

Termodinamica

- sistema termodinamico : - solido, liquido o gas
- numero elevato ($\sim 10^{23}$) di unit  elementari (atomi, molecole)

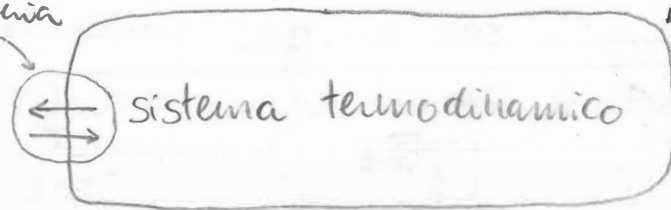
legati tra loro da una eq. di stato, ad es. nei gas
 $pV = nRT$

(ad esempio nei gas p, V, T, n , etc.) ← parametri termodinamici (variabili di stato)

possibili scambi di energia e di materia

superficie reale o ideale

intorno,
ambiente
circostante



isolato : non scambia n  energia n  materia
chiuso : scambia energia ma non materia

→ trasformazioni termodinamiche

il sistema pu  subire trasformazioni : le variabili di stato cambiano valore

→ trasformazioni reversibili : sia il sistema che l'ambiente possono essere riportati allo stato iniziale

per essere reversibile, una trasformazione deve essere quasi-statica, ovvero avvenire attraverso stati intermedi di equilibrio.

→ trasformazioni irreversibili : se non sono reversibili.

ad esempio, una trasformazione non quasi-statica   irreversibile

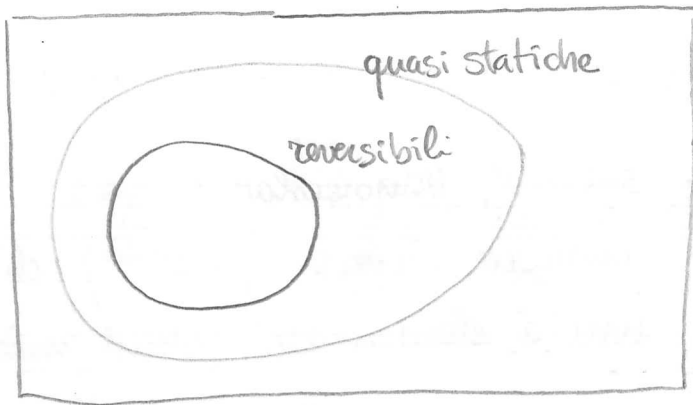
→ trasformazioni infinitesime : se comportano variazioni infinitesime delle variabili di stato

→ trasformazioni : isoterme (isotermiche) $\Rightarrow T$ cost.

isobare (isobariche) $\Rightarrow p$ cost.

isocore (isometriche, isovolumiche) $\Rightarrow V$ cost. (48)

adiabatiche \Rightarrow senza scambio di calore



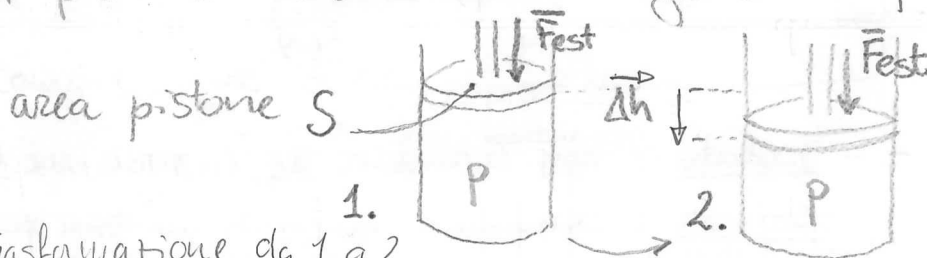
trasformazioni

(in realtà tutte le trasformazioni sono irreversibili - le trasformazioni reversibili sono il caso ideale a cui alcune trasf. reali possono avvicinarsi)

→ lavoro

- un sistema termodinamico può 1) compiere lavoro contro le forze esterne, oppure 2) le forze esterne possono compiere lavoro sul sistema
- per convenzione assumiamo i segni: 1) - lavoro negativo, 2) + " positivo

• quindi ad esempio per un gas chiuso in un cilindro da un pistone mobile su cui agisce una forza esterna costante \vec{F}_{est} :



p è costante

NOTA: $S \cdot |\vec{\Delta h}| = -\Delta V$

1. → 2.) Trasformazione da 1. a 2.

Il sistema è sempre in equilibrio $\Rightarrow \vec{F}_{est}$ è bilanciata da \vec{F}_{int}

$\vec{F}_{int} = -\vec{F}_{est}$; \vec{F}_{int} è dovuta alla pressione del gas: $|\vec{F}_{int}| = pS$

Calcolo il lavoro (positivo) fatto dalle forze esterne sul sistema:

$$\mathcal{L} = \vec{F}_{est} \cdot \vec{\Delta h} = -\vec{F}_{int} \cdot \vec{\Delta h} = -|\vec{F}_{int}| |\Delta h| \cos \pi = |\vec{F}_{int}| \cdot |\Delta h| = pS |\Delta h| = -p\Delta V$$

Si noti che in questo caso \mathcal{L} è positivo perché ΔV è negativo.

2. → 1.) Per la trasformazione inversa (2. → 1.) \mathcal{L} è negativo perché ΔV è positivo.

Comunque vale sempre $\mathcal{L} = -p\Delta V$

Se la p non è costante, posso sempre considerare la trasformazione in finitesima su cui p è costante e V varia di dV

$$d\mathcal{L} = -pdV$$

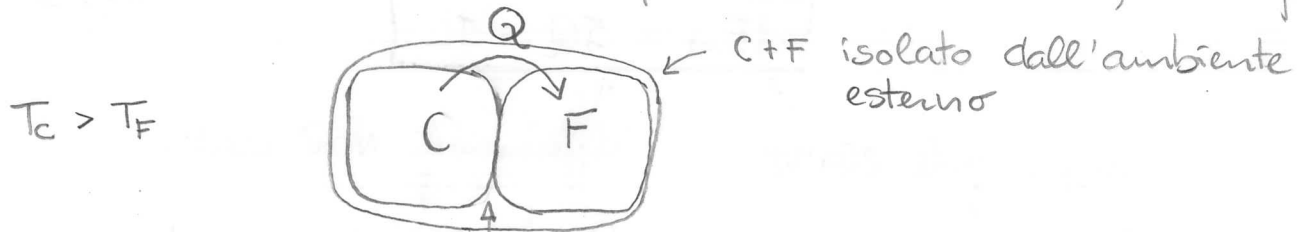
e poi integrare tra stato iniziale e stato finale

$$\mathcal{L} = - \int_{V_i}^{V_f} p dV$$

→ temperatura e calore

Una delle variabili di stato è la temperatura, di cui daremo una definizione operativa più avanti (pag. 51 →)

Per ora ci riferiamo al concetto intuitivo (es. sentiamo al tatto che un sistema è più caldo di un altro, $T_C > T_F$)



dopo un po' $T_C' = T_F' = T_e$ di equilibrio \Rightarrow una certa quantità di calore Q è fluita da C ad F, e si è raggiunto l'equilibrio termico.

→ Q è una forma di energia.

Storicamente si misura in cal (1 g di H_2O da $14,5^\circ$ a $15,5^\circ$)
o in kcal = 10^3 cal (1 kg di H_2O ...).

$$1 \text{ cal} = 4,186 \text{ J}$$

$$1 \text{ Kcal} = 4186 \text{ J}$$

Qui def. di temperatura (pag. 51 →)

→ PRINCIPIO 0 della termodinamica

Se A e B sono separatamente in equilibrio termico con C, allora A e B sono in equilibrio termico tra loro.

(definizione di temperatura: C sia un termometro \Rightarrow A e B hanno stessa T)

→ I PRINCIPIO della termodinamica: per ogni trasformazione termod. tra un certo stato iniziale¹ ed un certo stato finale², si ha:

$$Q + L = \text{cost}$$

calore scambiato
+ calore ceduto al sistema
- " " dal "

lavoro effettuato
+ lavoro fatto sul sistema
- " " dal sistema

\Rightarrow introduco una funzione di stato (dipende solo dallo stato e non da come vi si è giunti)

E_{int} : energia interna

tale che

$$Q + L = \Delta E_{int} = E_{int,2} - E_{int,1}$$

In particolare, in un sistema isolato $Q=0$, $L=0 \Rightarrow \Delta E_{int}=0$
ovvero l'energia interna si conserva.

E_{int} si chiama così perché rappresenta la totalità delle energie (cinetiche e potenziali) di tutte le molecole.
 [induse le en. potenti: "di legame", intermolecolari]

Per trasformazioni infinitesime:

variabili di
trasferimento

$$dE_{int} = dQ + dL$$

differenziale esatto

E_{int} è funzione di stato

$$\Delta E_{int} = \int_1^2 dE_{int}$$

integrale non dipende dalla particolare trasformazione

differenziali NON esatti

Q e L NON sono funzioni di stato,

i rispettivi integrali dipendono dalla particolare trasformazione

→ Applicazioni del I principio a particolari trasformazioni:

- adiabatica $\Rightarrow Q=0 \Rightarrow \Delta E_{int} = L$
- isobara $\Rightarrow p = \text{cost} \Rightarrow L = -p\Delta V \Rightarrow \Delta E_{int} = Q - p\Delta V$
- isocora $\Rightarrow \Delta V = 0 \Rightarrow L = 0 \Rightarrow \Delta E_{int} = Q$
- isoterma $\Rightarrow T = \text{cost.}$

Nei gas perfetti E_{int} dipende solo da T : $E_{int} = E_{int}(T)$

$T = \text{cost.} \Rightarrow E_{int} = \text{cost.} \Rightarrow \Delta E_{int} = 0 \Rightarrow Q = -L$

- ciclica $\Rightarrow \text{stato } 1 = \text{stato } 2 \Rightarrow \Delta E_{int} = 0 \Rightarrow Q = -L$

vedi
anche
pag.
53bis
→

→ definizione operativa di temperatura

costruisco un termometro e ne effettuo la taratura

tubicino di vetro
suff. lungo

$l_{100} = l$ a 100°C
(termometro in eq. con
acqua bollente)

$$l(t) = l_0 + a \cdot t$$

$l_0 = l$ a 0°C
(termometro in eq. con
ghiaccio fondente)

abbastanza liquido da
riempire tutto il bulbo
ed un tratto l_0 del tubicino

(51) quando il termometro si trova a 0°C

Suddividendo il tratto $(l_{100} - l_0)$ in 100 parti trova il termometro in gradi centigradi.

Ricordo che per convertire t (in $^{\circ}\text{C}$) in T (in K) (vedi pag. 47) ←

$$T = t + 273,15 \text{ K}$$

(Nota di metrologia: il K è in realtà definito a partire dal punto triplo dell' H_2O , che si trova a $t = 0,01^{\circ}\text{C}$ e quindi a $T = 273,16 \text{ K}$ ed ad una pressione p di $4,58 \text{ mmHg}$)

→ Capacità termica C_T

La capacità termica di un corpo è definita come la costante di proporzionalità tra il calore Q (ceduto/assorbito) e la variazione di temperatura del corpo $\Delta T = T_2 - T_1$

$$Q = C_T \cdot (T_2 - T_1)$$

→ Calore specifico

Per un sistema omogeneo, la capacità termica è proporzionale alla massa m :

$$C_T = C m$$

↑ calore specifico

Quindi

$$Q = C m (T_2 - T_1)$$

o

$$C = \frac{Q}{m (T_2 - T_1)}$$

NOTA: qui trascuriamo il fatto che C dipende anche esso dalla temperatura T

Il calore specifico dell' H_2O vale quindi $C_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{1 \text{ cal}}{\text{g} \cdot \text{K}}$

→ Calore specifico molare

Spesso è utile riferirsi alla quantità di materia in termini di moli e non di massa. Introduco allora il c.s. molare

$$C_m = C \cdot \text{PM} \quad \leftarrow \text{peso molecolare}$$

$$C_m = \frac{Q}{n (T_2 - T_1)} = C \left(\frac{m}{n} \right)$$

Per i solidi vale circa: $C_m \cong \frac{6,2 \text{ cal}}{\text{mol K}}$

per H_2O si ha $C_{m \text{ H}_2\text{O}} \cong \frac{18 \text{ cal}}{\text{mol K}}$

→ Calore specifico molare per i gas perfetti

Si distingue il caso:

C_p a pressione costante
 C_v a volume costante

e $C_p > C_v$. Si trova

$$C_p - C_v = R$$

$$8,314 \frac{J}{mol K}$$

$$1,986 \frac{cal}{mol K}$$

ved
pag
53bis

Molte, si ha per i gas

mono-atomici

bi-atomici

poli-atomici

C_v
 $\frac{3}{2} R$
 $\frac{5}{2} R$
 $3 R$

C_p
 $\frac{5}{2} R$
 $\frac{7}{2} R$
 $4 R$

NOTA

Per i gas perfetti
 si ha pure che
 $E_{int} = E_{int}(T)$ e
 che

$$E_{int} = C_v n T$$

(vedi pag. 53bis →)

20/11/2019

→ Transizioni di fase

Nelle transizioni di fase (solido ↔ liquido, liquido ↔ vapore) T rimane costante e viene scambiata un'energia che dipende dai nuovi legami tra le molecole. Questa energia dipende dalla massa del sistema e da una costante detta calore latente (di fusione, di vaporizzazione).

$$Q = \pm K m$$

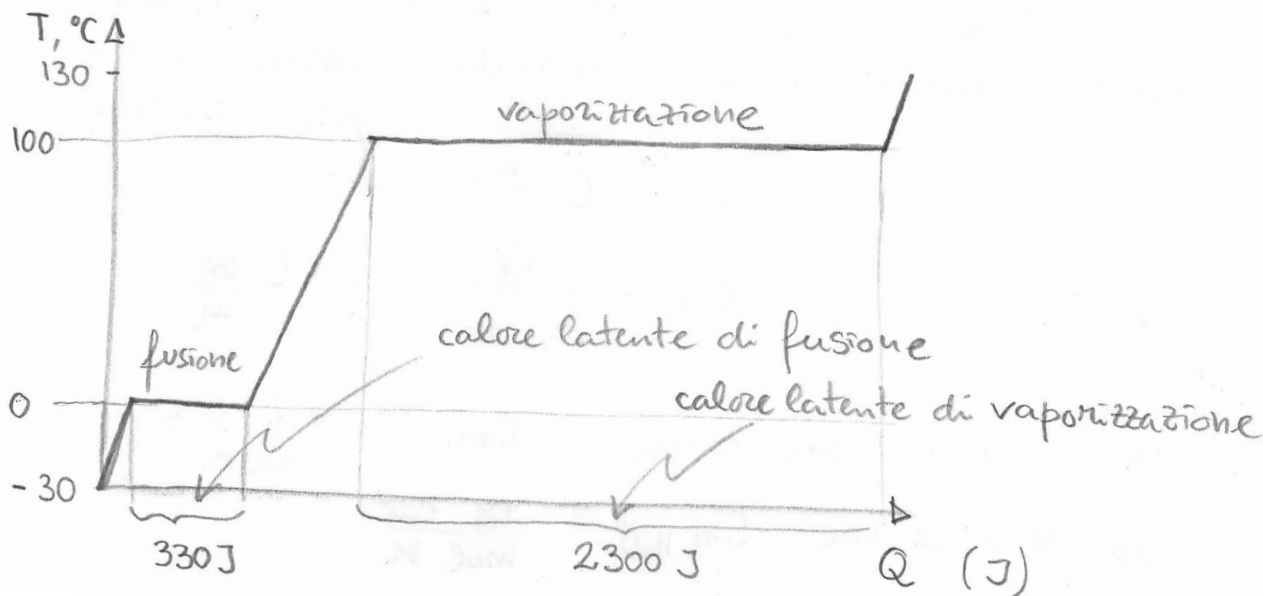
calore scambiato nel passaggio di fase

può essere assorbito (+) o ceduto (-)

massa
 cost. di proporzionalità (calore latente)

Esempio:

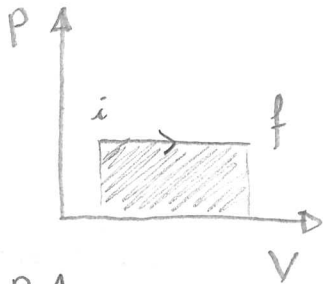
sistema di 1g di H_2O da $-30^\circ C$ a $+130^\circ C$



53

→ Rappresentazione di alcune particolari trasformazioni sul piano pV

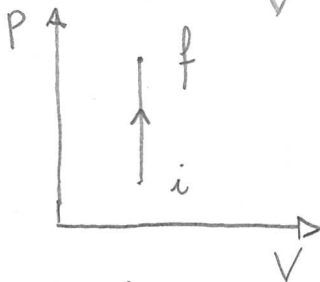
isobara
($p = \text{cost}$)



$$L = -p\Delta V \quad (\text{area sotto la curva cambiata di segno})$$

$$\Delta E_{\text{int}} = Q - p\Delta V$$

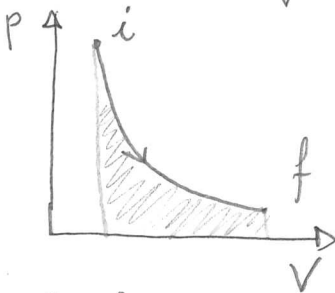
isocora
($V = \text{cost}$)



$$L = 0$$

$$\Delta E_{\text{int}} = Q$$

isoterma
($pV = \text{cost.}$)

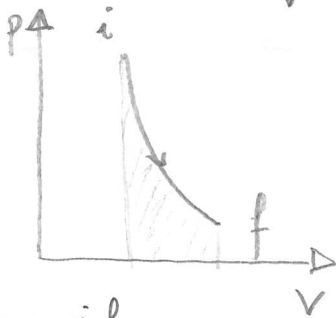


$$T = \text{cost} \Rightarrow E_{\text{int}} = \text{cost} \Rightarrow \Delta E_{\text{int}} = 0$$

$$L = -Q$$

$$L = -\int_i^f p dV \quad (\text{area sotto la curva cambiata di segno})$$

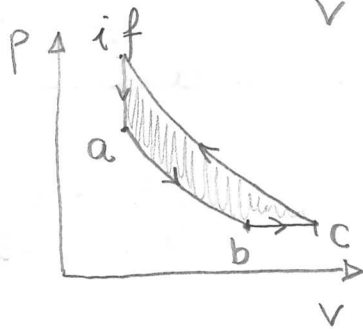
adiabatica
($pV^\gamma = \text{cost}$)
 $\gamma = \frac{C_p}{C_v} > 1$



$$Q = 0$$

$$\Delta E_{\text{int}} = L = -\int_i^f p dV$$

ciclica
 $i = f$



$$\Delta E_{\text{int}} = 0 \quad \text{paché } i = f$$

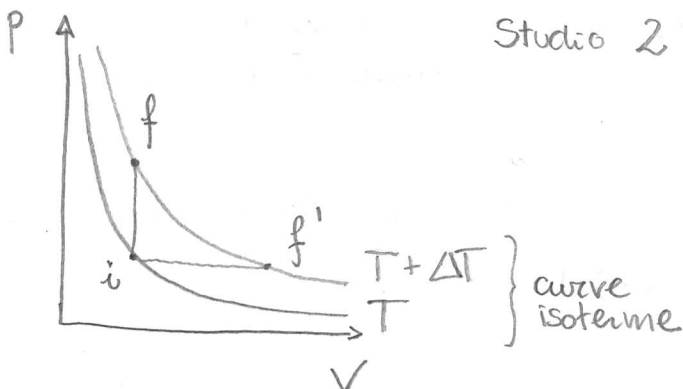
$$L = -Q$$

(area all'interno della curva cambiata di segno. Qui ad es. $L > 0$, ovvero viene compiuto lavoro sul sistema)

$$\text{in generale } \curvearrowright \Rightarrow L > 0$$

$$\curvearrowleft \Rightarrow L < 0$$

→ Dimostrazione della relazione $C_p = C_v + R$



Studio 2 diverse trasformazioni: $\begin{cases} if & \text{isocora} \\ if' & \text{isobara} \end{cases}$

(continua → 53ter →)

o if isocora
 inoltre per def: $Q + \cancel{L} = \Delta E_{int}$
 $Q = n C_v \Delta T$

da cui $\Delta E_{int} = n C_v \Delta T$

\Downarrow
 $E_{int} = n C_v T$

o if' isobara $Q + L = \Delta E_{int}$
 $Q - p \Delta V = \Delta E_{int}$

ma $pV = nRT$
 $p \Delta V = nR \Delta T$

Inoltre ΔE_{int} è la stessa della trasformazione precedente (if).
 Infatti, pur essendo $f \neq f'$ si trovano entrambi alla stessa temperatura $(T + \Delta T)$, e stessa temp. \Rightarrow stessa E_{int}
 Infine, per definizione, qui $Q = n C_p \Delta T$.

Quindi

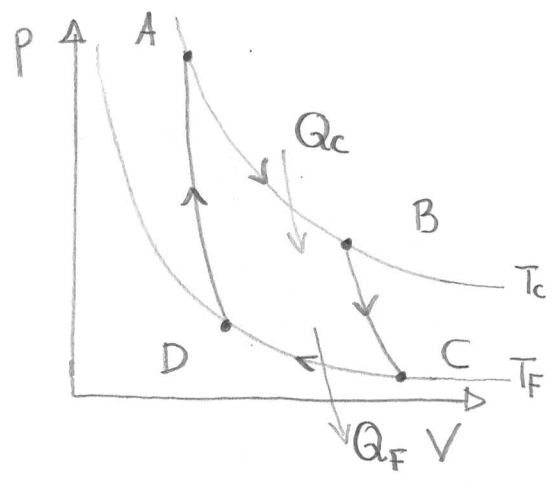
$$Q - p \Delta V = \Delta E_{int}$$

$$n C_p \Delta T - n R \Delta T = n C_v \Delta T$$

$$C_p - R = C_v$$

$$C_p = C_v + R$$

→ Ciclo di Carnot - Si suppone gas ideale e trasformazione ciclica
 2 isoterme e 2 adiabatiche, tutte reversibili:



- AB espansione isoterma (vedi p. 54 →)
 assorbe Q_c da un termostato a T_c
 il sistema compie lavoro L_{AB} contro le forze esterne
- BC espansione adiabatica ($Q=0$)
 il sistema compie lavoro L_{BC} contro le forze est.
- CD compressione isoterma
 cede Q_f ad un termostato a T_f
 le forze esterne compiono lavoro L_{CD} sul gas
- DA compressione adiabatica ($Q=0$)
 le forze esterne compiono lavoro L_{AD} sul gas

Carnot ha dimostrato che per questo ciclo vale

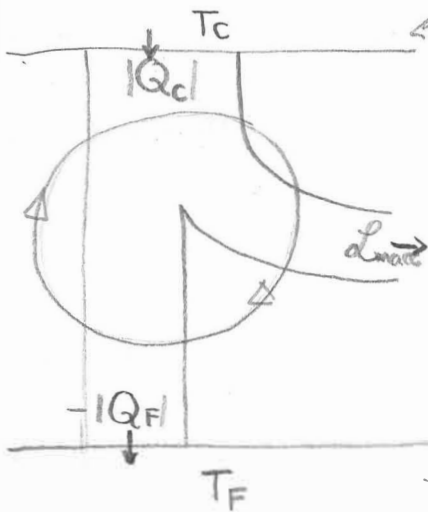
$$\frac{|Q_f|}{|Q_c|} = \frac{T_f}{T_c}$$

(53ter) (per un'applicazione di questa formula vedi pag. 55 →)

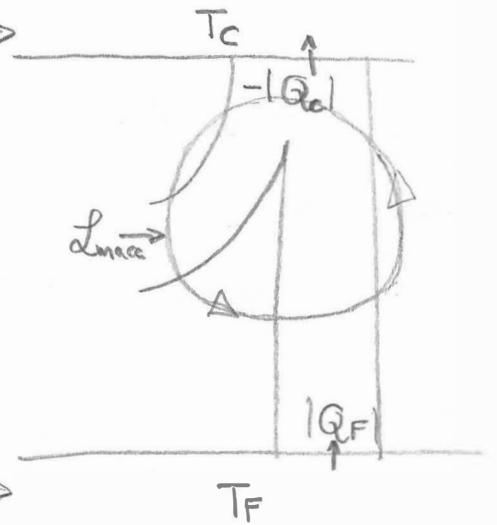
→ Macchine termiche e refrigeranti (esempi)

Macchina termica

Macchina refrigerante



termostati, ovvero sistemi termodinamici molto grandi con $C_T \rightarrow \infty$; restano a T costante



Consideriamo macchine cicliche, per cui $\Delta E_{int} = 0$. Dal I principio:

$$|Q_c| - |Q_F| = -L = L_{macc}^{*1}$$

$$L = |Q_F| - |Q_c| < 0$$

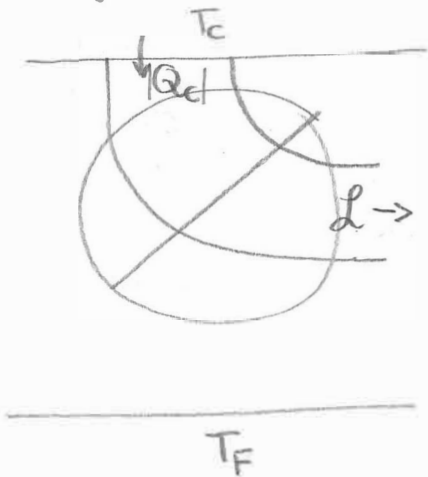
$$|Q_F| - |Q_c| = -L = L_{macc}$$

$$L = |Q_c| - |Q_F| > 0$$

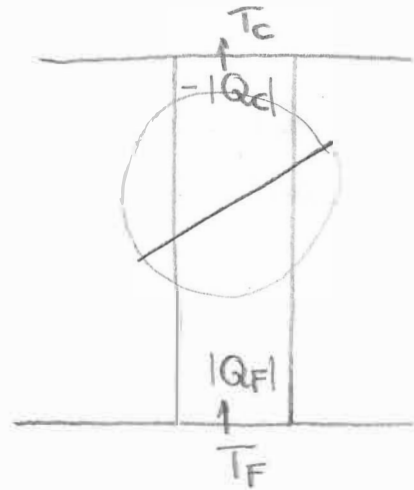
$L < 0$, lavoro effettuato dal sistema
 $L_{macc} > 0$

$L > 0$, lavoro effettuato sul sistema
 $L_{macc} < 0$

→ II principio della Termodinamica: NON è possibile realizzare le seguenti macchine cicliche:



equivalenti \longleftrightarrow



enunciato di Kelvin-Planck

enunciato di Clausius

*1 NOTA: nella trattazione delle macchine termiche, si usa:

a) → indicare il calore sempre con valore assoluto, ed anteporvi il segno
+ se calore assorbito, es. $|Q_c|$
- se calore ceduto, es. $-|Q_F|$

b) → riferire il lavoro a $L_{macc} = -L$; L_{macc} è
+ in caso di lavoro effettuato dal sistema
- " " " " sul " "

→ Rendimento di una macchina termica

$$\eta = \frac{L_{\text{max}}}{|Q_c|} = \frac{|Q_c| - |Q_f|}{|Q_c|} = 1 - \frac{|Q_f|}{|Q_c|} < 1$$

(per il II principio, en. di Kelvin)

si può dimostrare che il rendimento massimo η_{max} ottenibile operando ciclicamente tra T_c e T_f vale

$$\eta_{\text{max}} = 1 - \frac{T_f}{T_c}$$

Tale è, ad esempio, il rendimento di un ciclo di Carnot e di ogni macchina termica reversibile operante tra T_c e T_f .

Si noti che se $T_f \rightarrow 0$, $\eta_{\text{max}} \rightarrow 1$. Tuttavia non è possibile raggiungere $T_f = 0$ (terzo "principio" della termodinamica), ^{teorema di Nernst} quindi $\eta_{\text{max}} < 1$.

→ Altre importanti funzioni di stato (oltre a E_{int}):

• Entalpia $H = E_{\text{int}} + pV$ (approfondimento, non oggetto di prove scritte)

se p è cost. $\Delta H = \Delta E_{\text{int}} + p\Delta V$

$$\Delta H = Q + L + p\Delta V$$

$$\Delta H = Q$$

si applica alle reazioni chimiche $p = \text{cost}$

allora $L = -p\Delta V$
 se non è presente una fase gassosa $\Delta V \rightarrow 0$
 e $p\Delta V \rightarrow 0$, quindi
 $\Delta H = \Delta E_{\text{int}}$

$\Delta H < 0$ esotermica
 $\Delta H > 0$ endotermica

• Entropia (indubbiamente in programma)

Ha un significato più profondo delle altre funzioni di stato qui introdotte.

Si osserva che in trasformazioni isoterme reversibili Q non dipende dalla particolare trasformazione, ma solo da stato iniziale e finale. Allora introduco:

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \left(\frac{Q}{T}\right)_{\text{rev}}$$

molte vale la disuguaglianza di Clausius:

$$\left(\frac{Q}{T}\right)_{\text{irr}} < \left(\frac{Q}{T}\right)_{\text{rev}} \equiv \Delta S$$

Se T varia (trasformazione non-isoterma ^{ma comunque} reversibile) definisco

$$dS = \frac{dQ}{T} \Big|_{\text{rev}}$$

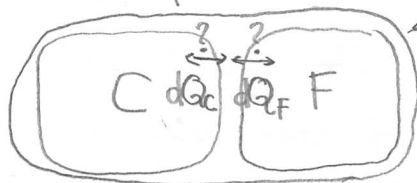
$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{dQ}{T} \Big|_{\text{rev}}$$

(Parentesi: enunciato alternativo del II principio basato sull'entropia:
in un sistema isolato, nelle trasformazioni naturali:

$$\Delta S \geq 0$$

Esempio: studio lo scambio di calore tra un corpo caldo ed uno freddo. Sperimentalmente si osserva il calore fluire dal corpo caldo al corpo freddo (vedi pag. 50)

$$T_C > T_F$$



$$dS = dS_C + dS_F$$

$$\text{con } dS_C = \frac{dQ_C}{T_C} \text{ e } dS_F = \frac{dQ_F}{T_F}$$

Qui non assumo il verso del trasferimento, so solo che $dQ_C = -dQ_F$
(considero il sistema totale isolato, $dQ_{\text{TOT}} = 0$).

Da $\Delta S \geq 0 \Rightarrow dS_C + dS_F \geq 0$

$$\frac{dQ_C}{T_C} - \frac{dQ_C}{T_F} \geq 0$$

$$dQ_C \left(\frac{1}{T_C} - \frac{1}{T_F} \right) \geq 0$$

< 0 purché $T_C > T_F$

allora anche $dQ_C < 0$.

$$dQ_C < 0$$

$$dQ_F > 0$$

il calore esce da C per entrare in F

(Ulteriore parentesi sul significato microscopico dell'entropia

Boltzmann (1844-1906) $S = k_B \ln W$

con $k_B = 1.38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$

$$\left(k_B = \frac{R}{N_A} = \frac{8.315 \text{ J/K}}{6.022 \cdot 10^{23}} \right)$$

e $W =$ numero dei possibili stati microscopici corrispondenti ad un dato stato macroscopico).

• Energia libera di Gibbs & Energia libera di Helmholtz

(approfondimento, non in programma)

$$G = H - TS$$

$$F = E_{\text{int}} - TS$$

(di nuovo x reazioni chimiche a p cost e senza fase gassosa $p\Delta V \rightarrow 0$ e $\Delta H \sim \Delta E_{\text{int}}$, per cui si ha anche $\Delta G \sim \Delta F$)

In un sistema chiuso a T e p cost. si ha sempre $\Delta G < 0$ (esergoniche)

($\Delta G > 0$ endergoniche)

La differenza tra ΔG e ΔH è data da $-T\Delta S$ e può essere importante.

→ Riepilogo funzioni di stato. Fissato n, ho le seguenti dipendenti:

$$E_{int} = E_{int}(V, S) \quad \text{utile quando } V \text{ e } S \text{ sono costanti}$$

$$H = E_{int} - pV = H(p, S) \quad \text{" " } p \text{ e } S \quad \text{"}$$

$$G = H - TS = G(p, T) \quad \text{" " } p \text{ e } T \quad \text{"}$$

$$F = E_{int} - TS = F(V, T) \quad \text{" " } V \text{ e } T \quad \text{"}$$

(in programma)

→ $S = k_B \ln W$ (ancora qualche nota su questo tema)

• si noti che W è grande per stati disordinati, piccolo per stati ordinati

• esempio dei dadi: 1 dado ha 6 stati ugualmente probabili:

2 dadi hanno 11 stati NON ugualmente probabili:

→ valore macrostato: 2

possibili microstati: $\square \square$ (1)

→ valore macrostato: 7

possibili microstati: $\begin{matrix} \square \square \\ \square \square \\ \square \square \\ \square \square \\ \square \square \\ \square \square \end{matrix}$ (6)

(tra parentesi: 10^{23}
dadi da $1 \text{ cm}^3 = 10^{-6} \text{ m}^3$
occupano 10^{17} m^3
che è quasi il
volume della Luna)

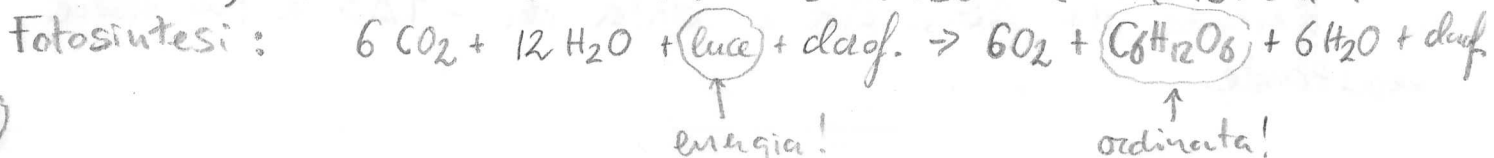
→ lanciando 10^{23} dadi (e sommando i valori) il risultato sarà inevitabilmente $3.5 \cdot 10^{23}$ stati come $1 \cdot 10^{23}$, che corrisponderebbero a tutti e 10^{23} dadi se \square sono così improbabili da non verificarsi mai $(\frac{1}{6})^{10^{23}}$...

• esempio delle molecole d'aria in una stanza:

allo zero assoluto le molecole starebbero immobili sul pavimento (il disordine non è sempre una cosa brutta).

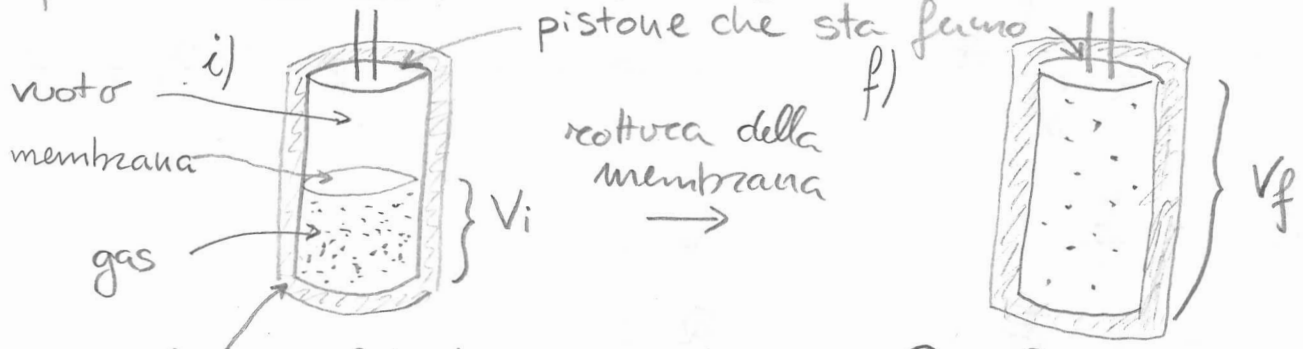
• esempio del virus che inietta il suo DNA sfruttando la spinta entropica

• controesempi: esseri viventi che si organizzano in strutture ordinate non sono sistemi isolati e la loro entropia può diminuire (ma deve essere più che bilanciata dall'aumento entropico dell'ambiente). La Terra è un sistema chiuso ma non isolato.



► Variatione di entropia in un'espansione adiabatica irreversibile

Espansione adiabatica irreversibile



cilindro isolato termicamente $\Rightarrow Q = 0$

Osservazioni: $Q = 0, L = 0 \Rightarrow \Delta E_{int} = 0 \Rightarrow E_{int} = \text{cost}$
 $\Rightarrow T_f = T_i$

Calcolo entropia con 3 metodi diversi (I, II e III)
 Non posso usare la trasformazione vera per calcolare ΔS , in quanto è una trasformazione irreversibile. Allora:

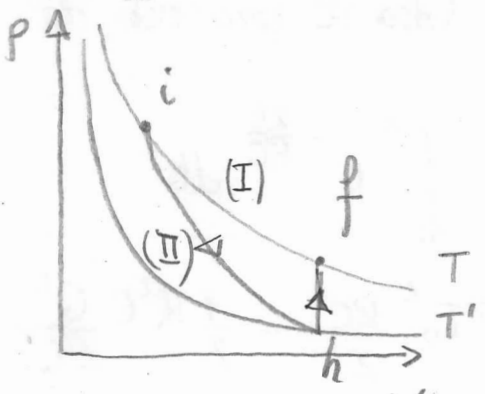
I) Immagino espansione isoterma reversibile $i \rightarrow f$ come se l'espansione fosse avvenuta spingendo il pistone in modo quasi-statico

$$\Delta S = \int_i^f \left(\frac{dQ}{T}\right)_{rev} \quad \text{ma } T \text{ è cost}$$

$$dQ = -dL = +pdV$$

$$= \frac{1}{T} \int_i^f pdV = \frac{1}{T} \int_i^f \frac{nRT}{V} dV = nR \int_i^f \frac{dV}{V} = nR \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right)$$

II) Immagino espansione adiabatica reversibile seguita da isocora



$i \rightarrow h \quad \Delta S = 0$
 perché $(dQ)_{rev} = 0$ e $Q_{rev} = 0$

$h \rightarrow f \quad \Delta S = \int_h^f \left(\frac{dQ}{T}\right)_{rev} = \int_h^f \frac{nC_v dT}{T}$

$$= nC_v \ln\left(\frac{T_f}{T_h}\right) = nC_v \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right)^{\gamma-1}$$

$$= nC_v(\gamma-1) \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right) = nR \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right)$$

⊗ qui manca qualche "facile" passaggio

III) Uso formula di Boltzmann, con $W \propto V^N$

$$\Delta S = k_B \ln W_f - k_B \ln W_i = k_B \ln\left(\frac{W_f}{W_i}\right) = k_B \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right)^N$$

$$= k_B N \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right) = k_B \frac{N_A}{N_A} \cdot \frac{N}{N_A} \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right) = nR \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right)$$