

Formulario di Termodinamica

Punto triplo dell'acqua: $T_{\text{triplo}} = 273.16 \text{ K}$.

Conversione tra gradi Celsius e gradi Kelvin (temperatura assoluta): $t(^{\circ}\text{C}) = T(\text{K}) - 273.15$

Conversione tra Caloria e Joule: $1 \text{ cal} = 4.186 \text{ J}$

T.1 Calorimetria

Capacità termica di un corpo: $C = \frac{dQ}{dT}$

Calore specifico: $c_m = \frac{C}{m} = \frac{1}{m} \frac{dQ}{dT}$ (capacità termica dell'unità di massa)

Calore specifico molare: $c = \frac{1}{n} \frac{dQ}{dT}$ (capacità termica di una mole di sostanza)

Cambiamenti di fase: $Q = m\lambda$ $m =$ massa che cambia fase
 $\lambda =$ calore latente

NB: il simbolo d indica un differenziale non esatto, infatti la quantità di calore scambiato ed i calori specifici dipendono dal tipo di trasformazione.

T.2 Conduzione del calore

Legge di Fourier: $\Delta Q = -k \frac{dT}{dx} S \Delta t$ $k =$ conducibilità termica
 $dT/dx =$ gradiente di temperatura
 $S =$ superficie attraversata dal calore
 $\Delta t =$ intervallo di tempo

Passaggio di calore da un solido ad un fluido

(Solido a temperatura T , fluido a temperatura T_0)

Legge di Newton: $\Delta Q = h(T - T_0) S \Delta t$ $h =$ conducib. termica esterna
 $S =$ superficie di contatto
 $\Delta t =$ intervallo di tempo

Irraggiamento

Potere emissivo ε : energia emessa dall'unità di superficie nell'unità di tempo.

Legge di Stefan-Boltzmann: $\varepsilon = \sigma e T^4$ $e =$ emissività ($0 < e < 1$)
 $(e = 1:$ superficie nera)
 $\sigma = 5.67 \cdot 10^{-8} \text{ J}/(\text{m}^2 \text{ sK}^4)$
 $T =$ temperatura assoluta

T.3 Dilatazione termica di solidi e liquidi

Coefficiente di dilatazione lineare: $\lambda = \frac{1}{l} \frac{\Delta l}{\Delta T}$

$$\Delta l = \lambda l \Delta T \qquad l = l_0 (1 + \lambda (T - T_0))$$

Coefficiente di dilatazione volumica: $\alpha = \frac{1}{V} \frac{\Delta V}{\Delta T}$

$$\Delta V = \alpha V \Delta T \qquad V = V_0 (1 + \alpha (T - T_0))$$

Per materiali isotropi: $\alpha = 3\lambda$.

T.4 I principio della Termodinamica

In un sistema che compie una trasformazione vale la relazione seguente tra: variazione di energia interna ΔU , calore scambiato Q e lavoro scambiato W :

$$Q = \Delta U + W \qquad \begin{array}{l} Q > 0 \text{ se ceduto dall'esterno al sistema} \\ W > 0 \text{ se compiuto dal sistema sull'esterno} \end{array}$$

T.5 Energia interna U

- In una trasformazione $A \rightarrow B$: ΔU non dipende dal tipo di trasformazione ma solo dagli stati A e B : $\Delta U = U_B - U_A$ (funzione di stato).
 - In una trasformazione in cui il sistema torna nello stato iniziale: $\Delta U = 0$
 - Trasformazione infinitesima: $dQ = dU + dW$
 - Trasformazione adiabatica: $dQ = 0$, $Q = 0$, $\Rightarrow W = -\Delta U$
 - Trasformazione reversibile: in ogni stato intermedio il sistema è in equilibrio termico e meccanico con l'esterno.
 - Trasformazione irreversibile: il sistema passa attraverso stati di non equilibrio.
-

T.6 Gas ideali

Numero di Avogadro: $N_A = 6.02214 \cdot 10^{23}$ molecole/mol

Costante dei gas: $R = 8.314$ J/mol K

Costante di Boltzmann: $k_B = \frac{R}{N_A} = 1.3807 \cdot 10^{-23}$ J/K

p = pressione del gas V = volume T = temperatura assoluta
 n = numero di moli N = numero di molecole m = massa di una molecola
 A = massa molare M = massa del gas ρ = densità del gas
 $A = mN_A$ $N = nN_A$ $M = mN$ $\rho = \frac{mN}{V} = \frac{M}{V}$

Equazione di stato dei gas ideali:

$$pV = nRT \qquad pV = Nk_B T \qquad pA = \rho RT$$

Lavoro compiuto dal gas in una trasformazione

$$W = \int p_{\text{est}} dV \qquad p_{\text{est}} = \text{pressione esterna, cioè la forza per unità di superficie che si oppone dall'esterno al gas}$$

Se la trasformazione è reversibile: $p_{\text{est}} = p(V) = p_{\text{gas}}$

$$W_{\text{rev}} = \int p(V) dV = \int \frac{nRT}{V} dV$$

Se la trasformazione è irreversibile ma la pressione esterna è nota e costante:

$$W = p_{\text{est}} \Delta V$$

Calore specifico molare di un gas ideale

volume costante (trasf. isocora): $c_v = \frac{1}{n} \left(\frac{dQ}{dT} \right)_V$

pressione costante (trasf. isobara): $c_p = \frac{1}{n} \left(\frac{dQ}{dT} \right)_p = \frac{1}{n} \left(\frac{dH}{dT} \right)_p$

gas ideali monoatomici: $c_v = \frac{3}{2}R = 12.47 \frac{\text{J}}{\text{mol K}}$, $c_p = \frac{5}{2}R = 20.79 \frac{\text{J}}{\text{mol K}}$

gas ideali biatomici: $c_v = \frac{5}{2}R = 20.79 \frac{\text{J}}{\text{mol K}}$, $c_p = \frac{7}{2}R = 29.10 \frac{\text{J}}{\text{mol K}}$

Relazione di Mayer: $R = c_p - c_v$

Costante adiabatica: $\gamma = \frac{c_p}{c_v}$ $\gamma > 1$ $c_v = \frac{R}{\gamma - 1}$ $c_p = \frac{\gamma R}{\gamma - 1}$

gas ideali monoatomici: $\gamma = \frac{5}{3}$ gas ideali biatomici: $\gamma = \frac{7}{5}$

Coefficiente di compressibilità β : $\frac{1}{\beta} = -\frac{1}{V} \frac{dV}{dp}$

Compressibilità isoterma di un gas ideale: $\beta_T = p$

Compressibilità adiabatica di un gas ideale: $\beta_S = \gamma p$

Energia interna di un gas ideale

$$dU = nc_V dT \qquad c_V = \frac{1}{n} \frac{dU}{dT} \qquad U = nc_V T + \text{cost.}$$

Trasformazioni

- Trasformazione adiabatica dallo stato A allo stato B :

$$Q = 0 \quad \Rightarrow \quad W = -\Delta U = -nc_V \Delta T = -nc_V (T_B - T_A) = \frac{p_A V_A - p_B V_B}{\gamma - 1}$$

Trasformazione adiabatica reversibile:

$$TV^{\gamma-1} = \text{cost.} \qquad pV^\gamma = \text{cost.} \qquad Tp^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = \text{cost.}$$

- Trasformazione isoterma dallo stato A allo stato B :

$$T_A = T_B \quad \Rightarrow \quad \Delta U = 0 \qquad Q = W \qquad p_A V_A = p_B V_B = nRT$$

Trasformazione isoterma reversibile:

$$W = \int_A^B p dV = nRT \log \frac{V_B}{V_A}$$

- Trasformazione isocora dallo stato A allo stato B :

$$V_A = V_B \quad \Rightarrow \quad W = 0 \qquad Q = \Delta U = nc_V (T_B - T_A) \qquad \frac{p_A}{T_A} = \frac{p_B}{T_B} = \frac{nR}{V}$$

- Trasformazione isobara dallo stato A allo stato B :

$$p_A = p_B \quad \Rightarrow \quad Q = nc_p (T_B - T_A) \qquad W = p_A (V_B - V_A) = nR (T_B - T_A)$$

$$\Delta U = Q - W = nc_V (T_B - T_A) \qquad \frac{V_A}{T_A} = \frac{V_B}{T_B} = \frac{nR}{p}$$

Entalpia: $H = U + pV$ $dH = nc_p dT$ $H = \text{funzione di stato.}$

- Trasformazione ciclica:

$$\Delta U_{\text{ciclo}} = 0 \qquad Q_{\text{ciclo}} = W_{\text{ciclo}}$$

$$Q_{\text{ciclo}} = Q_{\text{assorbito}} + Q_{\text{ceduto}} = Q_{\text{assorbito}} - |Q_{\text{ceduto}}|$$

$$W_{\text{ciclo}} = W_{\text{compiuto}} + W_{\text{subito}} = W_{\text{compiuto}} - |W_{\text{subito}}|$$

Rendimento di una macchina termica: $\eta = \frac{W_{\text{ciclo}}}{Q_{\text{assorb}}} = \frac{Q_{\text{ciclo}}}{Q_{\text{assorb}}} = 1 - \frac{|Q_{\text{ced}}|}{Q_{\text{assorb}}} \quad 0 < \eta < 1$

Efficienza (o coefficiente di prestazione) di un ciclo frigorifero: $\xi = \frac{Q_{\text{assorb}}}{|W_{\text{ciclo}}|}$

NB: l'efficienza di un ciclo frigorifero è anche detta "coefficiente frigogeno" e indicata, oltre che con la lettera ξ , anche con ε o K .

- Ciclo di Carnot $ABCD A$ ($T_2 > T_1$):

$$AB: \text{espansione isoterma reversibile a } T = T_2: \quad Q_{AB} = W_{AB} = nRT_2 \log \frac{V_B}{V_A} = Q_{\text{assorb}}$$

BC: espansione adiabatica reversibile: $Q_{BC} = 0$, $T_2 V_B^{\gamma-1} = T_1 V_C^{\gamma-1}$
 CD: compressione isoterma reversibile a $T = T_1$: $Q_{CD} = W_{CD} = nRT_1 \log \frac{V_D}{V_C} = Q_{ced}$
 DA: compressione adiabatica reversibile: $Q_{DA} = 0$, $T_2 V_A^{\gamma-1} = T_1 V_D^{\gamma-1}$
 Rendimento: $\eta_{Carnot} = 1 - \frac{T_1}{T_2}$

Efficienza a funzionamento inverso (frigorifero): $\xi_{Carnot} = \frac{T_1}{T_2 - T_1}$

Teoria cinetica dei gas ideali

pressione: $p = \frac{Nm \overline{v^2}}{V} = \frac{2}{3} \frac{N}{V} \overline{E_k}$

Energia cinetica media di una molecola: $\overline{E_k} = \frac{1}{2} m \overline{v^2} = \frac{3}{2} k_B T$

Equipartizione dell'energia: ogni grado di libertà ha energia media = $\frac{1}{2} k_B T$

Legge di Dalton per le miscele di gas: $p = \sum_i p_i = \frac{RT}{V} \sum_i n_i$

Distribuzione delle velocità di Maxwell

N_0 = numero di molecole di gas, T = temperatura assoluta

Distribuzione di una componente della velocità:

$$dN(v_x) = N_0 \sqrt{\frac{m}{2\pi k_B T}} e^{-mv_x^2/2k_B T} dv_x$$

Distribuzione del modulo della velocità:

$$dN(v) = N_0 \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} 4\pi v^2 e^{-mv^2/2k_B T} dv$$

Velocità più probabile: $v_p = \sqrt{\frac{2k_B T}{m}}$

Velocità media: $v_m = \frac{2}{\sqrt{\pi}} v_p = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}}$

Velocità quadratica media: $v_q = \sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{\frac{3}{2}} v_p = \sqrt{\frac{3k_B T}{m}}$

Libero cammino medio:

(d = diametro delle molecole, $n = \frac{N_0}{V}$ = num. di molec. nell'unità di volume)

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}\pi n d^2} = \frac{k_B T}{\sqrt{2}\pi p d^2}$$

Viscosità: $\eta = \frac{1}{3} n m v_q \lambda = \frac{m v_q}{3\sqrt{2}\pi d^2}$

T.7 Gas reali

Equazione di stato dei gas reali (Van der Waals)

$$\left(p + a \frac{n^2}{V^2} \right) (V - nb) = nRT$$

$$\left(p + \frac{a}{\nu^2} \right) (\nu - b) = RT$$

n = numero di moli

a, b = parametri tipici del gas

$\nu = \frac{V}{n}$ = volume specifico molare

T_c, p_c, ν_c = coordinate termodinamiche del punto critico

$$p_c \nu_c = \frac{3}{8} RT_c$$

$$a = 3 \nu_c^2 p_c$$

$$b = \nu_c / 3$$

Formula di Clapeyron :

(trasform. da stato 1 a stato 2, ν_i = vol. spec. mol., λ = calore latente)

$$\frac{dT}{dp} = \frac{T(\nu_2 - \nu_1)}{\lambda} \qquad \frac{dp}{dT} = \frac{\lambda}{T(\nu_2 - \nu_1)}$$

Teoria cinetica dei gas reali

$a = \alpha N_A^2$, α = coeff. dipendente da forze intermolecolari

$b = 4\sqrt{2}\pi N_A r^3$ r = raggio delle molecole

Energia interna di un gas reale:

$$dU = nc_v dT + \frac{na}{V^2} dV \qquad U = nc_v T - \frac{na}{V} + \text{cost.}$$

T.8 II principio della Termodinamica

Teorema di Carnot: data una macchina termica che lavora scambiando calore con due sorgenti termiche a temperatura T_1 e $T_2 > T_1$:

$$\eta_{\text{rev}} = \eta_{\text{Carnot}} = 1 - \frac{T_1}{T_2} \qquad \eta_{\text{irrev}} < \eta_{\text{Carnot}}$$

Teorema di Clausius: data una macchina termica che lavora scambiando calore con n sorgenti termiche (sia Q_i il calore scambiato con l' i -esima sorgente a temperatura T_i):

$$\sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{T_i} \leq 0 \qquad (\text{l'uguaglianza vale per cicli reversibili})$$

Nel limite in cui il numero di sorgenti diventa infinito:

$$\oint \frac{dQ}{T} = 0 \quad (\text{rev.}) \qquad \oint \frac{dQ}{T} < 0 \quad (\text{irrev.})$$

T.9 Entropia S

S = funzione di stato. In una trasformazione dallo stato A allo stato B :

$$\Delta S = S_A - S_B = \int_A^B \frac{dQ}{T}$$

NB: qualunque sia la trasformazione tra lo stato A e lo stato B , l'integrale nella formula precedente va calcolato lungo una **trasformazione reversibile qualsiasi che lega i due stati**.

In una trasformazione adiabatica reversibile: $\Delta S = 0$.

In una trasformazione ciclica il sistema torna nello stato iniziale: $\Delta S_{\text{sis}}^{(\text{ciclo})} = 0$, mentre l'ambiente esterno può avere $\Delta S_{\text{amb}}^{(\text{ciclo})} = 0$ (trasf. rev.) oppure $\Delta S_{\text{amb}}^{(\text{ciclo})} > 0$ (trasf. irrev.), quindi

$$\Delta S_{\text{universo}}^{(\text{ciclo})} = \Delta S_{\text{sis}}^{(\text{ciclo})} + \Delta S_{\text{amb}}^{(\text{ciclo})} = \Delta S_{\text{amb}}^{(\text{ciclo})} \quad \begin{cases} = 0 & \text{trasf. rev.} \\ > 0 & \text{trasf. irrev.} \end{cases}$$

Scambio di calore Q tra due sorgenti a temperature T_1 e $T_2 > T_1$:

$$\Delta S_1 = \frac{Q}{T_1} \qquad \Delta S_2 = -\frac{Q}{T_2} \qquad \Delta S_{\text{universo}} = \Delta S_1 + \Delta S_2 > 0$$

Corpo di massa m e calore specifico c_m a temperatura iniziale T_1 messo a contatto con sorgente di calore a temperatura T_2 :

$$\Delta S_{\text{corpo}} = mc_m \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} = mc_m \log \frac{T_2}{T_1} \qquad \Delta S_{\text{sorgente}} = -\frac{mc_m(T_2 - T_1)}{T_2}$$

$$\Delta S_{\text{universo}} = \Delta S_{\text{corpo}} + \Delta S_{\text{sorgente}} > 0$$

Cambiamento di fase: $\Delta S = \frac{m\lambda}{T}$ (λ = calore latente)

Entropia di un gas ideale: $S = nc_V \log T + nR \log V + \text{cost.}$

Variatione di S in una trasformazione tra lo stato A e lo stato B (tutte le espressioni seguenti sono equivalenti):

$$\begin{aligned} \Delta S = S_B - S_A &= \int_A^B \left(\frac{dQ}{T} \right)_{\text{rev}} = nc_V \log \frac{T_B}{T_A} + nR \log \frac{V_B}{V_A} = nc_V \log \frac{T_B V_B^{\gamma-1}}{T_A V_A^{\gamma-1}} \\ &= nc_V \log \frac{p_B}{p_A} + nc_p \log \frac{V_B}{V_A} = nc_V \log \frac{p_B V_B^\gamma}{p_A V_A^\gamma} \\ &= nc_p \log \frac{T_B}{T_A} - nR \log \frac{p_B}{p_A} = nc_p \log \frac{T_B p_B^{(1-\gamma)/\gamma}}{T_A p_A^{(1-\gamma)/\gamma}} \end{aligned}$$

In particolare, per una trasformazione

$$\begin{aligned} \text{isoterma:} \quad S_B - S_A &= nR \log \frac{V_B}{V_A} = -nR \log \frac{p_B}{p_A} \\ \text{isocora:} \quad S_B - S_A &= nc_V \log \frac{T_B}{T_A} = nc_V \log \frac{p_B}{p_A} \\ \text{isobara:} \quad S_B - S_A &= nc_p \log \frac{T_B}{T_A} = nc_p \log \frac{V_B}{V_A} \end{aligned}$$

Entropia di un gas reale:

(b = parametro dell'eq. di Van der Waals)

$$S = nc_V \log T + nR \log(V - b) + \text{cost.}$$

Energia inutilizzabile

$$E_{\text{inut}} = T_{\text{min}} \Delta S_{\text{universo}} \quad T_{\text{min}} = \begin{array}{l} \text{Temperatura minima delle sorgenti} \\ \text{coinvolte nel processo} \end{array}$$

Formula di Boltzmann

$$S = k_B \log N + \text{cost.} \quad N = \text{numero di configurazioni del sistema}$$

T.10 III principio della Termodinamica

$$\lim_{T \rightarrow 0} \Delta S_{\text{rev}} = 0 \quad S(T = 0) = 0$$

Calore specifico molare ($c_X = c_V$ o c_p): $c_X = \frac{1}{n} \left(\frac{dQ}{dT} \right)_X = \frac{1}{n} \left(\frac{\partial S}{\partial \log T} \right)_X$

$$\lim_{T \rightarrow 0} c_X(T) = 0$$

T.11 Potenziali termodinamici

Entalpia libera: $G = U + pV - TS$ (equilibrio: G minima)

Energia libera: $F = U - TS$ (equilibrio: F minima)

Entalpia: $H = U + pV$ (equilibrio: H minima)