial z} \right)_y \frac{dz}{dw}$$

a $z = \text{costante}$ $\frac{dz}{dw} = 0$ si ottiene $\textcircled{3}$

$$\textcircled{4} \left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z = \left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_w + \left(\frac{\partial x}{\partial w} \right)_y \left(\frac{\partial w}{\partial y} \right)_z$$

dim: $x = x(y, w)$

$$\frac{dx}{dy} = \left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_w + \left(\frac{\partial x}{\partial w} \right)_y \frac{dw}{dy}$$

diviso per dy

e considero $z = \text{costante}$

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z = \left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_w + \left(\frac{\partial x}{\partial w} \right)_y \left(\frac{\partial w}{\partial y} \right)_z$$

c.d.d.

EQUAZIONE DI STATO

⑥

L'eq. di Stato è una relazione funzionale tra variabili di stato di un sistema in equilibrio che riduce il numero di gradi di libertà indipendenti necessari per descrivere un sistema all'equilibrio.

Tipicamente lega le variabili termodinamiche del sistema (T, S) a quelle meccaniche (P, V).

Esempi:

① GAS IDEALE

$$PV = nRT = Nk_B T$$

② ESPANSIONE DEL VIRIALE:
(GAS REALI)

$$PV = Nk_B T \left[1 + \frac{N}{V} B_2(T) + \left(\frac{N}{V} \right)^2 B_3(T) + \dots \right]$$

$B_2(T)$ ^{secondo} ~~primo~~ coefficiente del viriale

$B_3(T)$ ^{terzo} ~~secondo~~ coefficiente del viriale.

} coefficienti
fenomenologici
(non si creano)
ottenuti dalla
teoria microscopica

③

③ Van der Waals (gas densi - liquidi)

$$\left[P + a \left(\frac{N}{V} \right)^2 \right] (V - Nb) = Nk_B T$$

$\downarrow$ $\downarrow$
termine di volume
correzione escluso

deriva da
densità dell'attrazione tra molecole $\propto \rho^2$

e tende a diminuire la pressione di un ipotetico gas perfetto.

④ SOLIDI: $V = V_0 (1 + \alpha_p T - \kappa_T P)$

} α_p = dilatazione termica
 κ_T = compressibilità
isoterma

↑
coefficienti fenomenologici
derivabili microscopicamente

Definizioni

66

- a) sistema in equilibrio: se le variabili meccaniche non cambiano nel tempo e non ci sono flussi macroscopici nel sistema
- b) Due sistemi sono separati da un muro isolante (non permette trasferimento di materia e energia) e ~~non~~^{nel} le coordinate termodinamiche dell'uno non inducono variazioni nell'altro sistema
- c) Due sistemi sono separati da una parete conduttrice e variazioni in un sistema inducono variazioni nell'altro.
- d) SISTEMA ISOLATO: non può scambiare né energia né materia con l'esterno
- e) SISTEMA CHIUSO: può scambiare energia ma non materia con l'esterno
- f) SISTEMA APERTO: può scambiare energia e materia con l'esterno.
- g) TRASFORMAZIONI REVERSIBILI: ~~sequenza di stati di equilibrio~~^{infinita} trasformazioni quasi statiche in cui il sistema rimane ^{ir}infinitamente vicino a stati di equilibrio. Queste sequenze di stati di equilibrio può essere invertite e il sistema riportato allo stato iniziale senza cambiare nessun cambiamento nelle variabili termodinamiche dell'ambiente (universo)
- h) TRASFORMAZIONI IRREVERSIBILI: (SPONTANEE) in queste trasformazioni il sistema non rimane vicino a stati di equilibrio. Sono spesso trasformazioni rapide e danno origine a flussi e disequilibri. Dopo una trasf. irreversibile il sistema non può essere riportato

nel suo stato iniziale senza cambiare lo stato dell'ambiente.

LEGGE ZERO: DUE CORPI IN EQUILIBRIO TERMODYNAMICO
CON UN TERZO CORPO SONO IN EQUILIBRIO
TRA LORO

PRIMA LEGGE: CONSERVAZIONE DELL'ENERGIA

Esiste una funzione di stato energia interna U
che può essere cambiata con lavoro meccanico δW
o scambiando calore δQ , o aggiungendo materia

$$dU = \delta Q - \delta W + \sum_i \mu_i dN_i$$

$$\delta W = p dV - J dL - \sigma dA - \vec{E} d\vec{P} - \vec{H} \cdot d\vec{M}$$

δQ e δW non sono differenziali esatti perché
il calore e il lavoro dipendono dal percorso

Y = forze generalizzate

X = spostamento generalizzato

$$dU = \delta Q + Y dX + \sum_i \mu_i dN_i$$

SECONDO PRINCIPIO: IL CALORE FLUISCE SPONTANEAMENTE
DA CORPI CALDI A CORPI FREDDI

a) la tendenza spontanea di un sistema verso l'equilibrio
termodinamico non può essere metita senza convertire
lavoro in calore

b) In un processo ciclico, non è possibile convertire calore da un
bagno caldo in lavoro senza allo stesso tempo trasferire
calore ad un bagno più freddo

c) il cambio di entropia di ogni sistema e il suo ambiente circostante (considerati insieme) è positivo e si annulla solo per processi che sono reversibili (come i gas in equilibrio).

~~Il secondo principio ci permette di introdurre una~~

nuova variabile di stato: L'ENTROPIA, connessa alla temperatura. L'entropia è una misura del disordine nel sistema, un modo per determinare la stabilità degli stati di equilibrio, e una quantità che lega trasformazioni reversibili e irreversibili.

~~Per trasformazioni reversibili definiamo~~

$$dS = \frac{\delta Q}{T} \quad \text{poiché } S \text{ è funzione di stato}$$

dS è un differenziale esatto.

Nelle trasformazioni irreversibili $dS > \frac{\delta Q}{T}$

$$\Rightarrow \boxed{dS \geq \frac{\delta Q}{T}} \quad \text{e l'uguaglianza vale per transf. reversibili.}$$

Per un sistema isolato: $\Delta S \geq 0$

Quindi ogni trasformazione che avviene in un sistema isolato può mantenere o crescere l'entropia del sistema a seconda se è reversibile o irreversibile.

FUNZIONI OMOGENEE:

L'entropia è estensiva, e additiva.

Per un sistema composto da un numero di sottosistemi indipendenti l'entropia è la somma delle entropie parziali,

$$S(U, X, \{N_i\})$$

$$S(\lambda U, \lambda X, \{\lambda N_i\}) = \lambda S(U, X, \{N_i\})$$

quindi l'entropia è una funzione omogenea di prima specie: aumentando tutte le variabili estensive di un fattore λ l'entropia cresce di un fattore λ

I e II principio: $\Rightarrow T ds \geq dU - \cancel{\lambda} dX - \sum_i \mu_i dN_i$ ④

d'uguaglianza vale per trans. reversibili

$$\Rightarrow \frac{d}{d\lambda} (\lambda S) = S = \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_{X, \{N_i\}} \frac{d(\lambda U)}{d\lambda} + \left(\frac{\partial S}{\partial X} \right)_{U, N_i} \frac{d(\lambda X)}{d\lambda} + \sum_i \left(\frac{\partial S}{\partial N_i} \right)_{U, X} \frac{d(\lambda N_i)}{d\lambda}$$

da ④ si vede che: $\left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_{X, N} = \frac{1}{T}$, $\left(\frac{\partial S}{\partial X} \right)_{U, N} = -\frac{Y}{T}$, $\left(\frac{\partial S}{\partial N_i} \right)_{U, X} = -\frac{\mu_i}{T}$

$$\Rightarrow S = \frac{U}{T} - \frac{YX}{T} - \sum_i \frac{\mu_i N_i}{T}$$

Equazione di Eulero

Le equazioni ④ sono dette equazioni di stato

L'eq. di Eulero è detta equazione fondamentale perché contiene tutte le possibili informazioni termodinamiche

al sistema.

86

Si capisce che tutte le variabili **ESTENSIVE** sono funzioni omogenee di grado uno, mentre le variabili intensive sono grandezze omogenee di grado zero:

$$F(x): F(\lambda^\alpha x) = \lambda^\alpha F(x) \quad \alpha = \text{grado di omogeneità}$$

L'equazione fondamentale può anche essere scritta:

$$\textcircled{44} \quad U(S, x, \{N_i\}) = T(S, x, \{N_i\}) S + Y(S, x, \{N_i\}) x + \sum_i \mu_i(S, x, \{N_i\}) N_i$$

poiché T , Y e μ_i sono tutte intensive possono dipendere solo da densità come $\frac{S}{x}$ / $\frac{N_i}{x}$

I e II principi $\Rightarrow dU = TdS + YdX + \sum_i \mu_i dN_i$

Se prendiamo le derivate di $\textcircled{44}$ e usiamo l'eq. precedente otteniamo la equazione di GIBBS-DUHEM

$$\boxed{0 = SdT + x dY + \sum_i N_i d\mu_i}$$

che lega tra loro i differenziali delle variabili intensive

Per un sistema ad una componente GD si riduce a:

$$d\mu = - \frac{S}{N} dT - \frac{x}{N} dY \quad \text{che mostra la ~~la~~ relazione$$

chiaramente come le grandezze intensive siano solo funzioni delle densità.

POTENZIALI TERMODINAMICI

9

In sistemi meccanici conservativi, il lavoro può essere accumulato sotto forma di energia potenziale e riutilizzato successivamente. ~~Lo stesso~~ In certe condizioni, lo stesso vale per i sistemi termodinamici. Possiamo immaginare ^{in una trasformazione reversibile} energia compiendo lavoro ~~al sistema~~ e poi recuperare eventualmente questa energia in forma di lavoro.

Questa forma di energia è detta ENERGIA LIBERA

Ci sono diverse forme di energia libera che dipendono dalle variabili termodinamiche considerate indipendenti (vincoli esterni).

L'energia libera ~~gioca~~ ^{nei} per i sistemi termodinamici ha un ruolo analogo a quello dell'energia potenziale per i sistemi meccanici ed è per questo detta POTENZIALE TERMODINAMICO.

ENERGIA INTERNA:

Se consideriamo $S, X, \{N_i\}$ indipendenti

scriviamo che

$$U(S, X, \{N_i\}) = TS + YX + \sum_i \mu_i N_i$$

$$dU \leq TdS + YdX + \sum_i \mu_i dN_i$$

Possiamo usare il fatto che dU è un differenziale esatto per ricavare relazioni tra le derivate di variabili intensive.

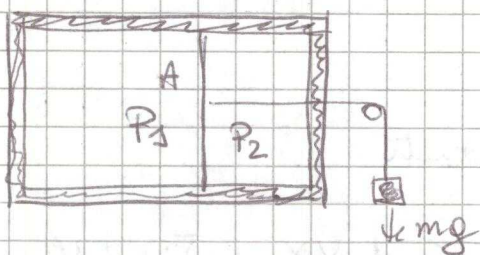
In fatti nelle derivate seconde l'ordine delle derivate è irrilevante e quindi RELAZIONI DI MAXWELL:

$$\left[\frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{x, N_i} \right]_{S, N_i} = \left[\frac{\partial}{\partial S} \left(\frac{\partial U}{\partial x} \right)_{S, N_i} \right]_{x, N_i} \Rightarrow \left(\frac{\partial T}{\partial x} \right)_{S, N} = \left(\frac{\partial Y}{\partial S} \right)_{x, N}$$

(its) relazioni analoghe:

$$\begin{cases} \left(\frac{\partial T}{\partial N_i} \right)_{S, x, N_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial S} \right)_{x, N_i} \\ \left(\frac{\partial Y}{\partial N_i} \right)_{S, x, N_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial x} \right)_{S, N_i} \\ \left(\frac{\partial \mu_j}{\partial N_i} \right)_{S, x, N_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial N_j} \right)_{S, x, N_{j \neq j}} \end{cases}$$

L'energia interna è un potenziale TERMODINAMICO (o ENERGIA LIBERA) perché nel caso di sistemi isolati sottoposti a trasformazioni reversibili, il cambiamento di energia interna corrisponde al minimo lavoro che può essere compiuto sul, o dal, sistema.
Consideriamo ad esempio un sistema chiuso e isolato.



$$\text{se } P_1 A + mg \geq P_2 A$$

lavoro è fatto ~~dal~~ dal gas da m.

$$\text{se } P_1 A + m < P_2 A \quad \text{lavoro è fatto dal gas su m.}$$

$$\Delta U = \Delta Q - \Delta W$$

ΔQ = scambio di calore con l'esterno

$$\Delta W = P \Delta V + \Delta W_{\text{free}}$$

$\uparrow$
cambio di volume

$\uparrow$ lavoro per spostare la massa

Perché per ipotesi il sistema è chiuso e isolato

$$\Delta Q = P \Delta V = 0$$

$$\Rightarrow (\Delta U)_{S, X, \{N_i\}} = -\Delta W_{free}$$

quindi per un processo reversibile
a $S, V, \{N_i\}$ costanti
il lavoro può essere immagazzinato
sotto forma di energia interna

Per un processo spontaneo (irreversibile) il lavoro può essere fatto a $S, V, \{N_i\}$ costanti solo se permettiamo scambi di calore con l'esterno:

$$\Delta U = \int dU < \int T dS - \int P dV - \Delta W_{free} + \sum_i \int \mu_i dN_i$$

dove gli integrali sono presi ⁱⁿ cammino reversibile da connettere gli stati iniziali e finali.

Se vogliamo che il processo avvenga a entropia costante $dS = 0$, $\Delta S < \int T dS = 0$, il calore deve necessariamente essere ceduto all'ambiente.

Quindi in un processo spontaneo: $(\Delta U)_{S, X, \{N_i\}} < -\Delta W_{free}$

Per un processo che avviene senza scambio di lavoro

$$(\Delta U)_{S, X, \{N_i\}} \leq 0$$

$\Rightarrow$ Uno stato di EQUILIBRIO a S, X, N_i ~~costanti~~
FISSATI E' UNO STATO DI MINIMA ENERGIA
INTERNA

ENTALPIA:

Se si vuole lavorare a n o a X costante ma a Y costante, allora l'energia interna non è più il giusto potenziale termodinamico.

Definiamo invece:

$$H(S, Y, N) = U(S, X, N) - XY \\ = TS + \sum \mu N$$

TRASFORMATA DI LEGENDRE: (vedi MS)

Le differenziale dell'entalpia si ricava facilmente

$$dH = TdS - XdY + \sum \mu dN$$

eq. di stato: $T = \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_{Y, N}$, $X = - \left(\frac{\partial H}{\partial Y} \right)_{S, N}$, $\mu = \left(\frac{\partial H}{\partial N} \right)_{S, Y}$

REL MAXWELL:

$$\begin{cases} \left(\frac{\partial T}{\partial Y} \right)_{S, N} = - \left(\frac{\partial X}{\partial S} \right)_{Y, N} \\ \left(\frac{\partial T}{\partial N} \right)_{S, Y} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial S} \right)_{Y, N} \\ \left(\frac{\partial X}{\partial N} \right)_{S, Y} = - \left(\frac{\partial \mu}{\partial Y} \right)_{S, N} \end{cases}$$

analogamente al caso del sistema chiuso e isolato per l'energia interna, per l'entalpia si ottiene:

$$\Delta H = \int dH \leq \int TdS - \int XdY + \int \mu dN$$

$$(\Delta H)_{S, Y, N} \leq -\Delta W_{\text{free}}$$

per sistemi isolati: $(\Delta H)_{S, Y, N} \leq 0 \Rightarrow$

lo stato di equilibrio a S, Y, N fissati è quello di minima ENTALPIA

ENERGIA LIBERA DI HELMHOLTZ

Sistema Canonico controllando T, X, N quindi le trasformate di Legendre in questione è:

$$F(T, X, N) = U(S, X, N) - TS = YX + \mu N$$

$$dF \leq -SdT + YdX + \mu dN$$

eq. di stato :

$$\begin{cases} S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{X, N} \\ Y = \left(\frac{\partial F}{\partial X}\right)_{T, N} \\ \mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T, X} \end{cases}$$

MAXWELL :

$$\left(\frac{\partial S}{\partial X}\right)_{T, N} = -\left(\frac{\partial Y}{\partial T}\right)_{X, N} \quad / \quad \left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{T, X} = -\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_{X, N}$$

$$\left(\frac{\partial Y}{\partial N}\right)_{T, X} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial X}\right)_{T, N}$$

$(\Delta F)_{T, X, N} \leq 0$ stato di equilibrio corrisponde al minimo dell'energia libera di Helmholtz.

GIBBS e GRAN POT.

FUNZIONI DI RISPOSTA

116

Le funzioni di risposta sono funzioni di stato che misurano le variazioni di altre funzioni di stato, si misurano in termiche e meccaniche.

CAPACITA' TERMICA : è la quantità di calore necessaria per cambiare la temperatura di un sistema.

Si può pensare di lavorare a X, N fissati o a Y, N fissati e quindi si avranno diverse capacità termiche.

Fissiamo X, N : Poiché $dN=0$ $\delta Q = dU - YdX$

$$TdS = \delta Q = dU - YdX = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{X,N} dT + \left(\frac{\partial U}{\partial X}\right)_{T,N} dX - YdX$$

~~Per definizione di $C_{X,N}$ si ha:~~

$$\Rightarrow \delta Q = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{X,N} dT \Rightarrow C_{X,N} = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{X,N}$$

CAPACITA' TERMICA : per definizione è la quantità di calore necessaria a cambiare la temperatura

A seconda delle variabili che si considerano indipendenti si avranno diverse capacità termiche.

$$(T, X, N): \quad \delta Q = TdS = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{X,N} dT + T \left(\frac{\partial S}{\partial X}\right)_{T,N} dX + T \left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{T,X} dN$$

In questo cambiamento X e N sono fissati e quindi $dX = dN = 0$

$$\text{quindi } \frac{\delta Q}{dT} = \left(\frac{\partial TdS}{\partial T}\right)_{X,N} = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{X,N}$$

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{X,N} \Rightarrow \boxed{C_{X,N} = -T^2 \left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2}\right)_{X,N}} = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{X,N}$$

E' possibile derivare però un'altra espressione molto utile per la capacità termica. Dalla relazione

$$\delta Q = dU + YdX = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{X,N} dT + \left(\frac{\partial U}{\partial X} \right)_{T,N} dX - YdX$$

$$\Rightarrow C_{X,N} = \left(\frac{\delta Q}{\partial T} \right)_{X,N} = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{X,N}$$

che lega la capacità termica a X costante alle variazioni di energia interne con la temperatura.

FUNZIONI DI RISPOSTA MECCANICA

sistemi PVT

da questo

Vogliamo sapere come cambia il volume se cambiano le premesse. Questa variabile è la compressibilità isoterma

$$\chi_T \equiv -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_{T,N} = \frac{1}{P} \left(\frac{\partial P}{\partial P} \right)_{T,N} = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial^2 G}{\partial P^2} \right)_{T,N}$$

Se la variabile termica indipendente è l'entropia invece della temperatura si ha la compressibilità isentrofica

$$\chi_S = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_{S,N} = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial^2 H}{\partial P^2} \right)_{S,N}$$

In più se vogliamo sapere come il volume cambia al cambiare di T definiamo l'espansività termica come

$$\alpha_{P,N} = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{P,N} = \frac{1}{P} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{P,N}$$

RELAZIONI UTILI:

a) $\chi_T (C_p - C_v) = TV \alpha_P^2$

b) $C_p (\chi_T - \chi_S) = TV \alpha_P^2$

$$\Rightarrow \frac{C_p}{C_v} = \frac{\chi_T}{\chi_S}$$

Unbino ora T e Y come variabili indipendenti e chiediamo la capacità termica:

$$\delta Q = T dS = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{Y,N} dT + T \left(\frac{\partial S}{\partial Y} \right)_{T,N} dY$$

~~$$\delta Q = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{Y,N} dT + T \left(\frac{\partial S}{\partial Y} \right)_{T,N} dY =$$~~

~~$$= T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{Y,N} dT + T \left(\frac{\partial S}{\partial Y} \right)_{T,N} dY$$~~

ma $\delta Q = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{X,N} dT + T \left(\frac{\partial S}{\partial X} \right)_{T,N} dX =$

$$= T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_X dT + T \left(\frac{\partial S}{\partial X} \right)_T \left[\left(\frac{\partial X}{\partial T} \right)_Y dT + \left(\frac{\partial X}{\partial Y} \right)_T dY \right] = \textcircled{4}$$

$$\Rightarrow C_{Y,N} = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{Y,N} = -T \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_{Y,N}$$

da $\textcircled{4}$ si ottiene anche:

$$C_{Y,N} = C_{X,N} + T \left(\frac{\partial S}{\partial X} \right)_T \left(\frac{\partial X}{\partial T} \right)_Y \quad \textcircled{5}$$

Del resto da $\delta Q = dU - Y dX = dU - Y \left[\left(\frac{\partial X}{\partial T} \right)_Y dT + \left(\frac{\partial X}{\partial Y} \right)_T dY \right]$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_X dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial X} \right)_T - Y \right] \left[\left(\frac{\partial X}{\partial Y} \right)_T dY \right]$$

si ha:

$$C_{Y,N} = C_{X,N} + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial X} \right)_{T,N} - Y \right] \left(\frac{\partial X}{\partial T} \right)_{Y,N} \quad \text{ovvero } \textcircled{6}$$

si ottiene: $T \left(\frac{\partial S}{\partial X} \right)_{T,N} = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial X} \right)_{T,N} - Y \right] = -T \left(\frac{\partial Y}{\partial T} \right)_{X,N}$

relazione di Maxwell

$$\Rightarrow - \left(\frac{\partial^2 Y}{\partial T^2} \right)_{X,N} = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial C_{X,N}}{\partial X} \right)_{T,N}$$

STABILITA' DELL'EQUILIBRIO

(13)

Abbiamo visto come l'entropia dello stato di equilibrio deve essere un massimo, ossia ogni fluttuazione dallo stato di equilibrio deve causare una diminuzione di entropia. Se non fosse così il sistema si potrebbe muovere spontaneamente ad un altro stato di equilibrio ad entropia maggiore. Questo significa che il precedente stato non era di equilibrio.

SISTEMA RT: EQUILIBRIO LOCALE

Consideriamo una miscela di α specie in un volume V_T diviso in due parti A e B, da una parete ~~porosa~~ ^o mobile porosa.

Poiché il sistema è chiuso e isolato ~~l'energia interna~~ ^o la

$$U_T = \sum_{\alpha} U_{\alpha} \quad , \quad V_T = \sum_{\alpha} V_{\alpha} \quad , \quad N_{Tj} = \sum_{\alpha} N_{\alpha j} \quad , \quad S_T = \sum_{\alpha} S_{\alpha}$$

Assumiamo che $\Delta U_T = \Delta V_T = \Delta N_{Tj} = 0$ (isolato e chiuso).

$$\Rightarrow \Delta U_A = -\Delta U_B \quad , \quad \Delta V_A = -\Delta V_B \quad , \quad \Delta N_{Aj} = -\Delta N_{Bj} \quad \forall j$$

In una trasformazione spontanea, la variazione di entropia sarà:

$$\begin{aligned} \Delta S_T &= \sum_{\alpha} \left[\left(\frac{\partial S_{\alpha}}{\partial U_{\alpha}} \right)_{V_{\alpha}, N_{\alpha j}} \Delta U_{\alpha} + \left(\frac{\partial S_{\alpha}}{\partial V_{\alpha}} \right)_{U_{\alpha}, N_{\alpha j}} \Delta V_{\alpha} + \sum_j \left(\frac{\partial S_{\alpha}}{\partial N_{\alpha j}} \right)_{U_{\alpha}, V_{\alpha}} \Delta N_{\alpha j} \right] + \\ &= \left(\frac{1}{T_A} - \frac{1}{T_B} \right) \Delta U_A + \left(\frac{P_A}{T_A} - \frac{P_B}{T_B} \right) \Delta V_A + \sum_j \left(\frac{\mu_{Bj}}{T_B} - \frac{\mu_{Aj}}{T_A} \right) \Delta N_{Aj} + \dots \end{aligned}$$

~~Per lo stato di equilibrio~~

Per lo stato di equilibrio l'entropia è massima e quindi le variazioni di ΔS rispetto alle ~~avanzate~~ a piccole variazioni delle variabili indipendenti devono essere

note. Ne segue:

(136)

$$\frac{1}{T_A} = \frac{1}{T_B} \quad \text{equilibrio termico}$$

$$\frac{P_A}{T_A} = \frac{P_B}{T_B} \quad \text{equilibrio meccanico}$$

$$\forall j: \frac{\mu_{Aj}}{T_A} = \frac{\mu_{Bj}}{T_B} \quad \text{equilibrio chimico}$$

Se la parete non è porosa abbiamo: $\Delta N_A = \Delta N_B = 0$ e quindi $\mu_{Aj} \neq \mu_{Bj}$ ($\forall j$). Se inoltre la parete è fissata in volume non avremmo avuto equilibrio meccanico $P_A \neq P_B$.

SISTEMA PVT: STABILITÀ LOCALE

La stabilità dello stato di equilibrio fare delle condizioni al contorno delle fluttuazioni di risposta. Consideriamo un sistema chiuso e isolato con una sola componente, e che come prima è diviso in due parti A, B. Siano $V_A^0, S_A^0, U_A^0, N_A^0$ il volume, entropia, energia interna e numero di pille nella parte A all'equilibrio. Chiamiamo P^0, T^0 e μ^0 le quantità estensive dell'equilibrio. Poiché il numero totale di pille è finito c'è una probabilità finita d'area delle fluttuazioni che può avvenire a U, V e N fissati. Poiché l'equilibrio è stabile, queste fluttuazioni minori causeranno una diminuzione di entropia. Assumiamo che localmente l'entropia può essere sviluppata in serie delle fluttuazioni delle variabili indipendenti:

$$S_A(U_A, V_A, N_A) = S_A^0(U_A^0, V_A^0, N_A^0) + \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V,N}^0 \Delta U_A + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{U,N}^0 \Delta V_A + \left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{U,V}^0 \Delta N_A + \frac{1}{2} \left\{ \Delta \left(\frac{\partial S_A}{\partial U_A}\right)_{V,N} \Delta U_A + \Delta \left(\frac{\partial S_A}{\partial V_A}\right)_{U,N} \Delta V_A + \Delta \left(\frac{\partial S_A}{\partial N_A}\right)_{U,V} \Delta N_A \right\} + \dots$$

dove:

$$\Delta \left(\frac{\partial S_\alpha}{\partial U_\alpha} \right)_{T,V} = \left(\frac{\partial^2 S}{\partial U^2} \right)_{V,N}^0 \Delta U_\alpha + \left[\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial S_\alpha}{\partial U} \right)_{V,N} \right]_{V,N}^0 \Delta V_\alpha +$$

$$+ \left[\frac{\partial}{\partial N} \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_{V,N} \right]_{V,V}^0 \Delta N_\alpha$$

e espressioni simili valgono per le altre variabili delle derivate. Le variabili sono definite rispetto all'equilibrio e quindi il termine del prim'ordine scompare. La variazione totale di entropia si ottiene sommando alle due parti:

$$\Delta S_T = \frac{1}{2} \sum_{A,B} \left\{ \Delta \left(\frac{\partial S_\alpha}{\partial U_\alpha} \right)_{V,N} \Delta U_\alpha + \Delta \left(\frac{\partial S_\alpha}{\partial V_\alpha} \right)_{U,N} \Delta V_\alpha + \Delta \left(\frac{\partial S_\alpha}{\partial N_\alpha} \right)_{U,V} \Delta N_\alpha \right\}$$

$$= \frac{1}{2} \sum_{A,B} \left\{ \Delta \left(\frac{1}{T} \right)_\alpha \Delta U_\alpha + \Delta \left(\frac{P}{T} \right)_\alpha \Delta V_\alpha - \Delta \left(\frac{\mu}{T} \right)_\alpha \Delta N_\alpha \right\} =$$

$$= \cancel{\frac{1}{2T} \sum_{A,B} \Delta T_\alpha \Delta U_\alpha} \quad \textcircled{*}$$

$$\textcircled{*} = - \frac{\Delta T}{T^2} \Delta U + \frac{\Delta P \Delta V}{T} - P \frac{\Delta T \Delta V}{T^2} - \frac{\Delta \mu \Delta N}{T} + \frac{\mu}{T^2} \Delta T \Delta N =$$

$$= - \frac{\Delta T}{T^2} [\Delta U + P \Delta V - \mu \Delta N] + \frac{1}{T} [\Delta P \Delta V - \Delta \mu \Delta N] =$$

$$= - \frac{\Delta T}{T^2} [T \Delta S - P \Delta V + \mu \Delta N + P \Delta V - \mu \Delta N] + \frac{1}{T} [\Delta P \Delta V - \Delta \mu \Delta N] =$$

$$= \frac{1}{T} [-\Delta T \Delta S + \Delta P \Delta V - \Delta \mu \Delta N] \quad \text{per ogni scatola}$$

 $\Rightarrow$

$$\Delta S_T = \frac{1}{2T} \sum_{A,B} [-\Delta T_\alpha \Delta S_\alpha + \Delta P_\alpha \Delta V_\alpha - \Delta \mu_\alpha \Delta N_\alpha]$$

VARIAZIONE DI ENTROPIA

Scegliamo come variabili termodinamiche indipendenti

$$\Delta T_\alpha, \Delta V_\alpha, \Delta N_\alpha:$$

$$\begin{cases} \Delta \mu_\alpha = \left(\frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_{P,N}^0 \Delta T_\alpha + \left(\frac{\partial \mu}{\partial P} \right)_{T,N}^0 \Delta V_\alpha + \left(\frac{\partial \mu}{\partial N} \right)_{T,P}^0 \Delta N_\alpha \\ \Delta S_\alpha = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{P,N}^0 \Delta T_\alpha + \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_{T,N}^0 \Delta V_\alpha + \left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_{T,P}^0 \Delta N_\alpha \\ \Delta P_\alpha = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{P,N}^0 \Delta T_\alpha + \left(\frac{\partial P}{\partial P} \right)_{T,N}^0 \Delta V_\alpha + \left(\frac{\partial P}{\partial N} \right)_{T,P}^0 \Delta N_\alpha \end{cases}$$

$$\Rightarrow \Delta S_T = \frac{1}{2T} \sum_{\alpha} \left\{ - \frac{C_P}{T} (\Delta T_\alpha)^2 + 2 \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{P,N}^0 \Delta P_\alpha \Delta T_\alpha + \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_{T,N}^0 (\Delta P_\alpha)^2 - \left(\frac{\partial \mu}{\partial N} \right)_{T,P}^0 (\Delta N_\alpha)^2 \right\}$$

$$\begin{aligned} \Delta S_T = \frac{1}{2T} \sum_{\alpha} \left\{ - \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{V,N}^0 \Delta T_\alpha^2 + \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_{T,N}^0 (\Delta V_\alpha)^2 - \left(\frac{\partial \mu}{\partial N} \right)_{T,V}^0 \Delta N_\alpha^2 + \right. \\ \left. + \left[\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{T,N}^0 - \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{V,N}^0 \right] \Delta T_\alpha \Delta V_\alpha + \left[\left(\frac{\partial P}{\partial N} \right)_{T,V}^0 - \left(\frac{\partial \mu}{\partial V} \right)_{T,N}^0 \right] \Delta V_\alpha \Delta N_\alpha - \right. \\ \left. - \left[\left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_{T,N}^0 + \left(\frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_{V,N}^0 \right] \Delta T_\alpha \Delta N_\alpha \right\} \end{aligned}$$

I termini con variabili miste si annullano per le relazioni di Maxwell; quindi si ha:

$$\Delta S_T = - \frac{1}{2T} \sum_{\alpha} \left\{ \frac{C_V}{T} \Delta T_\alpha^2 + \frac{1}{\chi_{TV}} \Delta V_\alpha^2 + \left(\frac{\partial \mu}{\partial N} \right)_{T,V}^0 \Delta N_\alpha^2 \right\}$$

Perché ΔS_T è un minimo $\Rightarrow$

$$\left[C_V, \chi_T, \left(\frac{\partial \mu}{\partial N} \right)_{T,V} \right] \geq 0$$

$$\begin{cases} C_V \geq 0 \text{ stabilità termica} \\ \chi_T \geq 0 \text{ stabilità meccanica} \\ \left(\frac{\partial \mu}{\partial N} \right)_{T,V} \geq 0 \text{ stabilità chimica} \end{cases}$$

Si può dimostrare che:

$$\begin{cases} C_p > C_v > 0 \\ \chi_T > \chi_S > 0 \end{cases}$$

IMPLICAZIONI DELLA STABILITA' SULL'ENERGIA LIBERA

a) Funzione convessa e quella funzione per la quale, fissati due punti x_1 e x_2 ($x_1 < x_2$), si ha che la corda da x_1 a x_2 è sopra la funzione $\forall x \in (x_1, x_2)$

$$\frac{f(x_2) - f(x_1)}{x_2 - x_1} (x - x_1) > f(x) - f(x_1) \quad \forall x_1 < x < x_2$$

~~è~~

b) una funzione è concava se $-f(x)$ è convessa,

Energia libera di Helmholtz:

$$dF = -SdT + p dV + \mu dN$$

$$C_v = -T \left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \right)_{V,N} = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{V,N}$$

$$C_v > 0 \Rightarrow \left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \right)_{V,N} < 0$$

$$\chi_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_{T,N}$$

$$\chi_T > 0 \Rightarrow \left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2} \right)_{T,N} > 0$$

F è concava in T , e convessa in V

GAS IDEALE

(155)

$$PV = Nk_B T$$

$$C_V = \alpha Nk_B$$

($\alpha = \frac{3}{2}$ gas monoatomico, $\frac{5}{2}$ gas diatomico,
 $= 3$ gas poliatomico)

Energie interne e entropia:

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V,N} = \alpha Nk_B T$$

~~molare e' energia potenziale
dipende dalla mole~~

$$\left(\frac{\partial U}{\partial N} \right)_{T,V} = T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{V,N} - P = 0 \quad (\text{vedi eq. di stato})$$

$$\Rightarrow U(T) = U_0 + \alpha Nk_B (T - T_0)$$

$\Rightarrow$ L'ENERGIA INTERNA DI
UN GAS IDEALE DIPENDE
SOLO DALLA TEMPERATURA

Per avere l'entropia sappiamo che:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{V,N} = \frac{C_V}{T} = \frac{\alpha Nk_B}{T}$$

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

$$\Rightarrow S(T,V) = S_0 + Nk_B \ln \left[\left(\frac{T}{T_0} \right)^\alpha \frac{V}{V_0} \right]$$

$$\Rightarrow U(S,V) = U_0 + \alpha Nk_B T_0 \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{1/\alpha} e^{\frac{(S-S_0)}{\alpha k_B N}} - 1 \right]$$

POTENZIALE
TERMODINAMICO

Entalpia: $H = U + PV$

$$H(S,P) = H_0 + (\alpha+1) Nk_B T_0 \left[1 - \left(\frac{P}{P_0} \right)^{1/\alpha+1} e^{\frac{S-S_0}{Nk_B(\alpha+1)}} \right]$$

HELMHOLTZ: $F(T,V) = F_0 + (\alpha Nk_B - S_0)(T - T_0) - Nk_B T \ln \left[\left(\frac{T}{T_0} \right)^\alpha \frac{V}{V_0} \right]$

GIBBS: $G(T,P) = G_0 + [(\alpha+1) Nk_B - S_0](T - T_0) - Nk_B T \ln \left[\left(\frac{T}{T_0} \right)^{\alpha+1} \frac{P_0}{P} \right]$

ESPANSIONE LIBERA DI UN GAS

Immaginiamo un gas in una camera mobile a T_i, P_i, V_i e immaginiamo che ora lasciamo espandere in una camera con vuoto fino ad un valore del volume finale V_f . Immaginiamo che l'intero processo avvenga adiabaticamente, ossia $\Delta Q = 0$. Poiché ~~non~~ per ipotesi anche il lavoro compiuto è $\Delta W = 0$ si ha che:

$$\Delta U = \Delta Q - \Delta W = 0$$

L'unico effetto dell'espansione è il trasferimento di energia ~~che crea~~ cinetica interna in energia potenziale interna.

Il processo avviene spontaneamente, quindi in maniera irreversibile, e quindi $\Delta S = S_f - S_i > 0$.

Non possiamo ~~usare~~ usare la termodinamica per descrivere l'espansione ma possiamo ~~legare con la termodinamica~~ determinare lo stato finale del gas.

$$\Delta U = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V,N} dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{T,N} dV = 0 ; dN = 0$$

$$\Rightarrow dT = - \frac{\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{T,N}}{\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V,N}} dV = \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_{U,N} dV$$

da cui otteniamo sotto le relazioni:

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z} \right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y = -1 \quad \text{dalla 185}$$

la quantità $\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{U,N}$ è detta COEFFICIENTE DI JOULE DIFFERENZIALE

(166)

~~QUESTA ESERCIZIO È PRATTO PER IL PRIMO PRINCIPIO~~

Abbiamo già derivato (vedi pg 126 in fondo) che

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T,N} = T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{V,N} - P \quad (*)$$

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{U,N} = - \frac{\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T,N}}{\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V,N}} = \frac{P}{C_V} - \frac{T}{C_V} \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{V,N}$$

GAS IDEALE: $\begin{cases} PV = Nk_B T \\ C_V = \frac{3}{2} Nk_B \end{cases} \Rightarrow \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T,N} = 0 \Rightarrow \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{U,N} = 0$

quindi in un gas ideale la temperatura rimane e dopo l'espansione e la stessa.

Van der Waals: $\left(P + a \frac{N^2}{V^2}\right) (V - Nb) = Nk_B T$

~~QUESTO~~ $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T,N} = T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{V,N} - P$

$$P = \frac{Nk_B T}{V - Nb} - a \frac{N^2}{V^2}$$

da (*): $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T,N} = T \frac{Nk_B}{V - Nb} - \frac{Nk_B T}{V - Nb} + a \frac{N^2}{V^2} = a \frac{N^2}{V^2}$

abbiamo ora trovato C_V per vdW:

da pg. 126 ultima riga $\Rightarrow \left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_{T,N} = - \frac{1}{T^2} T \left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2}\right)_{V,N} = 0$

$\Rightarrow C_V = C_V(T)$ indipendente dal volume.

E' quindi termodinamicamente consistente sempre che

$$C_V(\text{vdW}) = C_V(\text{GI}) = \frac{3}{2} N K_B \quad (\text{DULONG-PETIT})$$

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_{U,N} = - \frac{2}{3} a \left(\frac{N}{V} \right)^2 \frac{1}{N K_B} = - \frac{2}{3} \left(\frac{N}{V} \right) \frac{1}{K_B} < 0$$

$$\Rightarrow \cancel{dT} = - \frac{2}{3} \frac{N}{V^2 K_B} dV$$

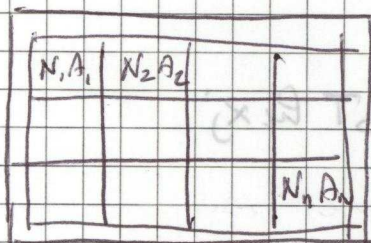
$$\Rightarrow T_f = T_i + \frac{2}{3} \frac{a N}{K_B} \left(\frac{1}{V_f} - \frac{1}{V_i} \right)$$

$$\left[\frac{\Delta T}{T_i} = \frac{T_f - T_i}{T_i} = \frac{2 a N}{3 K_B T_i} \left(\frac{1}{V_f} - \frac{1}{V_i} \right) < 0 \right] \approx V_f > V_i$$

ENTROPIA DI MESCOLAMENTO E PARADOSSO DI GIBBS

L'entropia è una misura del disordine nel sistema e quindi possiamo aspettarci che cresca ~~per~~ durante il processo di mescolamento di due sostanze.

Consideriamo un gas ideale con N_1 mole di A_1 , N_2 mole di A_2 etc. $N = N_1 + N_2 + \dots$. All'equilibrio P e T sono uniformi e vale l'EOS:



$$P = \sum_{j=1}^n N_j \frac{k_B T}{V}$$

$$N = \sum_{j=1}^n N_j$$

definisco $x_j = \frac{N_j}{N}$ tale che $\sum_j x_j = 1$

$$\Rightarrow P = \frac{N}{V} k_B T \sum_j x_j = \sum_j P_j$$

con $P_j = \frac{N_j}{V} k_B T$ è la pressione che avrebbe il sistema se ~~le~~ le N_j pille occupassero tutto il volume V , in assenza delle altre pille.

Consideriamo allora le trasformazioni dal sistema con partizionamento al sistema senza partizioni.

Per descrivere il sistema a P e T costanti conviene usare l'energia di Gibbs:

$$dG = -SdT + VdP + \sum_j \mu_j dN_j$$

Per il GP si ha:

$$G(T, P, N) = N k_B T [\Phi(T) + \ln P]$$

ove $\Phi(T)$ è solo funzione della temperatura.

L'energia libera dello stato iniziale con le partizioni è quindi:

$$G_i(T, P, N_1 \dots N_n) = \sum_j^n N_j k_B T [\Phi(T) + \ln P]$$

Togliendo le partizioni, ~~per~~ i sistemi si miscelano e l'energia di Gibbs dello stato di equilibrio finale corrisponde alla somma delle energie di ~~un~~ GP che occupano l'intero volume:

$$\begin{aligned} G_f(T, P, N_1 \dots N_n) &= \sum_j^n N_j k_B T [\Phi(T) + \ln P_j] = \\ &= \sum_j^n N_j k_B T [\Phi(T) + \ln P + \ln x_j] \end{aligned}$$

$$\Rightarrow \Delta G(T, P, N_1 \dots N_n) = G_f - G_i = \sum_j^n N_j k_B T \ln x_j$$

e quindi:

$$\Delta S = S_f - S_i = - \sum_j^n N_j k_B \ln x_j$$

E' chiaro che $\mu_{\text{max}}^A(T, P_A) = \mu_{\text{max}}^A(T, P_A)_0$ con $x_5 \rightarrow 0$ come il pot. chimico di un bullo d'acqua pura.

Nel comparto B, ~~rispetto alla soluzione~~ abbiamo una soluzione, quindi il potenziale chimico dell'acqua dipende dalle interazioni $w-w$ e dalle interazioni w -soluto, e poi abbiamo un termine entropico (come di gas perfetto) derivato nell'applicazione precedente.

Se la soluzione è sufficientemente diluita possiamo trascurare le forze di interazione v -soluto perché $\sim p_{\text{soluto}} - p_{H_2O} (v_{H_2O} - v_{KCl})$

In questa ipotesi si ha:

$$\mu_{w}^B(T, P_3) = \mu_{w}^B(T, P_3)_0 + k_B T \ln x_w^B \quad (A)$$

NOTA: α infomobius $P_A = P_B \Rightarrow \mu_{\alpha}^A(T, P_A)_0 = \mu_{\alpha}^B(T, P)_0 + k_B T \ln \frac{P_A}{P_B}$
 $\Rightarrow x_{\alpha}^B = 1$

DERIVIAMO ORA LA LEGGE DI VAN'T HOFF:

Supponiamo che $G(T, P) = N_A \mu_{A, l}(T, P, N_A, N_S) + N_S \mu_{S, l}(T, P, N_A, N_S)$.

$$= G_{A, l}(T, P, N_A, N_S) + G_{S, l}(T, P, N_A, N_S)$$

Or ~~$G_{ix}(T, P, N, x_{ix}) = N_{ix} \ln x_{ix} (P/P_0, x_{ix})$~~

In questo modo abbiamo ridotto il problema ~~sofido~~ di trovare il potenziale chimico della soluzione a quello di conoscere il potenziale chimico dell'acqua pura:

$$\mu_{ix}^B(T, P_B, x_{ix}) = \mu_{ix}^B(T, P_B, 1) + k_B T \ln x_{ix}^B$$

Calcoliamo ora $\mu_w(T, P_B, 1) - \mu_w(T, P_A, 1)$:

Sappiamo che
$$\begin{cases} G(T, P, N) = N\mu(T, P) \\ dG = -SdT + VdP + \mu dN \end{cases}$$

$\Rightarrow \left(\frac{\partial \mu}{\partial P} \right)_{T, N} = \left(\frac{\partial V}{\partial N} \right)_{T, P} = v(T, P)$ volume per ~~particella~~ ^{molecole} di H_2O pure. $\textcircled{1}$

ora $\chi_T = - \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial P} \right)_{T, N} = - \left(\frac{\partial \ln v}{\partial P} \right)_{T, N}$

e facciamo l'ipotesi che $\chi_T(T, P, N) = \chi_T(T, N)$ non dipende da P (è una approx molto accurata)

$\Rightarrow \ln \left[\frac{v(P)}{v(0)} \right] = -\chi_T P$ $v(0)$ = volume specifico a pressione nulla

$\Rightarrow v(P, T) = v(T, 0) e^{-\chi_T P} \approx v(T, 0) (1 - \chi_T P)$ ($P \ll 1/\chi_T$)

Inoltre da $\textcircled{1}$ si può scrivere:

$$\begin{aligned} \mu(T, P_B, 1) - \mu(T, P_A, 1) &= \int_{P_A}^{P_B} v(T, P) dP = \\ &= v(T, 0) \left[(P_B - P_A) - \frac{\chi_T}{2} (P_B^2 - P_A^2) \right] = \\ &= \cancel{v(T, 0)} (P_B - P_A) \left\{ v(T, 0) \left[1 - \frac{\chi_T}{2} (P_B + P_A) \right] \right\} \\ &= \pi \langle v \rangle \quad \textcircled{2} \end{aligned}$$

$\langle v \rangle = v(T, 0) \left[1 + \frac{\chi_T}{2} (P_A + P_B) \right]$ è il volume specifico medio dell'acqua tra P_A e P_B

Usando $\textcircled{1}$ e la condizione di equilibrio si ottiene:

$$\mu_w(T, P_B, 1) - \mu_w(T, P_A, 1) = \boxed{-k_B T \ln x_w^B = \pi \langle v_w \rangle}$$

Se $N_S \ll N_W \approx N$ (soluzione molto diluita)

possiamo sviluppare il logaritmo intorno a 1: $\ln x_W = \ln(1 - x_S) \approx -x_S$

e otteniamo: $k_B T x_S \approx \pi \langle v_W \rangle \approx \pi \frac{V_B}{N_W}$

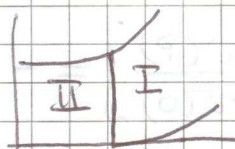
$$\parallel$$

$$k_B T \frac{N_S}{N}$$

$$\Rightarrow \boxed{N_S k_B T \approx \pi V_B} \quad \text{VAN'T HOFF}$$

Formalmente è come la legge dei gas ideali ma non abbiamo mai parlato di gas ideali (acqua!!!). Questa legge funziona sorprendentemente bene per soluzioni diluite.

EFFETTO TERMOMECCANICO



^4He al di sotto di $T_\lambda = 2.19 \text{ K}$ si comporta come una miscela di due fluidi. Il primo (superfluido) può penetrare ovunque con attriti ~~che~~^{date} nessuno il gas di ^4He no. Il secondo (fluido normale) si comporta normalmente.

Il fatto che al superfluido non è associata entropia ha delle conseguenze molto interessanti.

Consideriamo 2 contenitori ~~adatti~~ isolati e uniti fra loro da un capillare con attole che solo il superfluido può fluire.

Riempiamo i contenitori di ^4He a $T < 2.19 \text{ K}$.

Perché il sistema è chiuso e isolato abbiamo $N = \text{costante}$, $V = \text{cost.}$

Il potenziale termodinamico è l'energia interna $U(S, V, N)$

$$U = \sum_i^2 e_i N_i u_i \quad u_i = \text{energia per pila nel compartimento } i$$

All'equilibrio l'energia totale è al minimo $\Rightarrow$

$$\delta U_T = 0 = \sum_i^2 e (\delta N_e u_e + N_e \delta u_e) \quad (1)$$

(20)

Se assumiamo che il volume V_e e l'entropia S_e di ciascun compartimento è costante (poiché il sistema fluisce senza fare lavoro e scambiare calore):

$$\begin{cases} S_e = N_e s_e \\ V_e = N_e v_e \end{cases}$$

$$\delta S_e = \delta N_e s_e + N_e \delta s_e = 0 \Rightarrow \delta s_e = -s_e \frac{\delta N_e}{N_e}$$

$$\delta V_e = \delta N_e v_e + N_e \delta v_e = 0 \Rightarrow \delta v_e = -v_e \frac{\delta N_e}{N_e}$$

~~ora~~ ora u_e è solo funzione di variabili specifiche:
 $u_e(S_e, v_e)$

$$\begin{aligned} \Rightarrow \delta u_e &= \left(\frac{\partial u_e}{\partial s_e} \right)_{v_e} \delta s_e + \left(\frac{\partial u_e}{\partial v_e} \right)_{s_e} \delta v_e = - \left[\left(\frac{\partial u_e}{\partial s_e} \right)_{v_e} s_e + \left(\frac{\partial u_e}{\partial v_e} \right)_{s_e} v_e \right] \frac{\delta N_e}{N_e} = \\ &= - \frac{\delta N_e}{N_e} [T_e s_e - p_e v_e] \quad \text{notando in (1)} \end{aligned}$$

$$0 = \sum_i^2 e [u_e - T_e s_e + p_e v_e] \delta N_e = 0$$

$$\text{ora abbiamo } \delta N = \delta N_1 + \delta N_2 = 0 \Rightarrow \delta N_1 = -\delta N_2$$

$$\text{inoltre } u - Ts + pV = G = \mu N \Rightarrow u - Ts + pV = \mu$$

$$\Rightarrow \boxed{\mu_1(T_1, P_1) = \mu_2(T_2, P_2)} \quad \text{CONDIZIONE DI EQUILIBRIO}$$

~~Però~~

NOTA: ~~non~~ NON È RICHIESTA L'UGUAGLIANZA DI

T e P perché a) NON C'È TRASPORTO DI ENTROPIA

b) NON COMPIE LAVORO MECCANICO.

Con questa condizione possiamo variare la T e p in un contenitore in maniera da mantenere l'equilibrio

$$\Delta\mu = 0 = -s\Delta T + v\Delta P$$

$$s = -\left(\frac{\partial\mu}{\partial T}\right)_p, \quad v = \left(\frac{\partial\mu}{\partial p}\right)_T$$

$$\Rightarrow \boxed{\Delta P = \frac{s}{v} \Delta T}$$

EFFETTO TERMO MECCANICO

(se i due recipienti mantengono in equilibrio)

~~ERROR~~

NOTA: a) SE C'E' ΔT TRA I DUE COMPARTIMENTI $\Rightarrow \Delta P$

b) POICHE' $s > 0, v > 0 \Rightarrow \Delta T > 0 \Rightarrow \Delta P$ ESSIA IL ~~ERRORE~~ SISTEMA A T MAGGIORE HA ANCHE P MAGGIORE.

c) SE INIZIALMENTE ABBIAMO $T_1 > T_2, P_1 = P_2$ IL SUPERFLUIDO FLUIRA' ~~PERCHE'~~ DAL SISTEMA 2 (PIU' FREDDO) AL SISTEMA 1 (PIU' CALDO) PER STABILIRE $(P_1 - P_2) = \frac{s}{v} (T_1 - T_2)$

Questo sembra violare la seconda legge della termodinamica che dice che il calore fluisce dal corpo piu' caldo al corpo piu' freddo. Però se il superfluido non trasporta calore (entropia) non c'è problema.

TERMODINAMICA DELLE TRANSIZIONI DI FASE

(21)

COESISTENZA DELLE FASI: GIBBS PHASE RULE

La maggior parte dei sistemi possono ammettere più fasi che hanno ore comportamenti macroscopici molto diversi.

La fase che si realizza per date condizioni termodinamiche è quella e cui corrisponde la minima energia libera (condizione di equilibrio).

Per alcuni particolari valori delle variabili indipendenti, due o più fasi possono coesistere. Esiste una semplice regola (di Gibbs) che stabilisce quante fasi possono coesistere per un dato sistema.

Alla coesistenza le varie fasi sono in equilibrio termico, meccanico e chimico (come possono scambiare materia).

Quindi T e μ delle ^{varie} ~~due~~ fasi sono uguali e anche Y .

~~Per il sistema PVT μ~~

Consideriamo ΣYXT puro (come con una sola componente).

Due fasi A, B coesistono a T, Y ~~costa~~ fissati se

$$\mu^A(T, Y) = \mu^B(T, Y)$$

questa equazione definisce una dipendenza di Y da T nel luogo dei punti in cui le fasi sono in coesistenza: $Y = Y(T)$

Nel piano $Y-T$ questa è una varietà a 1 dimensione.

Se il sistema puro ha 3 fasi in coesistenza:

$$\mu^A(T, Y) = \mu^B(T, Y) = \mu^C(T, Y)$$

$\Rightarrow$ 2 equazioni in due variabili T, Y e quindi sul p.t. individuiamo una varietà a dimensione 0

sono 1 punto.

Ne segue che: PER UN SISTEMA A UNA COMPONENTE NON E' POSSIBILE AVERE PIU' DI TRE FASI IN COESISTENZA

MISCELA DI e COMPONENTI: ~~non si può avere di più fasi in coesistenza. Avremo~~

$2 + e - 1$ variabili indipendenti (intensive)

$$(T, P, x_1, \dots, x_{e-1}) \quad \left(\sum_{i=1}^e x_i = 1 \right)$$

Consideriamo r fasi in coesistenza: il pot chimico di ogni singola specie nelle varie fasi deve essere uguale.

$$\begin{cases} \mu_1^I(T, P, x_1^I, \dots, x_{e-1}^I) = \mu_1^II(T, P, x_1^{II}, \dots, x_{e-1}^{II}) = \dots = \mu_1^r(T, P, x_1^r, \dots, x_{e-1}^r) \\ \vdots \\ \mu_e^I(T, P, x_1^I, \dots, x_{e-1}^I) = \dots = \mu_e^r(T, P, x_1^r, \dots, x_{e-1}^r) \end{cases}$$

sono $e(r-1)$ equazioni in $2 + r(e-1)$ incognite

Per poter avere soluzione deve essere:

~~non si può avere di più fasi in coesistenza. Avremo~~

$$\#eq \leq \#incog.$$

$$er - e \leq 2 + r(e-1) \Rightarrow \boxed{r \leq e + 2}$$

REGOLA DELLE
FASI DI GIBBS

$$\boxed{e=2 \Rightarrow r \leq 4}$$

CLASSIFICAZIONE DELLE TRANSIZIONI DI FASE

La condizione di coesistenza delle fasi ci dice che il potenziale chimico delle varie fasi deve essere uguale alla coesistenza.

Sappiamo che l'energia di Gibbs è: $G(T, Y, N_1, \dots, N_e) = \sum_j N_j \mu_j$

Per un processo a T e Y costante

$$(dG)_{T,Y} = \sum_j \mu_j dN_j \Rightarrow \left(\frac{\partial G}{\partial N_j} \right)_{T,Y, \{N_{k \neq j}\}} = \mu_j$$

Quindi alla coesistenza:

$$\begin{cases} G^I = G^{II} = \dots = G^r \\ \mu_j^I = \mu_j^{II} = \dots = \mu_j^r \end{cases} \quad \forall j = 1, e$$

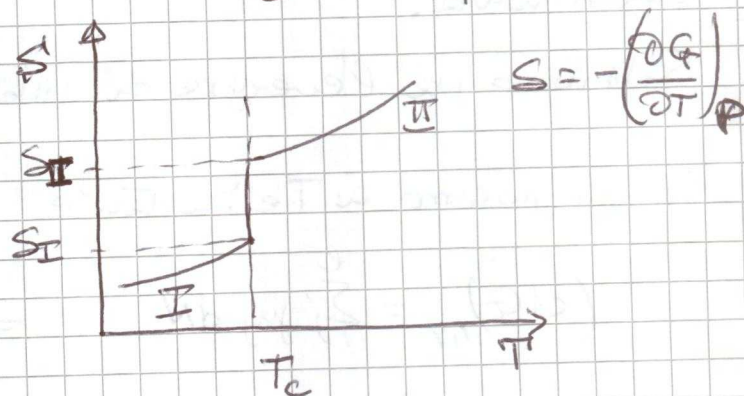
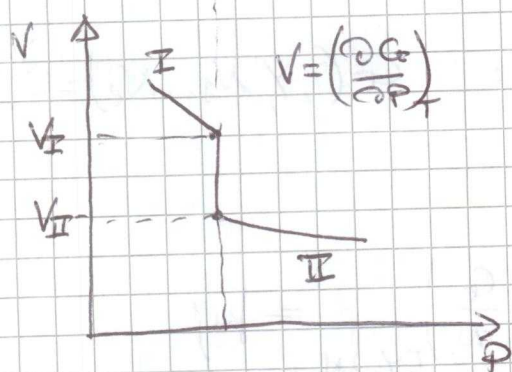
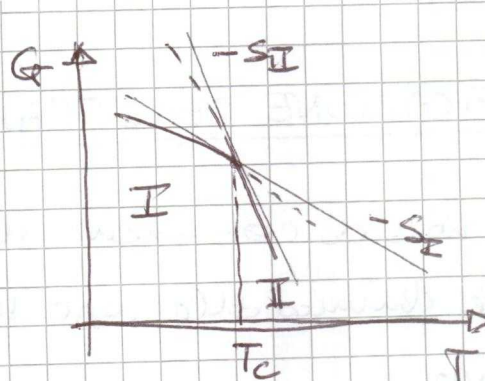
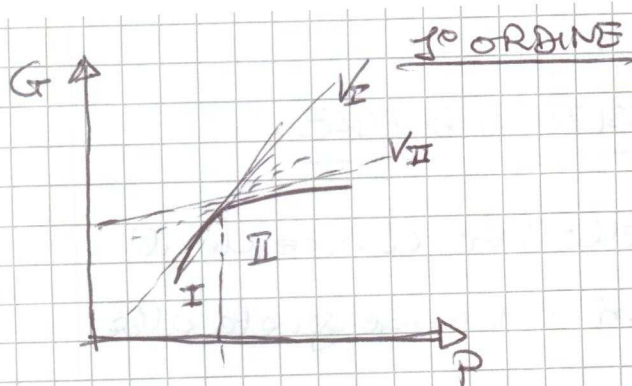
come l'energia libera è uguale e anche le derivate rispetto a N_j sono uguali.

Tuttavia non vi sono restrizioni alle derivate rispetto alle altre variabili interne T, Y .

La classificazione delle transizioni di fase si fa generalmente in base al comportamento di queste derivate.

$\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{Y, \{N_j\}}$ e $\left(\frac{\partial G}{\partial Y} \right)_{T, \{N_j\}}$ sono discontinue $\Rightarrow$ TRANSIZIONE DEL 1° ORDINE

$-\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{Y, \{N_j\}} = S$; $\left(\frac{\partial G}{\partial Y} \right)_{T, \{N_j\}} = X$ sono continue $\Rightarrow$ TRANSIZIONE CONTINUA
ma derivate di ordine superiore sono discontinue



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

Poiché $G^I(T, P, N) = G^{II}(T, P, N)$

ma

$$\begin{cases} S^I - S^{II} = \Delta S \neq 0 \\ V^I - V^{II} = \Delta V \neq 0 \end{cases}$$

da $H = G + TS$

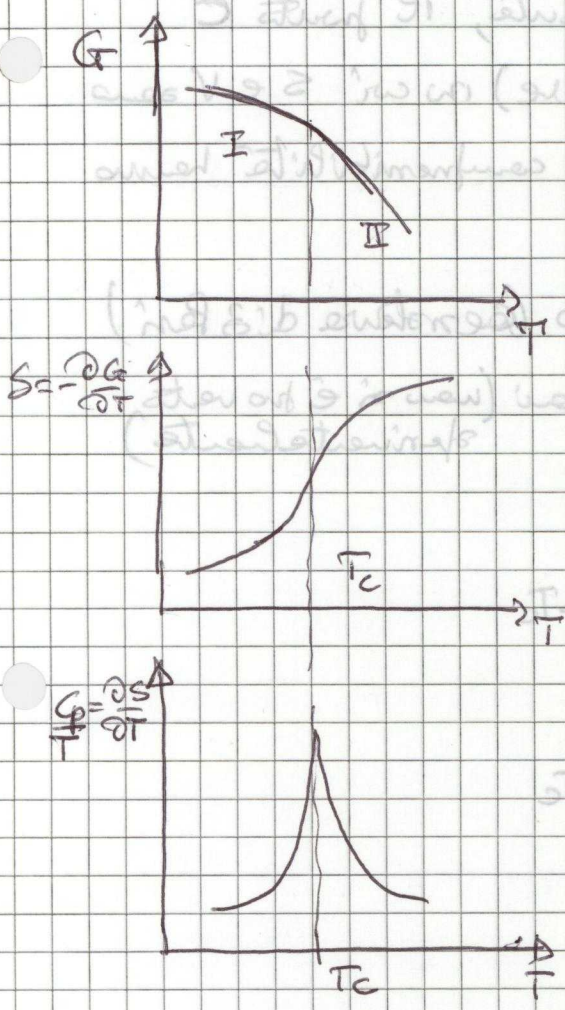
$$\Rightarrow \Delta H = \Delta G + T \Delta S + S \Delta T$$

$$\Rightarrow \boxed{\Delta H = T \Delta S = H^I - H^{II} \neq 0}$$

ALLA TRANSIZIONE
DEL 1° ORDINE

$$\boxed{\Delta H = \text{CALORE LATENTE}}$$

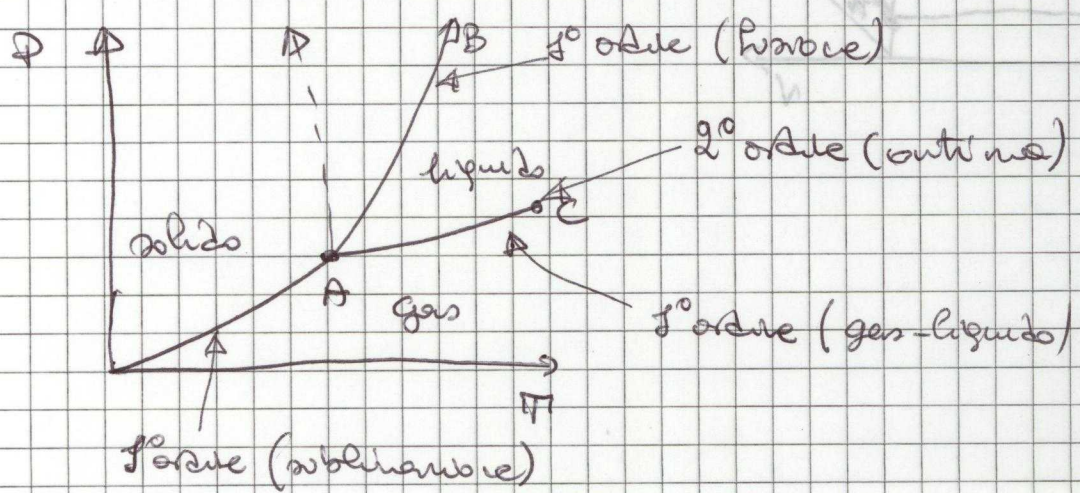
TRANSIZIONE CONTINUA



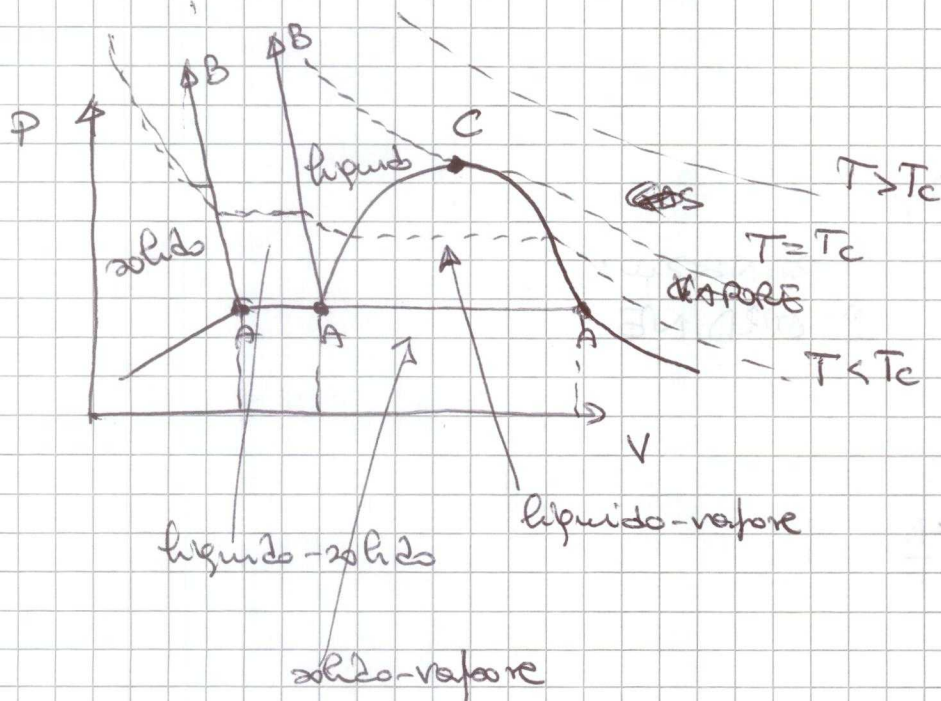
TRANSIZIONE
1° ORDINE

SISTEMA PVT PURO

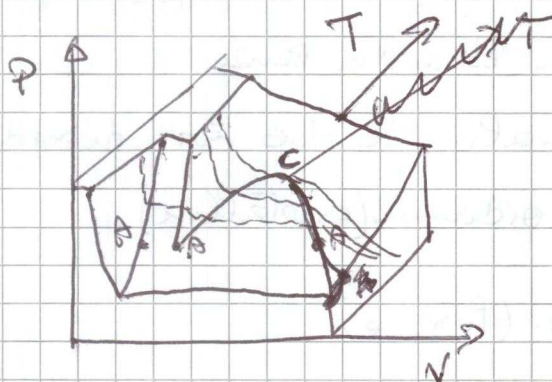
I componenti, delle cui interazioni a corto range repulsive a corto distanze, attrattive a "lunga" distanze. Questo sistema presenta generalmente due fasi disordinate (gas, liquido) e varie fasi ordinate (cristalline).



- le righe continue sono linee di punti di transizione del 1° ordine con associato calore latente, il punto C è il cosiddetto punto critico (2° ordine) in cui S e V sono continui ma i calori specifici o le compressibilità hanno una discontinuità,
- il punto A è il solo punto triplo (coesistenza di 3 fasi)
- la linea di Rombic non termina mai (non si è potuta sperimentare)



Questi diagrammi sono proiezioni bidimensionali di
 superfici a 3 dimensioni:



EQUAZIONE DI CLAUDIUS-CLAPEYRON

(24)

Se, partendo da un punto su una curva di coesistenza tra due fasi I e II, ci muoviamo sulla stessa curva dobbiamo avere

$$d\mu^I = d\mu^{II}$$

~~Però~~ Dalle relazioni di Gibbs-Duhem si ha

$$\boxed{d\mu = -s dT + v dp}$$

$$d\mu^I = -s^I dT + v^I dp$$

$$d\mu^{II} = -s^{II} dT + v^{II} dp$$

$$\Rightarrow \boxed{\left(\frac{dp}{dT}\right)_{\text{coex}} = \frac{s^{II} - s^I}{v^{II} - v^I}}$$

CLAUDIUS-CLAPEYRON

Consideriamo ora l'entalpia per unità cella

$$h(T, p) \quad dh = T ds + v dp$$

~~ad ogni punto di coesistenza~~

ad ogni punto di coesistenza

$$h^{II} - h^I = T(s^{II} - s^I)$$

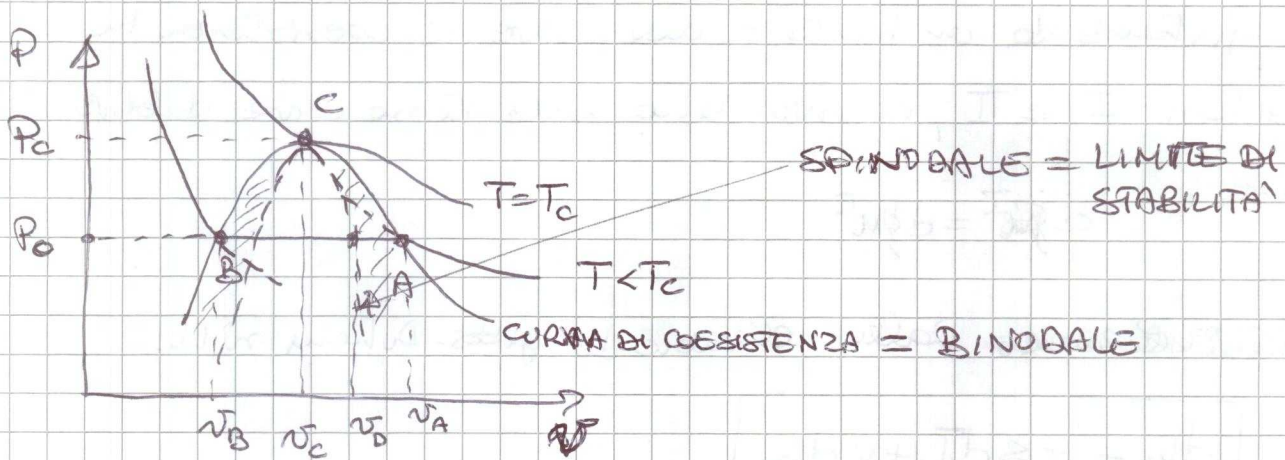
$$\Rightarrow (\Delta s)_{\text{coex}} = \frac{(\Delta h)_{\text{coex}}}{T}$$

$$\Rightarrow \boxed{\left(\frac{dp}{dT}\right)_{\text{coex}} = \frac{\Delta h}{T \Delta v} = \frac{h^{II} - h^I}{T(v^{II} - v^I)}}$$

$\frac{\Delta h}{T}$ = calore latente di transizione

Tramite l'eq. di Clausius-Clapeyron possiamo ottenere delle equazioni per le curve di coesistenza.

REGIONE DI COESISTENZA LIQUIDO-VAPORE



Diminuzione di volume

ISOTERMA $T < T_c$: Nel gas diminuendo il volume specifico la pressione aumenta fino a raggiungere il punto di intersezione con la curva di coesistenza (punto A). A questo punto ulteriori diminuzioni di $\tilde{v}$ fanno condensare il vapore senza aumentare la pressione del sistema. Possiamo ~~continuare~~ diminuire $\tilde{v}$ fino a v_B senza aumento di pressione. Nel punto B tutto il vapore è stato trasformato in liquido e ulteriori diminuzioni di $\tilde{v}$, fanno crescere la pressione. La quantità di liquido e vapore in coesistenza a $T < T_c$ ed un certo valore di $\tilde{v} \in [v_B, v_A]$ è data dalla regola della leva?

$$\begin{cases} v_D = x_e v_B + x_g v_g \\ x_e + x_g = 1 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} x_e = (v_g - v_D) / (v_g - v_e) \\ x_g = (v_D - v_e) / (v_g - v_e) \end{cases}$$

STATI METASTABILI: E' possibile continuare l'isoterma lungo le linee tratteggiate ~~che~~ all'interno della regione di coesistenza oltre i punti A e B.

Finché $\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right) < 0$ il sistema non meccanamente

(25)

stabile ma non corrisponde a stati di minimo dell'energia libera, quindi a stati di vero equilibrio termodinamico.

Stati che A lungo le linee tratteggiate corrispondono a STATI DI VAPORE SOTTO-RAFFREDDATO, mentre stati che B sono STATI DI LIQUIDO SUPER-RISCALDATO.

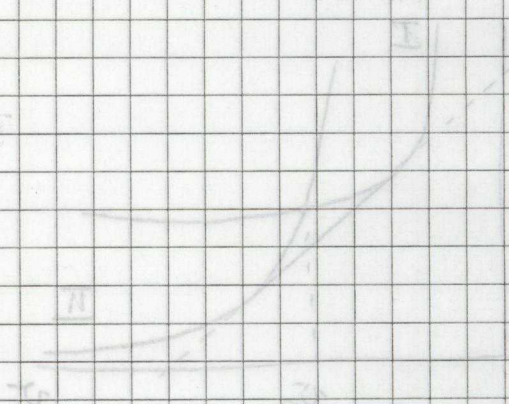
Avvicinandosi al punto critico la zona degli stati meta stabili diventa sempre più piccola e sparisce a C.

Questa zona è detta ZONA SPINDALE (stabile non vero d'equilibrio).

LEGGE DEGLI STATI CORRISPONDENTI: per tutti i fluidi chimici puri, la curva BINDALE è la stessa in coordinate ridotte $(v/v_c, T/T_c)$:

Si trova che lungo la ~~bin~~ binodale:

$$\begin{cases} \frac{p_e + p_g}{2p_c} = 1 + \frac{3}{4} \left(1 - \frac{T}{T_c}\right) \\ \frac{p_e - p_g}{p_c} = \frac{7}{2} \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^{1/3} \end{cases}$$



DESCRIZIONE DELLA COESISTENZA CON HELMOLTZ

(256)

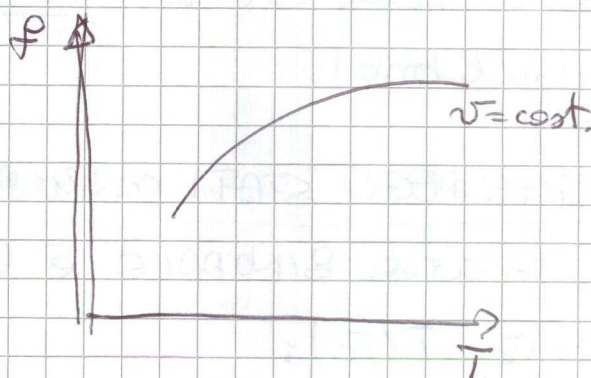
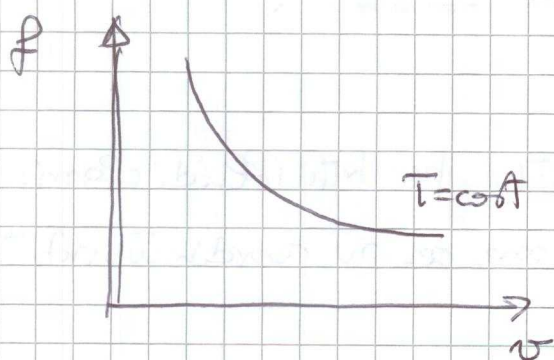
Dalle relazioni termodinamiche:

MAXWELL

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,N} = -S \quad \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,N} = -p$$

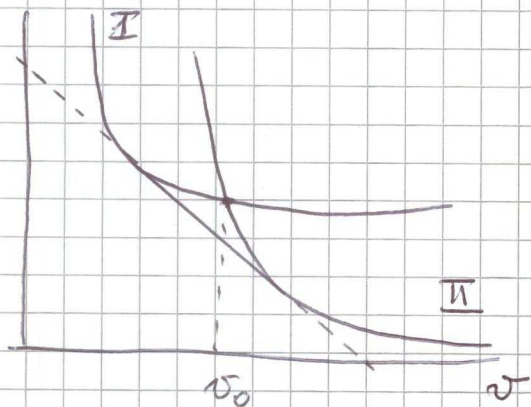
$$\left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2}\right)_V = -\frac{C_V}{T} \quad \left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2}\right)_T = \frac{1}{V\chi_T}$$

$\Rightarrow$ $F(T, V)$ a V costante è CONCAVA ($C_V > 0$)
 $F(T, V)$ a T costante è CONVESSA ($\chi_T > 0$)



Consideriamo due fasi I e II e l'intersezione delle due superfici $F_I(T, V)$, $F_{II}(T, V)$ che rappresentano queste fasi.

A $T = \text{costante}$ (isoterma) si avrà un punto di intersezione



V_0 che non rappresenta la coesistenza perché alla coesistenza i volumi delle due fasi sono generalmente diversi. Tuttavia possiamo ancora determinare la coesistenza attraverso F .

In fatti $\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -p$

quindi in ogni punto la tangente a $F(V, T = \text{cost})$ è una retta di eq:

$$\bullet f(v) = f(0) - p v \Rightarrow f(0) = f(v) + p v$$

ma $F + PV = G$ energia di Gibbs, ~~de~~

$$e \quad G = \mu N \Rightarrow f(0) = \boxed{\mu = f(v) + p v}$$

Quindi i valori di v_I e v_{II} alla coesistenza corrispondono ai punti sulle due curve che hanno tangente comune perché questo implica ~~de~~ l'uguaglianza dei potenziali chimici delle due fasi

$$\boxed{\mu_I = \mu_{II}}$$

L'energia di Helmholtz del sistema è quindi rappresentata dalla ~~funzione~~ ~~$I(f_1)$~~ ~~per $v \leq v_1$~~

$$\begin{cases} f(v) = f_I(v) & v \leq v_1 \\ f(v) = \left(\frac{v - v_1}{v_2 - v_1} \right) f_I(v_1, v_2) + v_2 \\ f(v) = f_{II}(v) & v_2 \leq v \end{cases}$$

EQUAZIONE DI VAN DER WAALS

(266)

Scritta in termini del volume per molecola questa è:

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v-b) = k_B T$$

dove a, b sono parametri
fenomenologici,

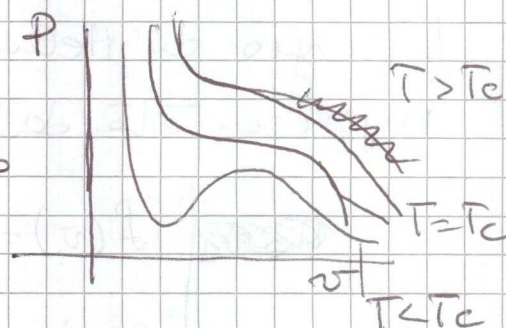
$$a, b > 0$$

esplicitando p si ottiene:

$$p = \frac{k_B T}{v-b} - \frac{a}{v^2}$$

Le isoterme di compressione a queste equazione hanno
l'aspetto:

Riscriviamo l'equazione esplicitando
la v :



$$(pv^2 + a)(v-b) = v^2 k_B T$$

$$v^3 - v^2\left(b + \frac{k_B T}{p}\right) + v \frac{a}{p} - \frac{ab}{p} = 0$$

~~Questa equazione~~ è un'equazione di terzo grado
i cui coefficienti dipendono da T e p .

Al variare di p si possono avere 3 radici reali ($T < T_c$),
3 radici coincidenti ($T = T_c$), 1 radice reale e 2 ~~pure~~ ($T > T_c$)
Queste radici individuano i punti in cui la curva
 $v(p, T)$ interseca la retta orizzontale p .

Alle T_c abbiamo 3 radici coincidenti:

$$(v-v_c)^3 = v^3 - v^2\left(b + \frac{k_B T_c}{p_c}\right) + v \frac{a}{p_c} - \frac{ab}{p_c} = 0$$

(27)

$$v^3 - 3v_c v^2 + 3v v_c^2 - v_c^3 = 0$$

$$\Rightarrow 1) 3v_c = b + \frac{kT_c}{P_c}$$

$$2) 3v_c^2 = \frac{a}{P_c}$$

$$3) v_c^3 = \frac{ab}{P_c}$$

$$\Rightarrow \frac{v_c^3}{3v_c^2} = \frac{ab}{P_c} \frac{P_c}{a} = b$$

$$\boxed{v_c = 3b}$$

$$\text{da } ② \Rightarrow P_c = \frac{a}{3(3b)^2} = \frac{a}{27b^2}$$

$$\boxed{P_c = \frac{a}{27b^2}}$$

$$\text{da } ① \quad T_c = \frac{P_c}{k_B} (3v_c - b) = \frac{a}{27b^2} \frac{1}{k_B} (9b - b) = \frac{8a}{27b^2 k_B}$$

$$\boxed{k_B T_c = \frac{8a}{27b}}$$

Riserva ora l'equazione intermini di $\pi = \frac{P}{P_c}$, $w = \frac{v}{v_c}$, $\theta = \frac{T}{T_c}$

$$\left(\pi P_c + \frac{a}{w^2 v_c^2} \right) (w v_c - b) = k_B \theta T_c$$

$$\left(\pi \frac{a}{27b^2} + \frac{a}{w^2 9b^2} \right) (w 3b - b) = \theta \frac{8a}{27b}$$

$$\frac{a}{27b} \left[\left(\pi + \frac{3}{w^2} \right) (3w - 1) = 8\theta \right]$$

$$\Rightarrow \boxed{\pi = \frac{8\theta}{3w-1} - \frac{3}{w^2}}$$

vd π in variabili
ridotte

NOTE:

(276)

eq. ridotta è indipendente da $a, b \Rightarrow$ verifica la legge degli stati corrispondenti

- per $T < T_c$ la curva $\pi(w)$ ha una regione in cui

$\left(\frac{\partial \pi}{\partial w}\right)_T > 0$ ossia di instabilità. Queste parti può essere rimosse con la COSTRUZIONE DI MAXWELL.

- la COSTRUZIONE DI MAXWELL deve essere usata per determinare la pressione di VAPORE, ossia la pressione di coesistenza a T fissata.

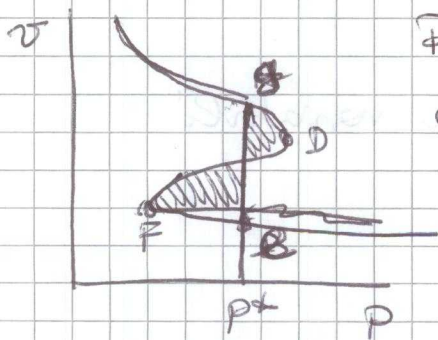
Da Gibbs-Duhem: $dg = d\mu = -sdT + vdp$

lungo una isoterma $dT=0 \Rightarrow d\mu_T = vdp$

la condizione di coesistenza ci impone $\mu_g = \mu_l$ alle coesistenza $\Rightarrow$

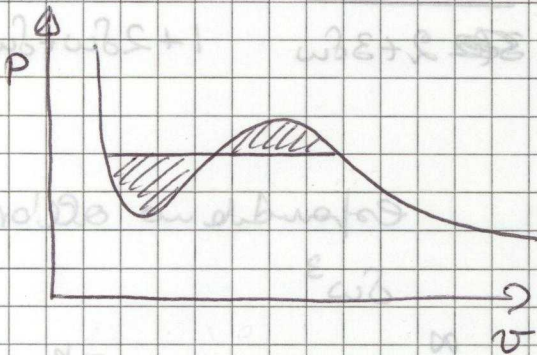
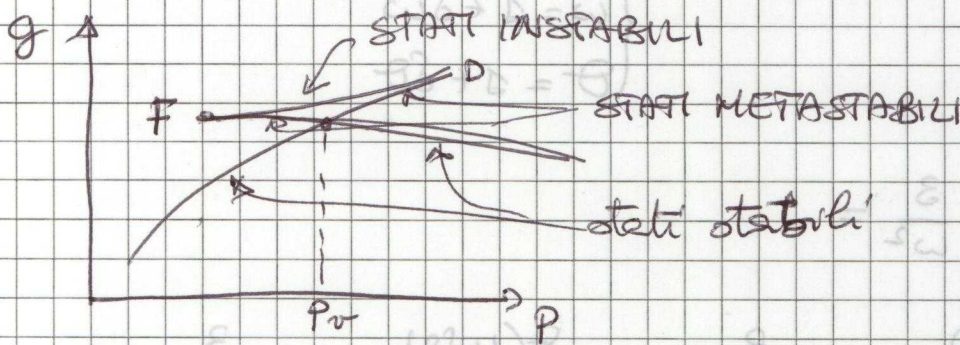
$$\int_g^l v dp = \mu_l - \mu_g = 0$$

quindi a $T < T_c$ dobbiamo trovare p_v al valore a cui l'integrale lungo l'isoterma di VdV fornisce lo stesso valore dell'integrale lungo una isoterma tagliata dalla retta P_v .



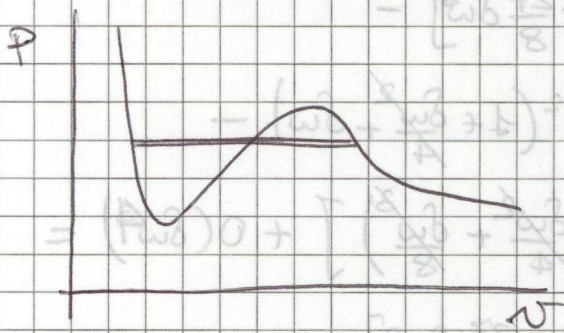
Perché la transizione avviene a $\Delta\mu=0$ questo si riduce nel fatto che l'integrale per la retta verticale p^* è nullo.

lo stesso deve essere per l'integrale da g a l lungo l'isoterma di v.d.V. Questo significa che le aree tratteggiate devono essere uguali. Questa condizione individua la pressione di vapore p_v a data T .

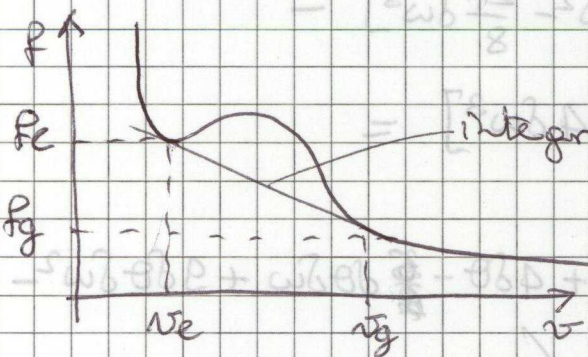


UGUAGLIANZA DELLE AREE
COMPRESSE TRA L'ISOTERMA E
LA RETTA PRESSIONE DI VAPORE

HELMHOLTZ: $F(T, v) \rightarrow df = -sdt + p dv$



$$dT=0 \rightarrow df = -p dv$$



integrale del tratto di retta orizzontale

$$p_v = \frac{-(p_g - p_e)}{(v_g - v_e)}$$

COMPORTAMENTO VICINO AL PUNTO CRITICO

Esploriamo l'eq. di vdW intorno a C: ~~$\pi = \theta = \omega = 1$~~

$$\left(\pi + \frac{3}{\omega^2}\right) \left(\omega - \frac{1}{3}\right) = \frac{8}{3} \theta$$

$$\begin{cases} \pi = 1 + \delta\pi \\ \omega = 1 + \delta\omega \\ \theta = 1 + \delta\theta \end{cases}$$

$$\pi = \frac{8\theta}{3\left(\omega - \frac{1}{3}\right)} - \frac{3}{\omega^2} =$$

$$1 + \delta\pi = \frac{8(1 + \delta\theta)}{3(1 + \delta\omega) - \frac{1}{3}} - \frac{3}{(1 + \delta\omega)^2} = \frac{8(1 + \delta\theta)}{2 + 3\delta\omega} - \frac{3}{1 + 2\delta\omega + \delta\omega^2} =$$

$$= \frac{4(1 + \delta\theta)}{1 + \frac{3}{2}\delta\omega} - \frac{3}{1 + 2\delta\omega + \delta\omega^2}$$

esploriamo all'ordine $\delta\omega^3$

$$1 + \delta\pi \approx 4(1 + \delta\theta) \sum_{n=0}^{\infty} \left(-\frac{3}{2}\delta\omega\right)^n - 3 \sum_{n=0}^{\infty} \left[-2\delta\omega\left(1 + \frac{\delta\omega}{2}\right)\right]^n =$$

$$= 4(1 + \delta\theta) \left[1 - \frac{3}{2}\delta\omega + \frac{9}{4}\delta\omega^2 - \frac{27}{8}\delta\omega^3\right] -$$

$$- 3 \left[1 - 2\delta\omega\left(1 + \frac{\delta\omega}{2}\right) + 4\delta\omega^2\left(1 + \frac{\delta\omega}{2} + \delta\omega\right) -$$

$$- 8\delta\omega^3\left(1 + 3\frac{\delta\omega}{2} + 3\frac{\delta\omega^2}{4} + \frac{\delta\omega^3}{8}\right)\right] + O(\delta\omega^4) =$$

$$= 4(1 + \delta\theta) \left[1 - \frac{3}{2}\delta\omega + \frac{9}{4}\delta\omega^2 - \frac{27}{8}\delta\omega^3\right] -$$

$$- 3 \left[1 - 2\delta\omega + 3\delta\omega^2 - 4\delta\omega^3\right] =$$

$$= 4 - 6\delta\omega + 9\delta\omega^2 - \frac{37}{2}\delta\omega^3 + 4\delta\theta - \frac{3}{2}\delta\theta\delta\omega + 9\delta\theta\delta\omega^2 -$$

$$- \frac{27}{2}\delta\theta\delta\omega^3 - 3 + 6\delta\omega - 9\delta\omega^2 + 12\delta\omega^3$$

$$\Rightarrow \boxed{\delta\pi = -\frac{3}{2}\delta\omega^3 + \delta\theta \left[4 - 6\delta\omega + 9\delta\omega^2 - \frac{27}{2}\delta\omega^3\right]}$$

Nel termine con $\delta\theta$ è sufficiente tenere solo il termine lineare in $\delta\omega$

$$\boxed{\delta\pi \approx -\frac{3}{2}\delta\omega^3 + \delta\theta[4 - 6\delta\omega]} =$$
$$= -\frac{3}{2}\delta\omega^3 + 4\delta\theta - 6\delta\theta\delta\omega$$

① ISOTERMA CRITICA: $\delta\theta \rightarrow 0 \Rightarrow \delta\pi = -\frac{3}{2}\delta\omega^3 \propto \delta\omega^3$

$$\Rightarrow \chi_T = -\frac{1}{\omega} \left(\frac{\partial \omega}{\partial \pi} \right)_\theta = -\frac{1}{\omega} \frac{2}{9\delta\omega^2} \propto \delta\omega^{-2} \quad \delta=3 \quad \left(\begin{array}{l} \delta > 4 \\ \text{term} \end{array} \right)$$

$\Rightarrow \chi_T$ diverge al punto critico lungo l'isoterma critica come $\delta\omega^{-2}$

$$\boxed{\chi_T \sim \frac{1}{\delta\omega^2} \sim \frac{1}{(\delta\pi)^{2/3}}$$

② LINEA DI COESISTENZA

lungo la coesistenza $P_v = P_l(T) \Rightarrow$

$$\begin{cases} \delta\pi = 4\delta\theta \\ \frac{3}{2}\delta\omega^3 + 6\delta\theta\delta\omega = 0 \end{cases}$$

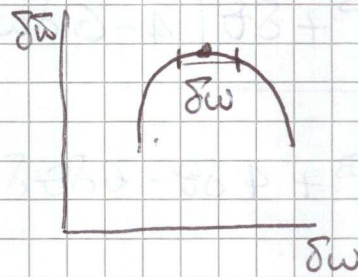
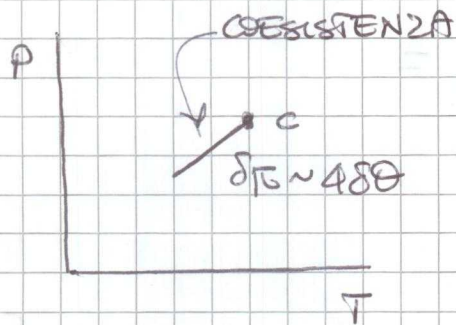
Le radici della seconda equazione sono le intersezioni dell'isoterma $T = T_c + \delta\theta$ con la retta isobara $P = P_c + \delta\pi$

$$\begin{cases} \delta\omega = 0 \\ \delta\omega^2 + 4\delta\theta = 0 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} \delta\omega = 0 \\ \delta\omega_{\pm} = \pm \sqrt{-4\delta\theta} = \pm 2\sqrt{-\delta\theta} \end{cases}$$

NOTA: le radici sono reali solo se $\delta\theta < 0$ (sotto T_c)

$$\begin{cases} \delta\omega_g = \delta\omega_+ = 2\sqrt{-\delta\theta} \\ \delta\omega_e = \delta\omega_- = -2\sqrt{-\delta\theta} \end{cases}$$

$$\Rightarrow \delta w = \delta w_g - \delta w_e = 4 \sqrt{-\delta\theta} \propto |\delta\theta|^\beta \quad \beta = 1/2$$



COMPRESSIBILITA' ISOTERMA A P_c :

$$\delta\pi = -\frac{3}{2}\delta w^3 + \delta\theta[4 - 6\delta w] \Rightarrow \frac{\partial(\delta\pi)}{\partial(\delta w)} = -\frac{9}{2}\delta w^2 - 6\delta\theta$$

$$\delta w \chi_T = - \frac{1}{\frac{\partial(\delta\pi)}{\partial(\delta w)}} = \frac{1}{\frac{9}{2}\delta w^2 + 6\delta\theta}$$

re zero su $P = P_c$ limito $\delta w = 0$

$$\Rightarrow \delta\theta = \frac{3}{2} \frac{\delta w^3}{(4 - 6\delta w)} \approx \frac{3}{8} \delta w^3 \Rightarrow \delta w \approx \left(\frac{8}{3} \delta\theta\right)^{1/3}$$

$$\Rightarrow w \chi_T = \frac{1}{\frac{9}{2} \left(\frac{8}{3} \delta\theta\right)^{2/3} + 6\delta\theta} \approx (\delta\theta)^{-1/3}$$

NOTA: ABBIAMO TROVATO CHE LUNGO LA BINODALE

$$\delta w \sim |\delta\theta|^\beta \quad \beta = 1/2 \quad \text{PREDIZIONE DI VDW}$$

SPERIMENTALMENTE $\beta = 1/3$

FALLIMENTO DELLA TEORIA DI VDW AL PUNTO CRITICO

LA SPIEGAZIONE E LA FORMULAZIONE DELLA TEORIA
DEI FENOMENI CRITICI E' UNO DEI CAPITOLI PIU' BELLI DELLA

FISICA
MODERNA

TENSIONE SUPERFICIALE

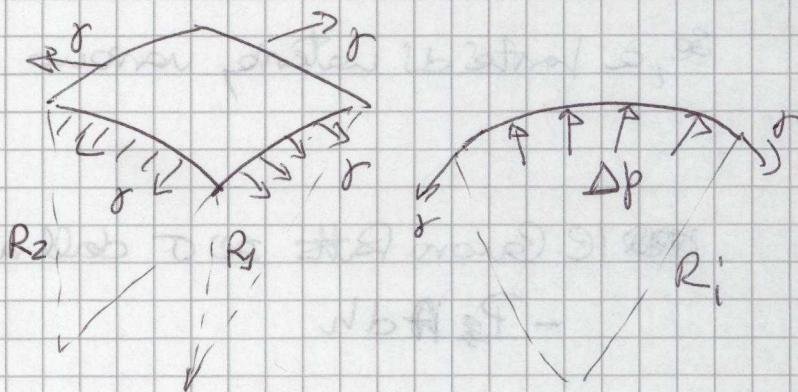
È l'energia libera per unità di area del sistema ad una superficie tra liquido e vapore o ad una interfaccia tra fluidi immiscibili.

La sua origine deriva dallo sbilanciamento delle forze di Van der Waals attrattive delle file di molecole alla pelle di superficie. Le file che sono alla superficie tra liquido e vapore sentono un'attrazione maggiore verso il bulk di quella che sentirebbero se ci fosse il bulk anche oltre la superficie.

Per descrivere la tensione superficiale possiamo fare l'analogia con una membrana ~~stretta~~ tesa, e la sua energia elastica, in cui una tensione superficiale, σ , agisce tangente alla superficie.

Per una superficie curvilinea, che può essere descritta da due raggi di curvatura (R_1 e R_2), la differenza di pressione tra le ~~superfici~~ due regioni separate dall'interfaccia è:

$$\Delta p = \frac{\sigma}{R_1} + \frac{\sigma}{R_2}$$

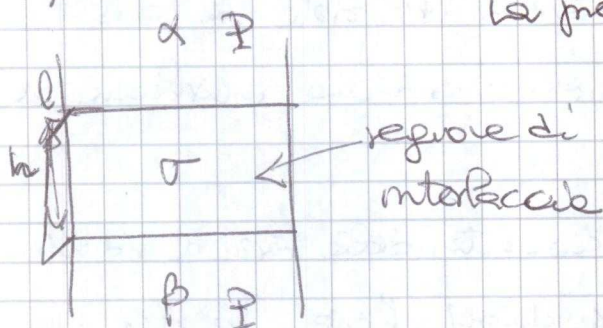


Note: superficie piana

$$R \rightarrow \infty \Rightarrow \Delta p = 0$$

Per una interfaccia piana la differenza di pressione nelle due regioni ortogonale alla superficie si annulla.

Consideriamo una regione di interfaccia fra due liquidi di bulk.



La pressione nelle fasi di bulk è la stessa in tutte le direzioni (Pascal). Tuttavia nelle regioni σ non è così. Essenzialmente la stessa nella direzione $\perp$ alla superficie non lo è così in direzione $\parallel$ alla superficie.

$$V^\sigma = h A$$

↑
area superficie

In σ $\left\{ \begin{array}{l} P_\perp = P_{bulk} \\ P_\parallel \neq P_\perp \end{array} \right.$ $\rightarrow$ nel caso di α pseudotensione superficiale la forza ~~nel punto~~ $\rightarrow$ di attrazione porta rettangolo e $P_\perp h - P_\parallel h = P_\parallel h$

f è la tensione superficiale.

$$f = \frac{P_\perp - P_\parallel}{h}$$

Se, a fronte di variazioni, variano $h \rightarrow h + dh$
 $A \rightarrow A + dA \Rightarrow V^\sigma \rightarrow V^\sigma + dV^\sigma$

Il lavoro fatto su σ dalla forza $\perp$ alla superficie è $-P_\perp A dh$

Il lavoro fatto su σ da forze $\parallel$ alle Σ è:
 $-(P_\parallel - f) dA$

$$\Rightarrow dW = -P_\perp A dh - (P_\parallel - f) dA = -P (A dh + h dA) + f dA$$

$$= -P dV^\sigma + f dA$$

$$\Rightarrow dF^\sigma = -S^\sigma dT - P dV^\sigma + f dA + \sum_i \mu_i dN_i^\sigma$$

(31)

$$\boxed{F^\sigma + PV^\sigma - \gamma A = \sum_i \mu_i N_i^\sigma} = G^\sigma$$

$$dG = -S^\sigma dT + V^\sigma dp^\sigma - A d\gamma + \sum_i \mu_i dN_i^\sigma$$

Possiamo spostare le superfici che delimitano l'interfaccia senza cambiare le relazioni termodinamiche per l'energia libera. In particolare Gibbs ha scelto la convenzione in cui le due superfici coincidono e $V^\sigma = 0$.

In questo caso il termine aggiuntivo è puramente di superficie e ~~non~~ dipende da una certa regione interfaciale a favore delle regioni di bulk circostanti.

In questo caso l'energia libera dell'interfaccia diventa:

$$dF^\sigma = -S^\sigma dT + \gamma dA + \sum_i \mu_i dN_i^\sigma$$

$$dG^\sigma = ~~-S^\sigma dT~~ - S^\sigma dT + \gamma dA + \sum_i \mu_i dN_i^\sigma$$

GIBBS-DUHEM: $d[G - \gamma A] = -S^\sigma dT - A d\gamma + \gamma dN^\sigma - \mu dN^\sigma$

$$-N^\sigma d\mu = 0$$

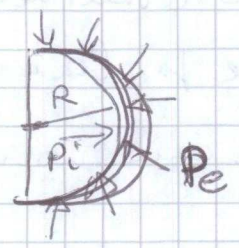
$$d\mu = -\frac{S^\sigma}{N^\sigma} dT - \frac{A}{N^\sigma} d\gamma$$

N^σ = numero di particelle nella superficie.

PRESSIONE INTERNA AD UNA ~~SECCA~~ GOCCIA (WILCOX)

Potremmo bilanciare le forze per ottenere la tensione superficiale. ~~Per~~ Consideriamo una goccia di raggio R .

La pressione all'interno è maggiore a quella all'esterno, la differenza è apportata dalla tensione superficiale.



Bilancio delle forze al piano equatoriale:

$$\sum F = p_i \pi R^2 - p_e \pi R^2 - 2\pi R \gamma = 0$$

$$p_i = p_e + \Delta p$$

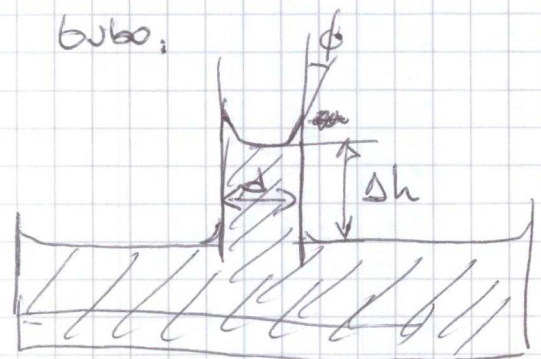
$$\Rightarrow \Delta p \pi R^2 = 2\pi R \gamma$$

$$\Rightarrow \boxed{\Delta p = \frac{2\gamma}{R}}$$

LAPLACE

AZIONE CAPILLARE (WILCOX)

Un tubo di diametro d è immerso in un contenitore pieno di liquido a densità ρ . Il fluido sale nel capillare di un'altezza Δh . Questo fenomeno si spiega con la tensione superficiale alla ~~interfaccia liquido-solido~~ ^{superficie libera del tubo} (libera) che oppone il peso della ~~liquida~~ colonna di fluido. La tensione superficiale è tangente alla superficie e vi agisce e quindi se la superficie forma un angolo ϕ con la superficie ~~del~~ l'interno del tubo.



La ~~forza~~ componente verticale della forza che viene dalla tensione superficiale deve bilanciare la forza peso della colonna;

$$\pi d \gamma \cos \phi = \rho g \Delta h (\pi d^2 / 4)$$

$$\Rightarrow \boxed{\Delta h = \frac{4\gamma}{\rho g d} \cos \phi}$$

altezza media

L'angolo ϕ è detto $\phi = \begin{cases} \text{ANGOLO DI CONTATTO} \\ \text{ANGOLO DI WETTING} \end{cases}$

(32)

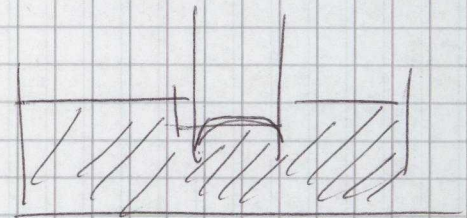
- $\phi < 90^\circ$ ~~il fluido sale~~ il fluido sale nel tubo

$\phi > 90^\circ$ il fluido non sale nel tubo anzi il suo livello scende rispetto al livello nel contenitore ($\Delta h < 0$)

esempi: H_2O $\phi \approx 0^\circ$ $\gamma = 0.073 \text{ N/m}$ $\rho = 998 \text{ kg/m}^3$

Hg $\phi \approx 129^\circ$ $\gamma = 0.466 \text{ N/m}$ $\rho = 13550 \text{ kg/m}^3$

$$\frac{\Delta h}{d} = \begin{cases} \text{30 mm } H_2O \text{ sale} \\ -9 \text{ mm } Hg \text{ scende} \end{cases}$$



35

1. The first part of the problem is to find the value of x such that $x^2 + 1 = 0$. This is a quadratic equation, and we can solve it by using the quadratic formula. The quadratic formula is $x = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}$. In this case, $a = 1$, $b = 0$, and $c = 1$. So, the solutions are $x = \frac{0 \pm \sqrt{0^2 - 4(1)(1)}}{2(1)} = \frac{0 \pm \sqrt{-4}}{2} = \frac{0 \pm 2i}{2} = \pm i$.

2. The second part of the problem is to find the value of y such that $y^2 + 1 = 0$. This is a quadratic equation, and we can solve it by using the quadratic formula. The quadratic formula is $y = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}$. In this case, $a = 1$, $b = 0$, and $c = 1$. So, the solutions are $y = \frac{0 \pm \sqrt{0^2 - 4(1)(1)}}{2(1)} = \frac{0 \pm \sqrt{-4}}{2} = \frac{0 \pm 2i}{2} = \pm i$.

3. The third part of the problem is to find the value of z such that $z^2 + 1 = 0$. This is a quadratic equation, and we can solve it by using the quadratic formula. The quadratic formula is $z = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}$. In this case, $a = 1$, $b = 0$, and $c = 1$. So, the solutions are $z = \frac{0 \pm \sqrt{0^2 - 4(1)(1)}}{2(1)} = \frac{0 \pm \sqrt{-4}}{2} = \frac{0 \pm 2i}{2} = \pm i$.

4. The fourth part of the problem is to find the value of w such that $w^2 + 1 = 0$. This is a quadratic equation, and we can solve it by using the quadratic formula. The quadratic formula is $w = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}$. In this case, $a = 1$, $b = 0$, and $c = 1$. So, the solutions are $w = \frac{0 \pm \sqrt{0^2 - 4(1)(1)}}{2(1)} = \frac{0 \pm \sqrt{-4}}{2} = \frac{0 \pm 2i}{2} = \pm i$.

5. The fifth part of the problem is to find the value of v such that $v^2 + 1 = 0$. This is a quadratic equation, and we can solve it by using the quadratic formula. The quadratic formula is $v = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}$. In this case, $a = 1$, $b = 0$, and $c = 1$. So, the solutions are $v = \frac{0 \pm \sqrt{0^2 - 4(1)(1)}}{2(1)} = \frac{0 \pm \sqrt{-4}}{2} = \frac{0 \pm 2i}{2} = \pm i$.

6. The sixth part of the problem is to find the value of u such that $u^2 + 1 = 0$. This is a quadratic equation, and we can solve it by using the quadratic formula. The quadratic formula is $u = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}$. In this case, $a = 1$, $b = 0$, and $c = 1$. So, the solutions are $u = \frac{0 \pm \sqrt{0^2 - 4(1)(1)}}{2(1)} = \frac{0 \pm \sqrt{-4}}{2} = \frac{0 \pm 2i}{2} = \pm i$.

7. The seventh part of the problem is to find the value of t such that $t^2 + 1 = 0$. This is a quadratic equation, and we can solve it by using the quadratic formula. The quadratic formula is $t = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}$. In this case, $a = 1$, $b = 0$, and $c = 1$. So, the solutions are $t = \frac{0 \pm \sqrt{0^2 - 4(1)(1)}}{2(1)} = \frac{0 \pm \sqrt{-4}}{2} = \frac{0 \pm 2i}{2} = \pm i$.

8. The eighth part of the problem is to find the value of s such that $s^2 + 1 = 0$. This is a quadratic equation, and we can solve it by using the quadratic formula. The quadratic formula is $s = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}$. In this case, $a = 1$, $b = 0$, and $c = 1$. So, the solutions are $s = \frac{0 \pm \sqrt{0^2 - 4(1)(1)}}{2(1)} = \frac{0 \pm \sqrt{-4}}{2} = \frac{0 \pm 2i}{2} = \pm i$.

9. The ninth part of the problem is to find the value of r such that $r^2 + 1 = 0$. This is a quadratic equation, and we can solve it by using the quadratic formula. The quadratic formula is $r = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}$. In this case, $a = 1$, $b = 0$, and $c = 1$. So, the solutions are $r = \frac{0 \pm \sqrt{0^2 - 4(1)(1)}}{2(1)} = \frac{0 \pm \sqrt{-4}}{2} = \frac{0 \pm 2i}{2} = \pm i$.