M.Sioli's Thermodynamics

Pocket reference for 1st year course - BSc Physics, Unibo

2023

Contents

1 Fluidostatica e fluidodinamica

Sforzo di Taglio $\vec{T} = \frac{\mathrm{d}\vec{F}_t}{\mathrm{d}S}$

Equazione della statica (1D) $\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}z} = -\rho(z)g$

Equazione generalizzata della statica $\nabla p = \rho\vec{H} = -\rho\nabla\Phi$ ove $\vec{H}$ indica forza di volume (f. che agisce tramite il v. del corpo)

Legge di Stevino $p = p_0 + \rho g h$

Tensione superficiale $\tau = \frac{\mathrm{d}F}{\mathrm{d}l} = \frac{\mathrm{d}L}{\mathrm{d}S}$ (alternativamente indicata con γ)

Equazione di continuità $\rho A v = cost$

Resistenza del mezzo (per corpo sferico) $F = 6\pi R\eta v$ a **piccole velocità**, $F = \frac{1}{2}\rho v^2 \cdot S \cdot C$ a **grandi v.**

2 Sistemi termodinamici

Regola delle Fasi di Gibbs $\nu = C + 2 - F$ ove ν sono i d.o.f. termodinamici (var. intensive indipendenti), C le componenti e F le fasi

Scala Celsius $\theta(x) = 100\frac{x - x_0}{x_{100} - x_0}\mathrm{C}$

Coefficiente di dilatazione termica lineare $\alpha_L = \frac{1}{l}\left(\frac{\partial l}{\partial T}\right)_p$ indicato anche con α (per un filo è a τ, tensione ai capi costante)
$\Delta l \approx l \cdot (1 + \alpha_L \Delta T)$

Coefficiente di dilatazione termica volumetrico $\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$ indicato anche con β

$\Delta V \approx V \cdot (1 + \alpha\Delta T)$
Per $\Delta T \to 0$ $\beta \approx 3\alpha_l$

Coefficiente di comprimibilità isoterma $\frac{1}{k} = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$

Potenziale di Lennard-Jones $U(r) = \varepsilon\left[\left(\frac{r_{min}}{r}\right)^{12} - 2\left(\frac{r_{min}}{r}\right)^{6}\right]$

Termometro a GP $\theta(p) = 273.16\frac{p}{p_3}$ ove p_3 = punto triplo

LEGGI DEI GAS PERFETTI

I Legge di Gay-Lussac a p cost $V = V_0\beta\theta$ $(V \propto \theta)$

II Legge di Gay-Lussac a V cost $p = p_0\beta\theta$ $(p \propto \theta)$

Legge di Boyle a n, θ cost $V = \frac{cost}{p}$ $(V \propto \frac{1}{p})$

Legge di Avogadro a p, θ cost $V = cost' \cdot n$ $(V \propto n)$

Equazione di stato dei GP $\boxed{pV = nR\theta}$

Dilatazione volumica e comprimibilità $\alpha = \frac{1}{\theta}$ — $k = p$

Dipendenza pressione dalla quota (θ cost) $p(z) = p_0\, e^{-z/h_0}$ con $h_0 = \frac{R\theta}{g\mathrm{M}}$ (massa molecolare media)

Sviluppo del viriale $z = \frac{pV}{nR\theta}$ fattore di compressione

$$z(p) \approx 1 + Ap + Bp^2 + Cp^3 + ...$$

Equazione di stato di Van der Waals $\boxed{\left(p + a\frac{n^2}{V^2}\right)(V - bn) = nR\theta}$

oppure $\left(p + \frac{a}{\mathrm{v}^2}\right)(\mathrm{v} - b) = R\theta$ con volume molare v

Pressione per GR $p(\theta, V) = \frac{nR\theta}{V - bn} - \frac{an^2}{V^2} = \frac{R\theta}{\mathrm{v} - b} - \frac{a}{\mathrm{v}^2} = p(\theta, \mathrm{v})$

Temperatura e volume molare critici (flesso orizzontale isoterma piano $p\mathrm{v}$) con coeff. compressione

$$\mathrm{v}_C = 3b \quad \theta_C = \frac{8a}{27Rb} \quad z_C = \frac{p_C \mathrm{v}_C}{R\theta_C} = \frac{3}{8} = 0.375$$

Vapore saturo $\frac{n_L}{n_G} = \frac{\mathrm{v}_G - \mathrm{v}}{\mathrm{v} - \mathrm{v}_L}$

3 Teoria Cinetica

Pressione $p = \frac{1}{3}(p_x + p_y + p_z) = \frac{m}{3V}\sum_{i=1}^{N}(v_{ix}^2 + v_{iy}^2 + v_{iz}^2) = \frac{m}{3V}\sum_{i=1}^{N} v_i^2$

Energia cinetica media $\boxed{\langle\varepsilon\rangle = \frac{3}{2}k_B\theta}$

Teorema di equipartizione dell'energia definizione Kelvin $\theta = \frac{2\langle\varepsilon\rangle}{k_B\nu}$ con $\nu = n\, d.o.f.$ e cost. di Boltzmann definita come valore esatto

Legge di Dalton (pressioni parziali) $(p_1 + p_2)V = (n_1 + n_2)R\theta$ ove p_1, p_2 sono pressioni esercitate in assenza dell'altro gas

Gas sulla bilancia $|\Delta v_{iy}| = \frac{gL}{|\vec{v}_{iy}|}$ da cui $\Delta p = \frac{Mg}{S}$

Distribuzione di Boltzmann (PDF) $\boxed{\rho(v;m,\theta) = \frac{4}{\sqrt{\pi}}(\frac{m}{2k_B\theta})^{\frac{3}{2}} v^2 e^{-\dfrac{mv^2}{2k_B\theta}}}$

Moda $\frac{\mathrm{d}\rho}{\mathrm{d}v} = 0 \rightarrow \sqrt{\frac{2R\theta}{M}} = \sqrt{\frac{2k_B\theta}{m}}$

Velocità media $\langle v \rangle = \int_0^{+\infty} v\, \rho(v)\mathrm{d}v = \sqrt{\frac{8R\theta}{\pi M}} = \sqrt{\frac{8k_B\theta}{\pi m}}$

Velocità quadratica media $\langle v^2 \rangle = \int_0^{+\infty} v^2\, \rho(v)\mathrm{d}v = \sqrt{\frac{3R\theta}{M}} = \sqrt{\frac{3k_B\theta}{m}}$

Selettore di velocità $\Delta l(v) = \frac{2R^2\omega}{v}$

Atmosfere planetarie raggio limite (posta $v_f = \sqrt{\langle v^2 \rangle}$) $r = \sqrt{\frac{9R\theta}{8G\pi M \rho_{pianeta}}}$ a θ, ρ unif

Libero cammino medio - Mean free path $\lambda = \frac{k_B\theta}{\sigma p\sqrt{2}}$ con σ cross section particelle

4 Primo principio

Lavoro $L_{term} = \sum F_{GEN} \cdot \Delta S_{GEN}$ (tra sistema e ambiente, esterno)

pV per quasistatiche $\delta L = p\mathrm{d}V \rightarrow L = \int_{V_i}^{V_f} p(V)\mathrm{d}V$

Altri tipi di lavori termodinamici $L = \int_i^f p\mathrm{d}V + \int_i^f T\mathrm{d}l + \int_i^f \tau\mathrm{d}S + \int_i^f \varepsilon\mathrm{d}q + \int_i^f \mu_i\mathrm{d}n_i$

LAVORO IN QUASISTATICHE

Isocora $L = 0$

Isobara $L = p(V_f - V_i) = p\Delta V$

Isoterma per **GP** $L = nR\theta \ln(\frac{V_f}{V_i})$ per **GR** $L = nR\theta \ln\left(\frac{V_f - nb}{V_i - nb}\right) + an^2(\frac{1}{V_f} - \frac{1}{V_i})$

Per stati condensati con dilatazione termica trasc: quasistatica $L = \frac{V}{k}[p_i^2 - p_f^2]$ brusca $L = -\frac{V}{k}p_f(p_f - p_i)$

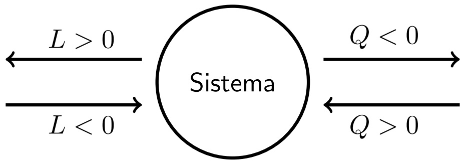
Bolla di sapone differenza di pressione int-est $\Delta p = \frac{4\tau}{r}$

ENERGIA INTERNA E CALORE

En. interna e adiabatiche $\Delta U_{A\rightarrow B} = L_{A\rightarrow B}^{(ad)}$

PRIMO PRINCIPIO integrale $\boxed{Q = \Delta U + L}$ locale $\boxed{\delta Q = \mathrm{d}U + \delta L}$

Convenzione segni:



Sistemi idrostatici semplici $\delta Q = p\mathrm{d}V + \mathrm{d}U$ non semplici $\delta Q = \sum p_i\mathrm{d}V_i + \mathrm{d}U$

Altre forme di energia sistema *nella sua totalità* non in quiete $+\Delta K$ e/o sottoposto a campo di forze, potenziale conservativo $+\Delta V$

Ciclo $\Delta U = 0 \implies Q = L$

CAPACITÁ TERMICA

C.t. media $\overline{C} = \dfrac{Q}{\Delta T}$

Locale $C(\theta) = \lim\limits_{\theta_f \to \theta} \dfrac{Q}{\theta_f - \theta} = \dfrac{\delta Q}{\mathrm{d}\theta}$

Calore specifico $c_m = \dfrac{C}{m} = \dfrac{1}{m}\dfrac{\delta Q}{\mathrm{d}\theta}$ $[c_m] = \mathrm{JK^{-1}kg^{-1}}$

Calore molare $c_n = c = \dfrac{C}{n}$ $[c] = \mathrm{JK^{-1}mol^{-1}}$

A pressione costante $c_p = \dfrac{1}{n}\left(\dfrac{\delta Q}{\mathrm{d}\theta}\right)_p$, a volume costante $c_V = \dfrac{1}{n}\left(\dfrac{\delta Q}{\mathrm{d}\theta}\right)_V$

Calore latente locale $\lambda = \dfrac{\delta Q}{\mathrm{d}m}$, integrale $\lambda = \dfrac{Q}{m}$ con m massa che transisce di fase e Q assorbito o ceduto. Anche molare $\lambda_n = \dfrac{Q}{n}$

Lavoro in transizione e.g. liquido-vapore $L = p(\mathrm{v}_G - \mathrm{v}_L)$

Dulong-Petit e Debye $c \approx c_V(\theta) = 3R\left(\dfrac{\theta}{\theta_D}\right)^3 \displaystyle\int_0^{\theta_D/\theta} \dfrac{x^4 e^x}{(e^x-1)^2}dx$

per $\theta >> \theta_D$ $c \approx 3R$ cost

per $\theta << \theta_D$ $c \propto \left(\dfrac{\theta}{\theta_D}\right)^3$

GP Monoatomici $c_V = \dfrac{3}{2}R$ — $c_p = \dfrac{5}{2}R$ — $\gamma = \dfrac{5}{3}$

Biatomici $c_V = \dfrac{5}{2}R$ — $c_p = \dfrac{7}{2}R$ — $\gamma = \dfrac{7}{5}$

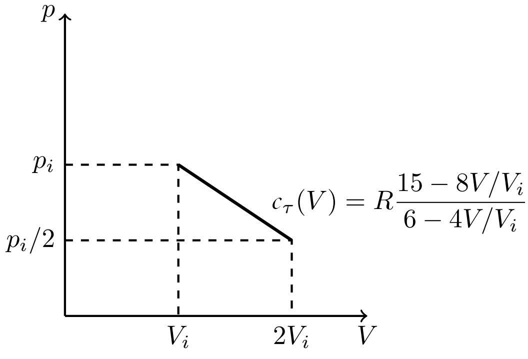
Calorimetro di Bunsen $c_m = \dfrac{\lambda_f}{m_c \Delta\theta}\dfrac{\Delta V}{\Delta V_{LS}} = \dfrac{\lambda_f m_G}{m_c \Delta\theta}$ ove ΔV_{LS} è la variazione di vol. per unità di massa sciolta

Equilibrio termico $\theta_e = \dfrac{C_1\theta_1 + C_2\theta_2}{C_1 + C_2}$ per termostato $\theta_e = \dfrac{1 + \dfrac{C_2}{C_1}\dfrac{\theta_2}{\theta_1}}{1 + \dfrac{C_2}{C_1}}\theta_1 \xrightarrow[\frac{C_2}{C_1} \to 0]{} \theta_1$

Calorimetro delle mescolanze (di Regnault) $c = c_{H_2O}\dfrac{m_{H_2O}}{m}\left[\dfrac{\theta_e - \theta_{H_2O}}{\theta - \theta_e}\right]$ con $m_{H_2O} = m^0_{H_2O} + m^{(eq)}_{H_2O}$

Calori molari per sistemi idrostatici $c_V = \dfrac{1}{n}\left(\dfrac{\partial U}{\partial\theta}\right)_V \Big| \; c_p = \dfrac{1}{n}\left[\left(\dfrac{\partial U}{\partial\theta}\right)_p + p\left(\dfrac{\partial V}{\partial\theta}\right)_p\right] = \dfrac{1}{n}\left(\dfrac{\partial H}{\partial\theta}\right)_p$ (vd. potenziali)

Energia interna GP $\mathrm{d}U = nc_V\mathrm{d}\theta$ da cui assunto calore molare costante $U(\theta) = nc_V\theta + cost$



Seconda equazione dell'energia $\left(\dfrac{\partial U}{\partial V}\right)_\theta = \theta\left(\dfrac{\partial p}{\partial\theta}\right)_V - p$

Energia interna GR $U(\theta, V) = nc_v\theta - \dfrac{an^2}{V} + cost$

TEOREMA DI EQUIPARTIZIONE (bis) $c_V = \dfrac{f}{2}R$ con f d.o.f.

Contributi cinetici (König) $\varepsilon = \varepsilon_{TRASL} + \varepsilon_{ROT} + \varepsilon_{VIBR}$ per quest'ultima 2 termini per ogni modo vibrazionale

Biatomici f = 3 trasl + 2 rot (terzo asse principale d'inerzia trasc) + 2 vib (attivi solo sopra elevata soglia quantica)

Poliatomici $f = 3$ trasl $+ \overbrace{f_{ROT}^{ANG} = 3 \vee f_{ROT}^{LIN} = 2} + \overbrace{f_{VIB}^{ANG} = 2(3N-6) \vee f_{VIB}^{LIN} = 2(3N-5)}$
dunque $c_V^{ANG} = 3R(N-1) \;\Big|\; c_V^{LIN} = \dfrac{6N-5}{2}R$

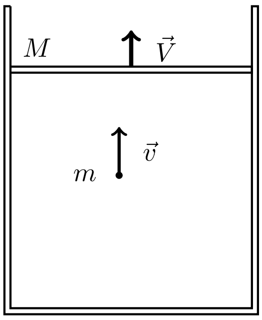
Relazione di Meyer (per GP) $c_p = c_V + R$

γ **per poliatomici** $\gamma_{LIN} = 1 + \dfrac{2}{6N-5} \;\Big|\; \gamma_{ANG} = 1 + \dfrac{1}{3N-3}$
(ma nel limite di N elevato correzioni quantistiche non trascurabili!)

Adiabatiche di sistemi idrostatici $\gamma\dfrac{\mathrm{d}V}{V} = -\dfrac{\mathrm{d}p}{p} \to pV^\gamma = cost \;\Big|\; \theta V^{\gamma-1} = cost \;\Big|\; \theta p^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = cost$

Lavoro in QS per GP $L = \dfrac{p_iV_i - p_fV_f}{\gamma - 1} = \delta U$

Curve $\left(\dfrac{\partial p}{\partial V}\right)_T = -\dfrac{p}{V} > \left(\dfrac{\partial p}{\partial V}\right)_{ad} = -\gamma\dfrac{p}{V} \implies \left|\left(\dfrac{\partial p}{\partial V}\right)_T\right| < \left|\left(\dfrac{\partial p}{\partial V}\right)_{ad}\right|$ (adiabatica più 'ripida')



Spiegazione meccanica per esp adiabatica $r \equiv \dfrac{m}{M}$
$V' = \dfrac{2mv + (M-m)V}{m+M} \xrightarrow[r\to 0]{} V$ (immutato)
$v' = \dfrac{2MV + (m-M)v}{m+M} \xrightarrow[r\to 0]{} 2V - v$ (varia modulo: si ha mediamente diminuzione ε e dunque ΔU, $\Delta\theta < 0$)

Prima equazione di Friedmann - espansione adiabatica dell'universo $\dot{\rho} = -3(p+\rho)H$ con $H = \dfrac{\dot{a}}{a}$ costante di Hubble

Storia termica dell'universo

Dipendenza temperatura dalla quota $L \equiv \dfrac{\gamma-1}{\gamma}\dfrac{\mathcal{M}g}{R}$ Lapse rate (gradiente adiabatico secco) $\dfrac{\mathrm{d}\theta}{\mathrm{d}z} = -L \implies \theta(z) = \theta_0 - Lz$ (in realtà si usa lapse rate umido - o saturo)

Dipendenza pressione $\dfrac{\mathrm{d}p}{p} = \dfrac{\mathcal{M}g}{RL}\dfrac{L\mathrm{d}z}{\theta_0 - Lz} \implies p(z) = p_0\left(1 - \dfrac{Lz}{\theta_0}\right)^{\dfrac{\mathcal{M}g}{RL}}$

Esperienza di Rüchardt $\gamma = \dfrac{4\pi^2 mV}{A^2 p\tau}$ ove τ = periodo di oscillazione, A sezione tubo

Velocità del suono $v = \sqrt{\dfrac{k_s}{\rho}}$ con $k_S = \left[-\dfrac{1}{V}\left(\dfrac{\partial V}{\partial p}\right)_S\right]^{-1}$ coeff. di comprimibilità adiabatico

si ottiene $\gamma = \dfrac{v^2\rho}{p}$

5 Trasmissione del calore

Conduzione: Legge di Fourier

$$\boxed{\frac{\delta Q}{\mathrm{d}t} = -k\,\mathrm{d}A\left(\frac{\mathrm{d}\theta}{\mathrm{d}x}\right)}$$

ove l'ultimo termine indica il gradiente termico, $[k] = \mathrm{Wm^{-1}K^{-1}}$ la conducibilità termica (segno negativo in quanto fluisce da più caldo a più freddo)

$$\underbrace{\vec{\Phi}_Q}_{\text{flusso di } Q} = -k\vec{\nabla}\theta$$

Trattazione generale: equazione del trasporto $\dfrac{\partial u}{\partial t} + \mathbf{b}\cdot\nabla u = f$ con $u\,:\,\mathbb{R}^n \times \mathbb{R}^+ \to \mathbb{R}$, $\mathbf{b}\, in\, \mathbb{R}^n$

Geometria planare $P = \dfrac{\delta Q}{\mathrm{d}t} = k\cdot A\cdot\dfrac{\theta_1-\theta_2}{d} = -AH\Delta\theta$ con **conduttanza** $H \equiv \dfrac{k}{d}$s

Conduttanza di strati in serie $\dfrac{1}{H_{tot}} = \sum_i \dfrac{1}{H_i}$

Caso non stazionario: equazione del calore $\nabla^2\theta = \dfrac{\rho c}{k}\dfrac{\partial\theta}{\partial t}$ con $\alpha \equiv \dfrac{\rho c}{k}$ diffusività termica

Geometria cilindrica $\dfrac{\delta Q}{\mathrm{d}t} = 2\pi\cdot l\cdot k\dfrac{\theta_1-\theta_2}{\ln\dfrac{r_2}{r_1}}$ con 1 int, 2 est

Geometria sferica $\dfrac{\delta Q}{\mathrm{d}t} = 4\pi k\left(\dfrac{r_2 r_1}{r_1 - r_2}\right)(\theta_1-\theta_2)$

Convezione: legge del raffreddamento di Newton

$$\boxed{\frac{\delta Q}{\mathrm{d}t} = h\,\mathrm{d}A\,(\theta_0-\theta_\infty)}$$

con h coefficiente di trasferimento termico (o di convezione)

Raffreddamento del tè $\theta(t) = (\theta_0-\theta_\infty)e^{-\frac{hA}{C}t} + \theta_\infty$

Irraggiamento: legge di Stefan-Boltzmann

$$\boxed{\frac{\delta Q}{\mathrm{d}t} = \varepsilon\,\sigma\,A\,\theta^4}$$

con $0 < \varepsilon < 1$ approssimabilità a corpo nero, σ cost. di S-B

Corpi irradiati $\underbrace{r(\alpha,\lambda)}_{riflettanza} + \underbrace{a(\alpha,\lambda)}_{assorbanza} + \underbrace{t(\alpha,\lambda)}_{trasmittanza} = 1$ con α angolo di incidenza

Dopo assorbimento si ha emissione:

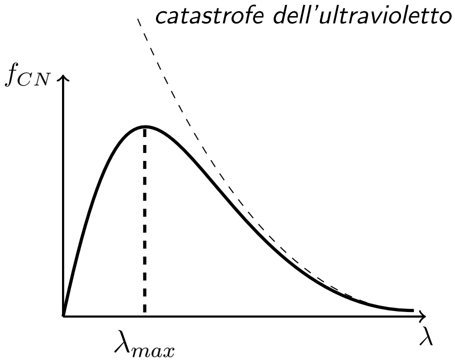
Legge di Kirchhoff emittanza $\epsilon(\lambda) = \int a(\lambda)$ sull'angolo solido (tutta riemessa)

Radiazione elettromagnetica $\lambda\nu = c$ $\Big|$ $E = h\nu$ con h cost di Planck

Spettro di Corpo Nero: Legge di Planck (curva planckiana)

$$\boxed{f_{CN}(\lambda;\,\theta) = \frac{c_1}{\lambda^5\left(e^{\frac{c_2}{\lambda\theta}}-1\right)}}$$

$\int_0^\infty f_{CN}(\lambda)\mathrm{d}\lambda = \sigma\theta^4$ (energia totale per unità di tempo e superficie - flusso irradiato)



Legge di Wien $\theta\,\lambda_{max} = cost = b$ costante dello spostamento di Wien (massimo si ottiene annullando derivata)

Emittanza monocromatica: $\epsilon^{(\lambda)} = \dfrac{f(\lambda)}{f_{CN}(\lambda)}$ (tra corpo in esame e CN). Parametro della legge si ottiene secondo:

$$\varepsilon = \frac{\int f(\lambda)\,\mathrm{d}\lambda}{\int f_{CN}(\lambda)\,\mathrm{d}\lambda}$$

6 Costanti fisiche e proprietà termodinamiche

6.1 Costanti

Costante di Boltzmann $k_B \equiv \dfrac{R}{N_A} \approx 1.380649 \times 10^{23}\mathrm{J/K}$

Costante di Planck $h \approx 6.67 \times 10^{-34}\mathrm{Js}$

Costante di Stefan-Boltzmann $\sigma \approx 5.67 \times 10^{-8}\mathrm{Wm^{-2}K^{-4}}$

Costante dello spostamento di Wien $b = 2.9 \times 10^{-3}\mathrm{mK}$