# FORMULARIO DI TERMODINAMICA

## Definizione di caloria:

la CALORIA e' la quantità di calore ceduta da un grammo di acqua nel raffreddarsi da 15.5°C a 14.5°C alla pressione di una atmosfera *1 caloria = 4.186 J*

**Temperatura** nel S.I. si misura in gradi Kelvin *°K*   $T(°K) = T(°C) + 273$

**Capacita' termica** $C = \frac{\Delta Q}{\Delta T}$   (nel S.I. $J/°K$)

## Calore specifico

$c_V = \frac{1}{m}\left(\frac{dQ}{dT}\right)_V$ a volume costante $c_p = \frac{1}{m}\left(\frac{dQ}{dT}\right)_p$ a pressione costante (nel S.I. $J/Kg°K$)

calore specifico molare: $C_p = \frac{1}{n}\left(\frac{dQ}{dT}\right)_p$   $C_V = \frac{1}{n}\left(\frac{dQ}{dT}\right)_V$   (nel S.I. $J/mole°K$)

## Calore assorbito o ceduto

**(Q positivo : calore che entra nel sistema; Q negativo : calore che esce dal sistema)**

- **Durante un processo di riscaldamento/raffredamento da $T_i$ a $T_f$**

  $\Delta Q = m\, c\, (T_f - T_i)$   $\Delta Q_p = n\, C_p\, (T_f - T_i)$   $\Delta Q_V = n\, C_V (T_f - T_i)$

- **Durante un cambiamento di stato**

  $Q = m\lambda$   $\lambda$ = calore latente per unita' di massa

## Dilatazione termica:

$L = L_0(1 + \alpha\Delta T)$   $V = V_0(1 + bDT)$   con $\beta \approx 3\alpha$

## Trasmissione del calore:

- **conduzione**: $\frac{dQ}{dt} = kS\frac{DT}{Dx}$
- **irraggiamento**: $\frac{dQ}{dt} = e\,s\,ST^4$ $\sigma$ = costante di Stephan - Botzmann (v. in fondo)

## Equazione di Stato:

p = pressione ; V = volume; T = temperatura assoluta
R = costante dei gas (v. in fondo)
n = numero di moli = $\frac{m}{M} = \frac{N}{N_0}$ $N_0$ numero di Avogadro

- **Gas perfetto** $pV = nRT$
- **Gas di Van der Waals**

  $(p + a\frac{n^2}{V^2})(V - nb) = nRT$ dove a e b sono 2 costanti caratteristiche del gas

# Lavoro in una trasformazione termodinamica

**(lavoro positivo quando e' compiuto dal sistema termodinamico verso l'esterno, negativo quando e' compiuto sul sistema)**

$L = \int_i^f p_{est}\, dV$ con l'integrale calcolato da *i* ® *f* lungo il percorso della trasformazione

infatti durante una *trasformazione infinitesima*: $dL = F_{est}\, dx = p_{est}\, dV$ dove $p_{est}$ e' la pres. esterna

**Per una trasformazione a volume costante:** $L = 0$

**Per una trasformazione a pressione costante:** $L = p_0 (V_f - V_i)$

**Per una trasformazione quasi- statica (o reversibile)**

- $p_{est} = p$ la pressione del gas ricavabile dall'eq. di stato $L = \int_i^f p\, dV$
- la trasformazione nel piano p,V e' rappresentata da una linea
  ***lavoro = area sottesa dalla trasformazione disegnata nel piano*** **(p,V)**

**Lavoro per trasformazioni isoterme q.s.:**

- *gas perfetto*: $L = nRT \ln \frac{V_f}{V_i}$
- *gas di Van der Waals*: $L = nRT \ln \frac{V_f - nb}{V_i - nb} - an^2 \left( \frac{1}{V_i} - \frac{1}{V_f} \right)$

# Primo principio della Termodinamica

per qualsiasi trasformazione D**U** = D**Q** - **L**

D**U** e' la variazione di **energia interna** e non dipende dal tipo di trasformazione al contrario del calore scambiato e del lavoro fatto ==> ***U*** e' una funzione di stato, mentre ***Q*** e ***L*** non sono funzioni di stato

PER UN **GAS PERFETTO**:

- U dipende solo dalla temperatura U = U ( T ) e D**U** = $\mathbf{nC_V (T_f - T_i)}$
- Relazione fra i **calori specifici molari** $\mathbf{C_p - C_V = R}$
  - per un gas perfetto monoatomico $C_V = \frac{3}{2} R$ e $C_p = \frac{5}{2} R$
  - per un gas perfetto biatomico $C_V = \frac{5}{2} R$ e $C_p = \frac{7}{2} R$

si ricordi che $\Delta Q_p = n\, C_p\, \Delta T$ e $\Delta Q_V = n\, C_V\, \Delta T$

**Trasformazioni adiabatiche q-statiche di un gas perfetto (eq. di Poisson)**

[$\Delta Q = 0$ dal 1°Principio $L = - \Delta U = - nC_V(T_f - T_i)$]

$p_1 V_1^{\gamma} = p_2 V_2^{\gamma}$ ; $T_1 V_1^{(\gamma-1)} = T_2 V_2^{(\gamma-1)}$; $T_1 p_1^{(1-\gamma)/\gamma} = T_2 p_2^{(1-\gamma)/\gamma}$ ( dove $\gamma = C_p / C_v$ )

## Macchine termiche e macchine frigorifere

**rendimento di una m.t.** $\eta = \frac{L}{Q_{ass}} = \frac{Q_{ass} - Q_{ced}}{Q_{ass}} = 1 - \frac{|Q_{ced}|}{|Q_{ass}|}$

**coeff. di prestazione o efficienza di una m.f.** $\omega = \frac{Q_{ass}}{L} = \frac{Q_{ass}}{Q_{ced} - Q_{ass}}$

dove $Q_{ass}$ = calore assorbito dalla macchina

$Q_{ced}$ = calore ceduto dalla macchina

Per un ciclo di Carnot: $\eta = \frac{L}{Q_{ass}} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$ con $T_1 > T_2$

Per un ciclo frigorifero di Carnot: $\omega = \frac{Q_{ass}}{L} = \frac{T_2}{T_1 - T_2}$ con $T_1 > T_2$

## ENTROPIA

$S$ funzione di stato Entropia (nel S.I. si misura in $J/°K$)

Per una trasformazione finita la variazione di entropia $\Delta S = S_B - S_A = \int_A^B \left(\frac{dQ}{T}\right)_{rev}$

*dove il simbolo 'rev' indica che l'integrale va calcolato lungo una qualsiasi trasformazione* ***reversibile*** *che faccia passare il sistema dallo stato A allo stato B*

## Calcolo della variazione di entropia:

- **per una massa** $m$ **in un processo di riscaldamento/raffredamento da** $T_i$ **a** $T_f$

$$DS_{AB} = S_B - S_A = mc \ln \frac{T_f}{T_i}$$

- **per una sorgente :** $\Delta S = \frac{Q}{T}$ Q scambiato dalla sorgente a temperatura costante T
- **in un passaggio di stato** (T = costante) **:** $\Delta S = \frac{m\lambda}{T}$
- **per un gas perfetto:**

$$\Delta S = S_B - S_A = nC_V \ln \frac{T_B}{T_A} + nR \ln \frac{V_B}{V_A} = nC_p \ln \frac{T_B}{T_A} - nR \ln \frac{p_B}{p_A} = nC_p \ln \frac{V_B}{V_A} + nC_V \ln \frac{p_B}{p_A}$$

## SECONDO PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA

**Variazione di entropia dell'universo:** $DS_{univ} = DS_{sist} + DS_{esterno}\ ^{3}\ \mathbf{0}$

$\Delta S_{univ} = 0$ solo per processi reversibili

# POTENZIALI TERMODINAMICI

**Funzioni di stato che permettono di valutare la direzione di evoluzione e le condizioni di equilibrio di un sistema:**

- trasformazione spontanea di un sistema ➔ pot. termodinamico diminuisce
- condizione di equilibrio stabile di un sistema ➔ pot. termodinamico minimo

❖ l'Entropia cambiata di segno **–S** e' un p.t. per sistemi isolati:
stato di equilibrio si ha per S massimo

❖ **H = U + pV** **Entalpia** $\Delta H = \Delta Q_p = \Delta U + p\Delta V$

Utilizzando l'Entalpia H e l'entropia S possiamo definire le seguenti funzioni di stato come potenziali termodinamici:

❖ **F = U - TS** **Energia libera** ( **o potenziale di Helmholtz**) un sistema a Volume e Temperatura costanti può trasformarsi solo verso stati di *energia libera* più bassi $\Delta F \leq 0$ e lo stato di equilibrio si avrà per F minimo

❖ **G = U + pV - TS = H – TS = F + pV** **Entalpia libera (o energia libera di Gibbs)** sistemi a p = cost e T = cost evolvono verso stati corrispondenti a valori di G sempre più bassi $\Delta G = \Delta H - T\,\Delta S = Q - Q_{rev} \leq 0$ e lo stato di equilibrio si avrà per G minimo

# DIFFUSIONE ED OSMOSI

$$J = -D\frac{\mathrm{d}\,c}{\mathrm{d}\,x}$$ (legge di Fick)

| |
|---|
| J=flusso=moli/sec che attravers. sup. unitaria |
| c = c(x) = concentrazione = moli/volume |
| D = coefficiente di diffusione |

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D\frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$$ (seconda legge di Fick) con c = c (x,t) = concentrazione

per membrana semipermeabile che separa due soluzioni diluite (**pressione osmotica** p)

$$\Delta\pi = \pi_2 - \pi_1 = R\,T\sum_i \left(c_i(2) - c_i(1)\right)$$ (relazione di Vant'Hoff)

## PRINCIPALI COSTANTI DI INTERESSE PER LA TERMODINAMICA

### COSTANTI FISICHE

numero di Avogadro $N_o = 6.023 \cdot 10^{23}$ mole $^{-1}$

costante dei gas R = 8.314 joule/(mole °K)
= 8.206 $10^{-2}$ litri atm/(mole °K)
= 1.986 cal/(mole °K)

costante di Botzmann $k = \frac{R}{N_o} = 1.381 \cdot 10^{-23}\, J/{}^{\circ}K$

calore di fusione del ghiaccio $\lambda_{fus}$ = 79.7 cal/gr
calore di evaporazione acqua $\lambda_{ev}$ = 540 cal/gr
calore specifico del ghiaccio $c_p$ = 0.5 cal/gr °K
calore specifico dell'acqua $c_p$ = 1 cal/gr °K
volume occupato da una mole di gas ideale (a T = 0°C e p = 1 atm) $V_0$ = 22.414 litri
costante di Stephan - Botzmann $\sigma$ = 5.67 $10^{-8}$ watt/($m^2$ °$K^4$)

### FATTORI DI CONVERSIONE

1 Pascal (Pa) = 1 N/$m^2$ = 9.87 $10^{-6}$ atm = 7.5 $10^{-3}$ mm Hg
1 atm = 760 mm Hg = 1.013 $10^6$ dine/$cm^2$ = 1.013 $10^5$ Pa
1 dina/$cm^2$ = 9.8697 $10^{-7}$ atm = 7.501 $10^{-4}$ mm Hg
1 mm Hg = 1.316 $10^{-3}$ atm = 133.3 Pa = 1333.2 dine/$cm^2$
1 caloria = 4.186 joule = 4.132 $10^{-2}$ litri atm = 4.186 $10^7$ erg
1 joule = 0.2389 calorie = 0.9876 $10^{-2}$ litri atm
1 litro atm = 101.3 joule = 24.20 calorie