

M.Sioli's Thermodynamics

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

2023

Contents

1	Fluidostatica e fluidodinamica	1
2	Sistemi termodinamici	1
3	Teoria Cinetica	2
4	Primo principio	3
5	Trasmissione del calore	6
6	II Principio	7
7	Entropia	8
8	Potenziali termodinamici	9
9	Terzo principio	10
10	Termodinamica statistica	10
11	Costanti fisiche e proprietà termodinamiche	11
11.1	Costanti	11

1 Fluidostatica e fluidodinamica

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

Equazione della statica (1D) $\frac{dp}{dz} = -\rho(z)g$

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 $p = p_0 + \rho gh$

Tensione superficiale $\tau = \frac{dF}{dl} = \frac{dL}{dS}$ (alternativamente indicata con γ)

Equazione di continuità $\rho Av = \text{cost}$

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 $\theta(x) = 100 \frac{x - x_0}{x_{100} - x_0} \text{C}$

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 $\Delta T \rightarrow 0$ $\beta \approx 3\alpha_l$

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 $pV = nR\theta$

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

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

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

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

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

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

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

Temperatura e volume molare critici (flesso orizzontale isoterma piano pv) con coeff. compressione

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

Vapore saturo $\frac{n_L}{n_G} = \frac{v_G - v}{v - v_L}$

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 $\langle \varepsilon \rangle = \frac{3}{2} k_B \theta$

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) $\rho(v; m, \theta) = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{m}{2k_B\theta} \right)^{\frac{3}{2}} v^2 e^{-\frac{mv^2}{2k_B\theta}}$

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

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

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

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 $\delta L = p dV \rightarrow L = \int_{V_i}^{V_f} p(V) dV$

Altri tipi di lavori termodinamici $L = \int_i^f p dV + \int_i^f T dl + \int_i^f \tau dS + \int_i^f \varepsilon dq + \int_i^f \mu_i dn_i$

LAVORO IN QUASISTATICHE

Isocora $L = 0$

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

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

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

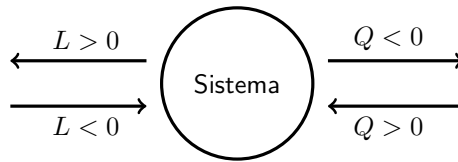
Bolla di sapone differenza di pressione int-est $\Delta p = \frac{4\tau}{r}$

ENERGIA INTERNA E CALORE

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

PRIMO PRINCIPIO integrale $Q = \Delta U + L$ locale $\delta Q = dU + \delta L$

Convenzione segni:



Sistemi idrostatici semplici $\delta Q = p dV + dU$ non semplici $\delta Q = \sum p_i dV_i + dU$

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

CAPACITÀ TERMICA

C.t. media $\bar{C} = \frac{Q}{\Delta T}$

Locale $C(\theta) = \lim_{\theta_f \rightarrow \theta} \frac{Q}{\theta_f - \theta} = \frac{\delta Q}{d\theta}$

Calore specifico $c_m = \frac{C}{m} = \frac{1}{m} \frac{\delta Q}{d\theta}$ [c_m] = JK⁻¹kg⁻¹

Calore molare $c_n = c = \frac{C}{n}$ [c] = JK⁻¹mol⁻¹

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

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

Lavoro in transizione e.g. liquido-vapore $L = p(v_G - v_L)$

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

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

per $\theta \ll \theta_D$ $c \propto \left(\frac{\theta}{\theta_D} \right)^3$

GP Monoatomici $c_V = \frac{3}{2}R - c_p = \frac{5}{2}R - \gamma = \frac{5}{3}$

Biatomici $c_V = \frac{5}{2}R - c_p = \frac{7}{2}R - \gamma = \frac{7}{5}$

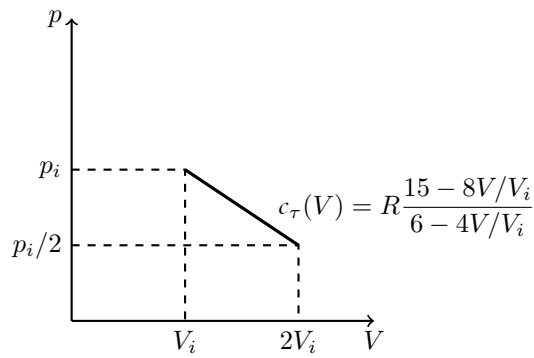
Calorimetro di Bunsen $c_m = \frac{\lambda_f}{m_c \Delta \theta} \frac{\Delta V}{\Delta V_{LS}} = \frac{\lambda_f m_G}{m_c \Delta \theta}$ ove ΔV_{LS} è la variazione di vol. per unità di massa sciolta

Equilibrio termico $\theta_e = \frac{C_1 \theta_1 + C_2 \theta_2}{C_1 + C_2}$ per termostato $\theta_e = \frac{1 + \frac{C_2}{C_1} \frac{\theta_2}{\theta_1}}{1 + \frac{C_2}{C_1}} \theta_1 \xrightarrow{\frac{C_2}{C_1} \rightarrow 0} \theta_1$

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

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

Energia interna GP $dU = n c_V d\theta$ da cui assunto calore molare costante $U(\theta) = n c_V \theta + cost$



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

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

TEOREMA DI EQUIPARTIZIONE (bis) $c_V = \frac{f}{2}R$ 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 $c_V^{ANG} = 3R(N-1) \left| c_V^{LIN} = \frac{6N-5}{2}R \right.$

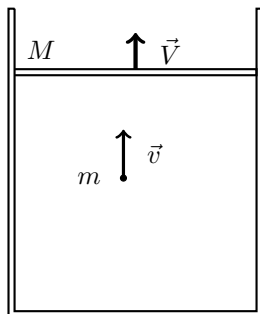
Relazione di Meyer (per GP) $c_p = c_V + R$

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

Adiabatiche di sistemi idrostatici $\gamma \frac{dV}{V} = -\frac{dp}{p} \rightarrow pV^\gamma = cost \left| \theta V^{\gamma-1} = cost \right| \theta p^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = cost$

Lavoro in QS per GP $L = \frac{p_i V_i - p_f V_f}{\gamma - 1} = \delta U$

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



Spiegazione meccanica per esp adiabatica $r \equiv \frac{m}{M}$

$$V' = \frac{2mv + (M-m)V}{m+M} \xrightarrow{r \rightarrow 0} V \text{ (immutato)}$$

$$v' = \frac{2MV + (m-M)v}{m+M} \xrightarrow{r \rightarrow 0} 2V - v \text{ (varia modulo: si ha mediamente diminuzione } \varepsilon \text{ e dunque } \Delta U, \Delta \theta < 0)$$

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

Storia termica dell'universo

Dipendenza temperatura dalla quota $L \equiv \frac{\gamma-1}{\gamma} \frac{mg}{R}$ Lapse rate (gradiente adiabatico secco) $\frac{d\theta}{dz} = -L \Rightarrow \theta(z) = \theta_0 - Lz$ (in realtà si usa lapse rate umido - o saturo)

Dipendenza pressione $\frac{dp}{p} = \frac{mg}{RL} \frac{Ldz}{\theta_0 - Lz} \Rightarrow p(z) = p_0 \left(1 - \frac{Lz}{\theta_0}\right)^{\frac{mg}{RL}}$

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

Velocità del suono $v = \sqrt{\frac{k_s}{\rho}}$ con $k_s = \left[-\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_s \right]^{-1}$ coeff. di comprimibilità adiabatico
 si ottiene $\gamma = \frac{v^2 \rho}{p}$

Velocità massima setto mobile adiabatico che divide gas con stesso γ in contenitore isolato

$$v_{max} = \sqrt{\frac{2}{m(1-\gamma)} \left[p_{eq}(V_{TOT}) - p_1^0 V_1^0 - p_2^0 V_2^0 \right]}$$

5 Trasmissione del calore

Conduzione: Legge di Fourier

$$\frac{\delta Q}{dt} = -k dA \left(\frac{d\theta}{dx} \right)$$

ove l'ultimo termine indica il gradiente termico, $[k] = \text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$ 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 $\frac{\partial u}{\partial t} + \mathbf{b} \cdot \nabla u = f$ con $u : \mathbb{R}^n \times \mathbb{R}^+ \rightarrow \mathbb{R}$, \mathbf{b} in \mathbb{R}^n

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

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

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

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

Geometria sferica $\frac{\delta Q}{dt} = 4\pi k \left(\frac{r_2 r_1}{r_1 - r_2} \right) (\theta_1 - \theta_2)$

Superficie ghiacciata del lago spessore $z(t) = z_0 e^{\frac{k d T}{\lambda \rho G} t}$

Convezione: legge del raffreddamento di Newton

$$\frac{\delta Q}{dt} = h dA (\theta_0 - \theta_\infty)$$

con h coefficiente di trasferimento termico (o di convezione)

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

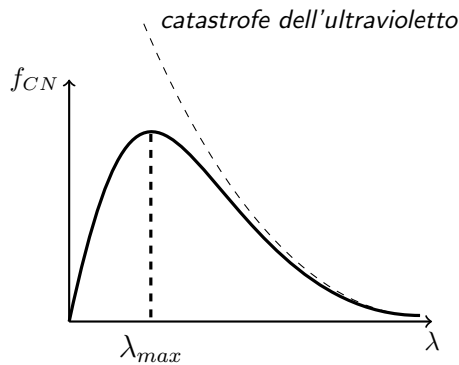
Irraggiamento: legge di Stefan-Boltzmann

$$\frac{\delta Q}{dt} = \varepsilon \sigma A \theta^4$$

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

Corpi irradiati $\underbrace{r(\alpha, \lambda)}_{\text{riflettanza}} + \underbrace{a(\alpha, \lambda)}_{\text{assorbanza}} + \underbrace{t(\alpha, \lambda)}_{\text{trasmissione}} = 1$ 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 $\lambda\nu = c \mid E = h\nu$ con h cost di Planck

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

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

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

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

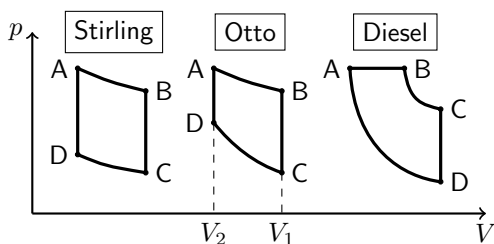
Emittanza monocromatica: $\epsilon(\lambda) = \frac{f(\lambda)}{f_{CN}(\lambda)}$ (tra corpo in esame e CN). Parametro della legge si ottiene secondo:

$$\epsilon = \frac{\int f(\lambda) d\lambda}{\int f_{CN}(\lambda) d\lambda}$$

6 Il Principio

Kelvin-Planck per cicli monotermini $Q = L \leq 0$

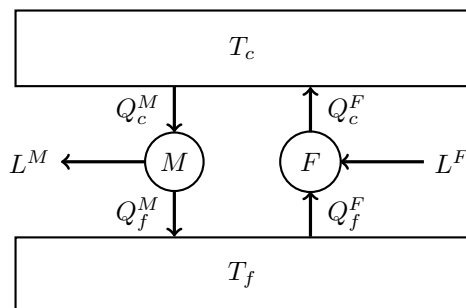
Rendimento/efficienza macchina termica $\eta = \frac{L}{Q_{ass}} = 1 + \frac{Q_{ced}}{Q_{ass}} = 1 - \frac{|Q_{ced}|}{|Q_{ass}|}$ ove Q_{ass} e Q_{ced} sono la somma dei calori scambiati ed assorbiti coi vari serbatoi (anche più di 2)



Ciclo di Stirling (combustione esterna) $\eta = \frac{R \ln \left(\frac{V_B}{V_A} \right) (\theta_1 - \theta_2)}{\theta_1 R \ln \left(\frac{V_B}{V_A} \right) + c_V (\theta_1 - \theta_2)}$

Ciclo Otto (comb. interna) $\eta = 1 - \frac{1}{\left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1}} = 1 - \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{\gamma-1}$

Ciclo Diesel $\eta = 1 - \frac{c_V \theta_C - \theta_D}{c_p \theta_B - \theta_A}$



Coefficiente di prestazione (macchina frigorifera) $\epsilon(\omega) = \frac{Q_f}{|L|} = \frac{|Q_f|}{|Q_c| - |Q_f|}$

Teorema di Carnot $\eta_M \leq \eta_C$ per MdC operante con i medesimi serbatoi tra o con cui opera M. Uguaglianza se M di Carnot

Rendimento MdC $\eta_C = 1 - \frac{T_f}{T_c}$

Coeff di prestazione frigo di Carnot $\omega_C = \frac{T_f}{T_c - T_f}$

Temperatura termodinamica assoluta $T_x = T_3 \frac{|Q_x|}{|Q_3|}$ definita da rapporto calori scambiati da MdC che opera tra essa e il punto triplo.

Massimo lavoro estraibile: Serbatoio caldo a $C < \infty$ $L_{max} = C \left[T_c - T_f + T_f \ln \frac{T_f}{T_c} \right]$

Freddo a $C < \infty$ $L_{max} = C \left[T_f - T_c + T_c \ln \frac{T_c}{T_f} \right]$

7 Entropia

Teorema (o disuguaglianza) di Clausius caso discreto $\sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{T_i} \leq 0$ al continuo $\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0$ ove T è la temperatura del termostato con cui avviene scambio infinitesimo.

Definizione entropia S : $\Delta S_{AB} = S(B) - S(A) = \int_A^B \frac{\delta Q}{T} \forall R$ trasf. rev. tra i due stati: ΔS per irrev. si calcola da rev. tra medesimi stati. $dS = \frac{\delta Q_R}{T} \Rightarrow$ **Piano T-S** $\int_i^f T dS = Q_R$

Estensiva e additiva

Processi irreversibili $\int_I \frac{\delta Q}{T} < \int_R \frac{\delta Q}{T} = \Delta S \Leftrightarrow \frac{\delta Q}{T} \leq dS \mid dS_S = dS_U + \frac{\delta Q_S}{T} \Rightarrow \Delta S_U = \Delta S_S - \int_I \frac{\delta Q_S}{T}$

Sistemi isolati: Principio di aumento dell'entropia ogni $\delta Q = 0 \Rightarrow \Delta S \geq 0$ per universo termodinamico (isolato per def) $\Delta S_U \geq 0$

Espansione libera (irr.) $\Delta S = nR \ln \frac{V_f}{V_i}$ per due gas con stesso volume iniziale (processi indipendenti sovrapposti)
 $\Delta S_U = \Delta S_A + \Delta S_B = (n_A + n_B)R \ln 2$

Scambio di calore $\Delta S_U = C_1 \ln \frac{T_e}{T_1} + C_2 \ln \frac{T_e}{T_2}$
 \square Se $C_1 = C_2$ $\Delta S_U = C \ln \left(1 + \frac{(T_1 - T_2)^2}{4T_1 T_2} \right)$. Per $T_1 - T_2 = dT$ si ha $\Delta S_U \approx 0$ (q.s. = rev!)
 \square Se $C_1 \gg C_2$, ovvero $r \equiv \frac{C_2}{C_1} \rightarrow 0$ si ha $T_e \rightarrow T_1$ e $\Delta S_U = C_2 [R - 1 - \ln R]$ con $R \equiv \frac{T_2}{T_1}$ da:

Variazione entropia termostato $\Delta S_{term} = -\frac{Q}{T_{term}}$ ove Q è il calore scambiato con il termostato (a T_{term} cost) dal sistema (con segno opportuno).

Scambio tra termostati con corpo conduttore in stato stazionario $\Delta S_U = |Q| \left[\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right]$ con $T_1 > T_2$. $\Delta S_U \approx 0$ se differenza di temp. infinitesima (\rightarrow reversibilità quasistatiche di politermiche)

CICLI $\Delta S_S = 0$ (f. di stato) $\Rightarrow \Delta S_U = \Delta S_A \mid \oint \frac{\delta Q}{T} = -\Delta S_U = \text{traccia}$
 Rev: vale uguaglianza in Clausius $\Leftrightarrow \Delta S_U = 0$

ENTROPIA PER GP per qualsiasi trasformazione

$$\Delta S = n \int_i^f c_V(T) \frac{dT}{T} + nR \ln \frac{V_f}{V_i} \quad \text{assunto calore molare costante:}$$

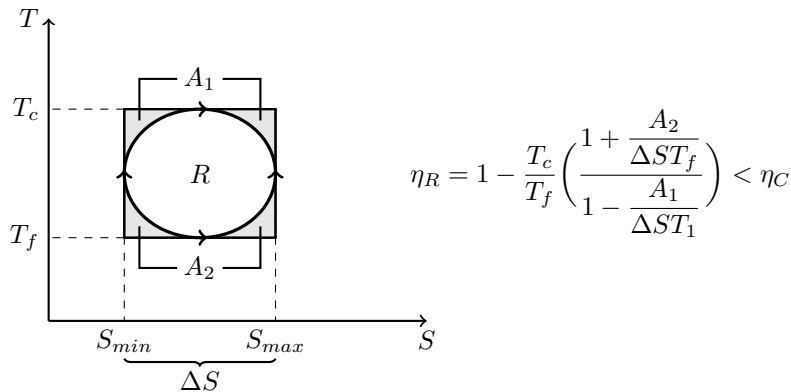
$$\Delta S = nc_V \ln \frac{T_f}{T_i} + nR \ln \frac{V_f}{V_i} = nc_V \ln \left(\frac{T_f V_f^{\gamma-1}}{T_i V_i^{\gamma-1}} \right) = nc_V \ln \left(\frac{p_f V_f^\gamma}{p_i V_i^\gamma} \right) = nc_p \ln \left(\frac{T_f p_f^{\frac{1-\gamma}{\gamma}}}{T_i p_i^{\frac{1-\gamma}{\gamma}}} \right)$$

Entropia GR $\Delta S = nc_V \ln \frac{T_f}{T_i} + nR \ln \frac{V_f - b}{V_i - b}$ (no dipendenza da a !)
 Esp. libera: $\Delta S_{GP} > \Delta S_{GR}$

En. sistemi condensati incompressibili $\Delta S = \int_i^f C(T) \frac{dT}{T}$ per intervallo di validità Dulong-Petit $\Delta S = C \ln \frac{T_f}{T_i} = mc_m \ln \frac{T_f}{T_i}$ nel limite di $T \rightarrow 0$ applicando Debye $\Delta S \propto \frac{1}{3}(T_f^3 - T_i^3)$

Acqua versata nel bicchiere $\Delta S = mc_a \ln \left(1 + \frac{gh}{c_a T_i} \right)$ ove h altezza di caduta

Transizioni di fase $\Delta S = \pm \frac{m\lambda}{T}$



Degradazione dell'energia x bitermica irr. $\eta_{CLAUSIUS} \equiv \frac{\Delta S_U T_f}{Q_c} \rightarrow \boxed{\eta_M = \eta_C - \eta_{CLAUSIUS}}$

(MdC operante con stessi serb)

Politermica irreversibile $\eta_M = \eta_R - \eta_{CLAUSIUS} < \eta_C - \eta_{CLAUSIUS}$ con R operante con medesimi serb. e C con i due estremi

PRINCIPIO DI DEGRADAZIONE DELL'ENERGIA in processo irreversibile $\boxed{L_{lost} = T_0 \cdot \Delta S_U}$ con T_0 temperatura termostato più freddo con cui sist. a contatto

Rev $\Delta S_U = 0 \Rightarrow$ massimo lavoro ottenibile

Calore irrecuperabile accoppiando irreversibile con frigo di Carnot \bar{C} (max eff): recuperabile $Q_c^{\bar{C}} = Q_c^M - \frac{T_c T_f}{T_c - T_f} \Delta S_U < Q_c^M$

RELAZIONE FONDAMENTALE DELLA TERMODINAMICA per qualsiasi trasformazione (U, S, V funzioni di stato — e lavoro qs rev)

$$dU = TdS - pdV + \sum x_i dX_i$$

con la sommatoria dei lavori termodinamici delle altre forze generalizzate. $\rightarrow S, V$ variabili naturali per U

8 Potenziali termodinamici

Entalpia $H \equiv U + pV \left| dH = TdS + Vdp \right. (S, p \text{ var nat})$

A p costante $dH = (\delta Q_R)_p$

Energia libera di Helmholtz $F \equiv U - TS \left| dF = dU - TdS - SdT \right. (T, V \text{ var nat})$

A T cost $dF = dU - TdS \leq -\delta L$. In assenza di lavoro di volume $dF \leq -\delta L^{(non-pV)}$

Potenziali chimici $\mu_i \equiv \left(\frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{T, V}$

Equilibrio liquido-vapore $dF = 0, dn_L = -dn_G \Rightarrow \mu_L = \mu_G$

Energia libera di Gibbs $G \equiv H - TS = U - TS + pV \left| dG = Vdp - SdT \right. (p, T \text{ var nat})$

A T, p cost $dG \leq -\delta L^{(non-pV)}$

In transizioni di fase (sola specie!!) all'eq. $\frac{\partial G}{\partial n_i} = \mu_i = g_i \equiv \frac{G_i}{n_i}$ per ogni fase

Gibbs per GP $G(T, p) = RT[\Phi(T) + \ln p]$ con $\Phi(T) = (H_0 - TS_0 + c_p T - c_p T \ln T)/RT$
 Per isoterme $\Delta G = \ln \frac{p_f}{p_i}$

Gibbs per miscele di GP $\mu_i(T, p) = g_i(T, p) + RT \ln x_i$ ove x_i = fraz. molare (unica specie \rightarrow caso prec)

RELAZIONI DI MAXWELL

$$\text{I} \rangle \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S = - \left(\frac{\partial p}{\partial S} \right)_V \quad \text{II} \rangle \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \quad \text{III} \rangle \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_p \quad \text{IV} \rangle \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = - \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T$$

EQUAZIONI DELL'ENERGIA

$$\text{I} \rangle \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p \quad \text{II} \rangle \left(\frac{\partial U}{\partial p} \right)_T = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p - p \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$$

Equazioni di Clapeyron $\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta v}{T \Delta v} = \frac{\lambda}{T \Delta v}$ per passaggi di stato

Per temperature lontane da T_c , dunque $v_G \gg v_L \rightarrow \Delta v \approx v_G$ si ha

$$p(T) = p_0 e^{-\frac{\lambda}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right)}$$

9 Terzo principio

Principio di Nernst $\lim_{T \rightarrow 0} S(T, x_i) - S(T, x_f) = \Delta S = 0$ isoterma con x coord term generica

Enunciato di Planck $S_0 = S(0) = 0$ per cristallo perfetto

10 Termodinamica statistica

Molteplicità di un macrostato con N particelle e μ cellette fisiche

$$W = \frac{N!}{\prod_{i=1}^{\mu} N_i!}$$

Sommando sui macrostati $\sum W = \mu^N$ e ovviamente $\sum_{i=1}^{\mu} N_i = N$

Volume in emispazio dello SdF $\tau = W \Delta \tau$ con $\Delta \tau = (\Delta V)^N$ celletta in SdF e $\Delta V = \frac{V_{sist}}{\mu}$

Quantizzazione SdF $d\vec{p} d\vec{x} = \left(\frac{h}{4\pi} \right)^{3N}$

ENTROPIA DI BOLTZMANN

$$S = k_B \ln W$$

Funzione di partizione $Z = \sum e^{-\beta \varepsilon_i}$ con $\beta = \frac{1}{k_B T}$

Distribuzione di Boltzmann $p_i(\varepsilon_i) = \frac{e^{-\varepsilon_i/k_B T}}{Z}$

Ricavare funz termodinamiche $U = -N \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \Big|_{\langle \varepsilon \rangle} = - \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}$

Informazione $I_i = I(x_i) = -\log_b p_i$ con x_i possibile outcome di variabile aleatoria discreta con probabilità p_i .

ENTROPIA DI SHANNON $S_I \equiv \sum p_i I(x_i) = - \sum p_i \log_b \pi = -k_I \sum p_i \ln p_i$ con $k_I \equiv \frac{1}{\ln b}$

11 Costanti fisiche e proprietà termodinamiche

11.1 Costanti

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

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

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

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