

DISPENSE

Termodinamica

Francesco Marrocco
Riccardo Mordente

Layout a cura di TecoSaur

Versione 0.2.0

1 agosto 2024

5	Capitolo 1 Sistemi Termodinamici
20	Capitolo 2 Calorimetria
27	Capitolo 3 Leggi dei gas perfetti
35	Capitolo 4 Lavoro ed Energia Interna
52	Capitolo 5 Macchine Termodinamiche
78	Capitolo 6 Gas Reali
84	Capitolo 7 Teoria cinetica dei Gas
98	Capitolo 8 Fenomeni di trasporto
116	Capitolo 9 Sistemi da vuoto
122	Capitolo 10 Potenziali Termodinamici

Prefazione

Agli studenti del corso di Termodinamica e Laboratorio (o a chiunque entri in possesso di questo file),

Arrivati ai quarti appunti di questo tipo che completiamo, non pensiamo ci sia molto da aggiungere, se non che continueremo a produrre questi documenti, in primis per noi, come metodologia di studio e come modo per lavorare insieme, confrontarci, capire gli argomenti più ostici e ripassare, e anche per chiunque li utilizzi per studiare. Da un paio di anni a questa parte abbiamo ricevuto tanti riscontri positivi per il nostro lavoro, siccome a quanto pare in molti si trovano bene con la nostra modalità di approccio e di scrittura, e non ne potremmo essere più felici. Chiunque voglia collaborare con noi, correggere o aiutare in qualche modo è il benvenuto. La nostra filosofia sull'università resta la stessa.

Ci teniamo come al solito a precisare che questi appunti non sono dispense (anche se c'è scritto in copertina) o almeno non propriamente, ma sono piuttosto il risultato dei nostri sforzi nell'anno accademico 2023/2024, e il riassunto dei nostri appunti e delle cose che abbiamo (e non abbiamo) capito. Una gran parte di questi appunti, oltre che dalle lezioni in aula, derivano dalle dispense già presenti del professor Luci, a cui vi consigliamo di attingere indipendentemente, come abbiamo fatto noi, visto che sono fatte molto bene. Non tutti gli argomenti sono trattati in questo documento, visto che non tutti gli argomenti sono stati trattati a lezione. Inoltre, come al solito, questi pdf sono uno strumento di ripasso, magari in vista dell'orale, e un'ulteriore consultazione che potete fare nel vostro percorso.

Come al solito, noi vi auguriamo buona lettura, buono studio, e un buon percorso universitario (non mollate mai, è difficile ma ne vale la pena),

Riccardo e Francesco

Per qualsiasi errore nelle dispense, dubbi o altro potete contattarci alla mail riccardo.mordente@gmail.com. Il file è graficamente ispirato al layout gratuito a cura di Tecosaur, via <https://github.com/tecosaur/BMC>.

1

Sistemi Termodinamici



Sommario

- 1.1 Introduzione, 6
- 1.2 Energia Interna, 6
- 1.3 Proprietà di un Sistema, 8
- 1.4 Equilibrio di un Sistema, 9
- 1.5 Espansione Termica lineare, 13
- 1.6 Dilatazione Volumica, 14
- 1.7 Scambio di Calore, 16
- 1.8 Conduttanza, 19

1.1 Introduzione

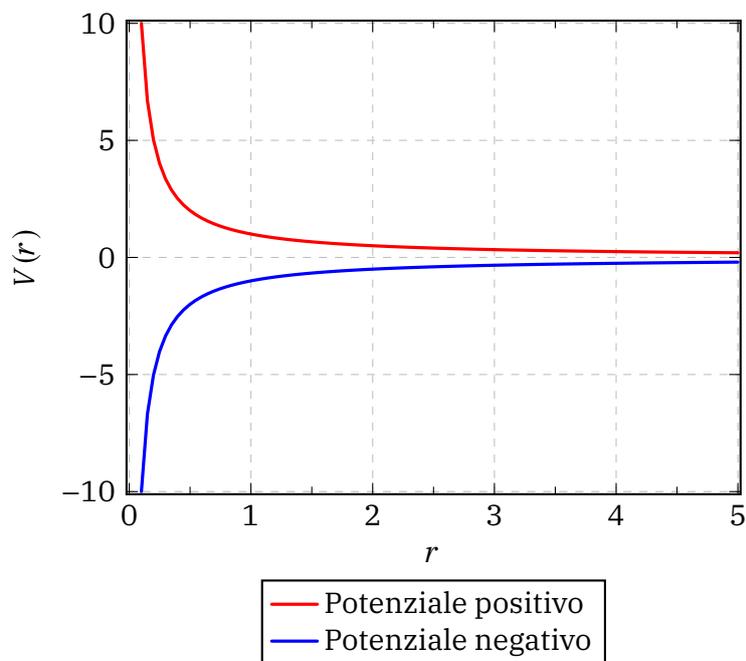
La Termodinamica si occupa di studiare sistemi macroscopici, che vengono chiamati anche sistemi termodinamici; la loro definizione puntigliosa e accurata non la citeremo, piuttosto ci limiteremo a darne un'idea: sostanzialmente è una regione dello spazio sufficientemente grande da essere osservabile e che si trova in un certo ambiente definito come: **Ambiente Termodinamico**. L'insieme formato dal sistema termodinamico e dal suo ambiente viene chiamato Universo, possiamo impostare una relazione del tipo

$$S + A = U \quad (1.1)$$

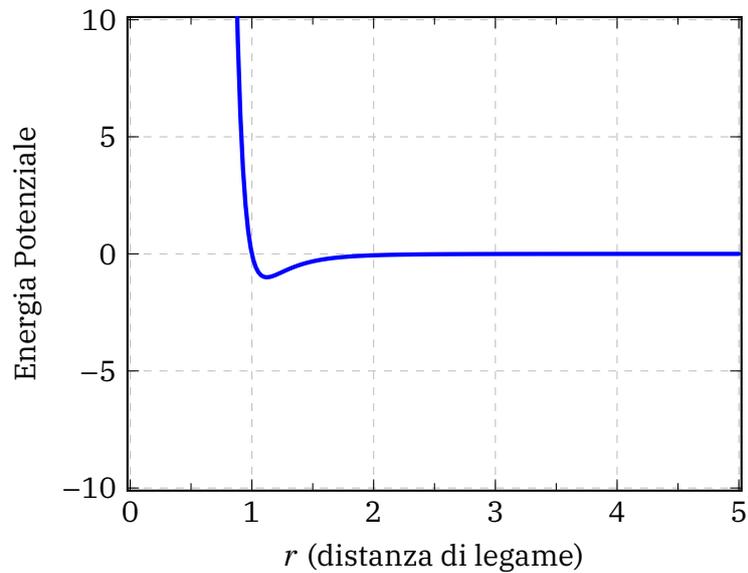
Il sistema inoltre è descritto dalla sua Energia Interna e dall' Energia Esterna, in questo corso ci concentreremo sulla prima.

1.2 Energia Interna

L'energia interna è dovuta al moto delle molecole e si compone di energia cinetica e energia potenziale. Se studiasimo l'interazione tra due particelle vedremo che quando due molecole sono molto lontane tra loro, non c'è interazione, ma mano a mano che queste si avvicinano si attraggono tra di loro, parliamo in questo caso di forze attrattive e repulsive:



Se somme le due funzioni trovo che l'energia potenziale ha una forma del tipo:



Se abbiamo un sistema termodinamico dove non c'è interazione allora parliamo di un gas perfetto. Se invece abbiamo interazione parliamo di un gas reale. Inoltre tramite l'interazione molecolare possiamo definire i tre stati di aggregazione della materia:

- Solido;
- Liquido;
- Gassoso;

Inoltre il nostro sistema può essere omogeneo come la materia pura, oppure eterogeneo come l'aria formata da un miscuglio di gas quali (azoto, ossigeno, ecc...).

1.3 Proprietà di un Sistema

Per capire le proprietà di un sistema termodinamico dobbiamo definire lo stato di quest'ultimo e per fare ciò utilizziamo tre parametri:

- **Pressione;**
- **Volume;**
- **Temperatura;**

definiti anche parametri di stato. Questi a loro volta possiamo dividerli in grandezze estensive ed intensive, infatti temperatura e pressione sono grandezze intensive poiché non dipendono dalle dimensioni del sistema, mentre il volume è una grandezza estensiva. Adesso immaginiamo di prendere un sistema e vediamo come si rapporta con l'ambiente termodinamico nel quale si trova:



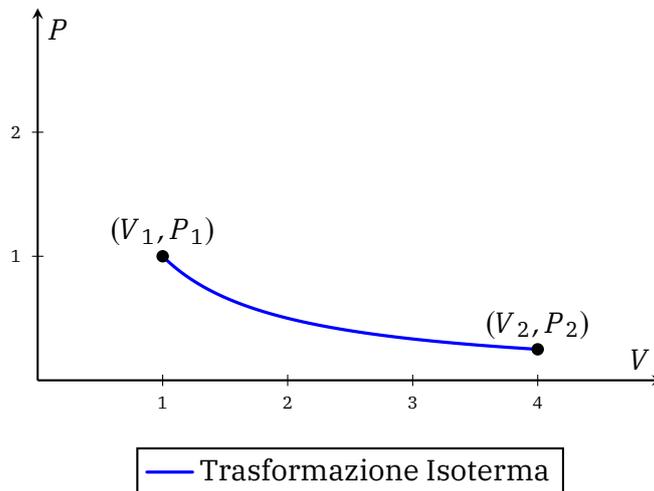
Dunque definiamo un sistema aperto se scambia sia energia che materia con l'ambiente, chiuso se scambia solo energia e invece isolato se non avviene alcuno scambio. A decretare se il sistema è aperto, chiuso o isolato è la superficie di contorno di quest'ultimo chiamata anche Parete Termodinamica, ci sono parametri secondo cui questa può essere classificata:

- **Permeabilità**
 - **Impervia:** non permette flusso di materia;
 - **Porosa:** permette flusso di materia;
- **Rigidità**
 - **Rigida:** non permette variazioni di volume;
 - **Mobile:** permette variazioni di volume;
- **Termicità**
 - **Adiabatica:** non permette scambio di calore;
 - **Diatermica:** permette scambio di calore;

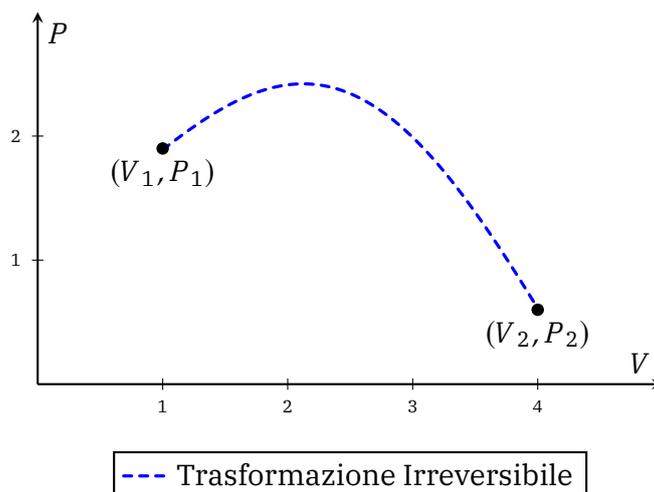
che prenderà il nome di compressibilità a isocora. Queste leggi sono valide quando la trasformazione è quasi statica.

1.4 Equilibrio di un Sistema

Adesso discutiamo lo stato di equilibrio, se le tre grandezze di stato rimangono costanti nel tempo, abbiamo che il sistema 'e in stato di equilibrio. Se quest ultimo viene sollecitato pu' evolvere facendo variare i parametri :

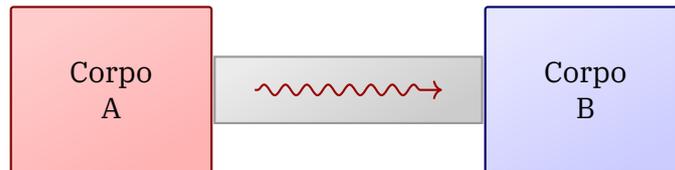


In questo caso abbiamo rappresentato una trasformazione isoterma (ovvero a temperatura costante) sul piano di Claypeiron. Graficamente quando la curva rappresentata 'e continua parliamo di una trasformazione reversibile se invece 'e tratteggiata di una trasformazione irreversibile:



Se una trasformazione 'e reversibile, posso riportare dallo stato finale a quello iniziale sia il sistema che l'ambiente per accadere cio' la trasformazione deve essere quasi statica, invece una trasformazione 'e irreversibile se viene portato dallo stato finale a quello iniziale solo

il sistema e non l'ambiente. Immaginiamo adesso di avere 2 sistemi termodinamici un sistema A e uno B dove il primo 'e a temperatura maggiore del secondo e poniamoli a contatto termico tra loro. Cosa accade?? Innanzitutto sappiamo che il corpo a temperatura maggiore avra' un'energia interna piu' elevata dovuta al maggior movimento delle molecole, ma quello che ci interessa sapere 'e cosa succede una volta che i due sistemi sono a contatto tra loro. Dato che l'energia interna 'e una grandezza di stato non si trasferisce, a differenza del calore che va dal corpo piu' caldo a quello piu' freddo.



Per convenzione assumiamo che il calore assorbito ha valore positivo quello ceduto valore negativo. Dal punto di vista prettamente simbolico indicheremo il calore con la lettera Q e la sua unita' di misura 'e il Joule, J oppure le Cal (calorie). Dunque se il corpo A si trova ad una temperatura T_A e B ad una T_B e queste variano avverr'a lo scambio di calore.

Definizione 1: Calore

Il calore è definito come il trasferimento di energia tra due sistemi associato ad una differenza di temperatura e non imputabile ad un lavoro.

$$Q = C \cdot \Delta T \quad (1.2)$$

Dove C è la **Capcità Termica**.

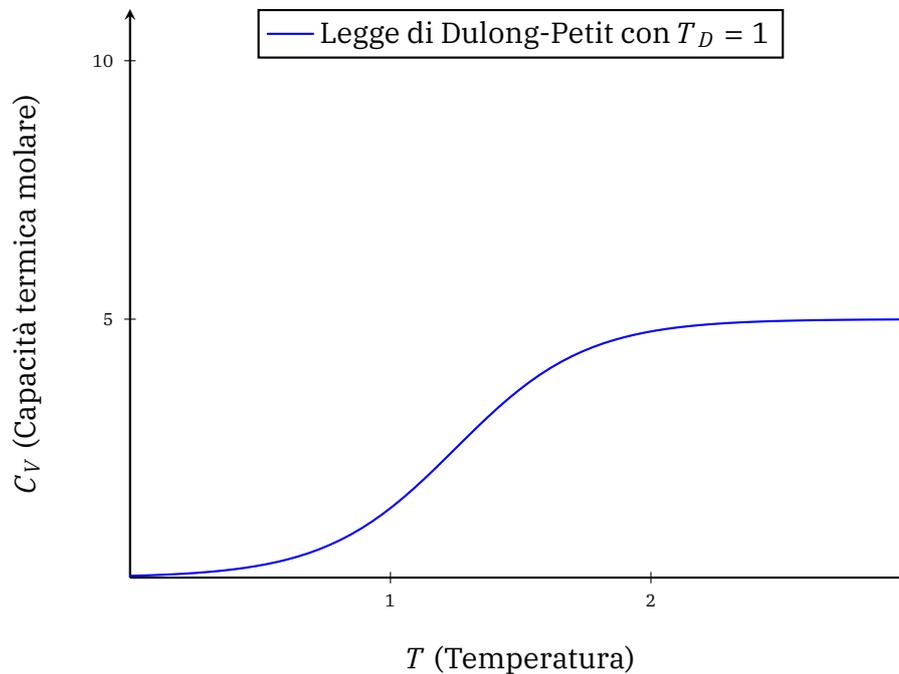
Definizione 2: Capacità Termica

La capacità termica è una proprietà propria di ogni oggetto, essa si calcola con

$$C = c \cdot m \quad (1.3)$$

Dove m è la massa dell'oggetto e c il calore specifico, che dipende dal materiale.

Per tutti i solidi il valore del calore specifico molare è costante. Questo ci viene descritto dalla legge di **Dulong-Petit**:



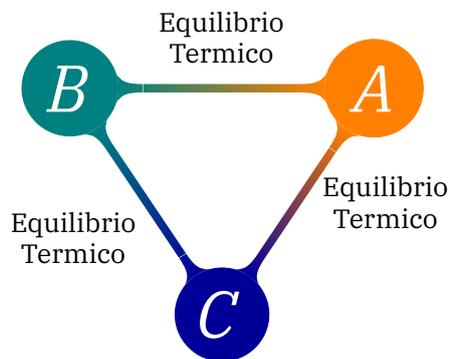
La legge di Dulong-Petit è una relazione empirica che collega la capacità termica molare di un solido cristallino con il suo peso atomico. La legge afferma che la capacità termica molare di un solido cristallino a volume costante è approssimativamente uguale a 3 volte la costante universale dei gas ideali (R) per mole di atomi, matematicamente possiamo scriverlo come:

$$C_V = 3 \cdot R$$

Dove C_V è la capacità termica molare a volume costante ($J/mol \cdot K$), invece R è la costante dei gas ideali ($J/mol \cdot K$). Dopo aver largamente discusso dell'equilibrio termico non possiamo non citare il principio zero della termodinamica.

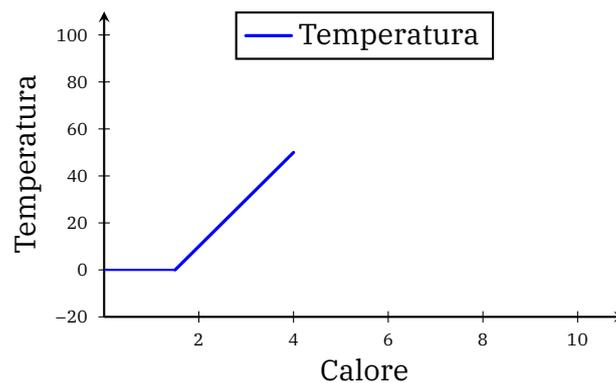
Definizione 3: Principio 0 della Termodinamica

Il **Principio 0 della Termodinamica** afferma che, dati due corpi A, B in equilibrio e un terzo corpo C in equilibrio con A , allora B, C sono in equilibrio.



Bisogna fare attenzione al fatto che se abbiamo un corpo o un oggetto con grande capacità termica e lo mettiamo in contatto con un altro corpo con una capacità termica minima, allora la temperatura non cambierà. Ad esempio se pensassimo di lanciare un sasso nel lago di Garda, la variazione di temperatura che subisce il lago nel momento in cui il sasso entra in contatto con la superficie dell'acqua è pari a 0.

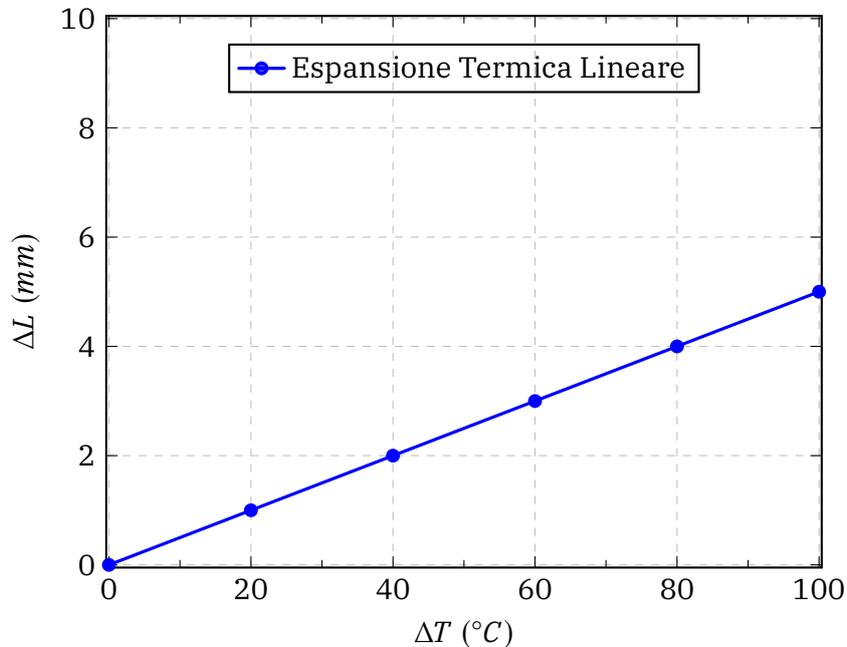
Fino ad adesso abbiamo praticamente detto che il calore può essere scambiato se e solo se c'è una differenza di temperatura, ma questo non è vero ci basta vedere il caso della transizione di fase:



Si nota dal grafico che a 30° il calore viene scambiato ma T rimane costante questo perché affinché la temperatura continui a crescere, tutto il solido deve trasformarsi in liquido. Una volta completata la transizione di fase la temperatura inizia nuovamente a crescere. Nel momento in cui abbiamo la transizione di fase, parliamo di **calore latente di fusione** λ_f e **calore latente di evaporazione** λ_{ev} .

1.5 Espansione Termica lineare

Immaginiamo di fornire ad una barra metallica calore, ci accorgeremo sicuramente che la sua lunghezza varierà:



Il tutto in maniera empirica. Al variare della temperatura possiamo scrivere

$$L(T) = L_0 + L_0 a_1 \Delta T_1 + L_0 a_2 \Delta T_2 + \dots + L_0 a_n \Delta T_n +$$

Se valutiamo questa lunghezza in una piccola variazione di temperatura notiamo che:

$$a_1 \gg a_2 \gg a_3$$

E dunque possiamo trascurare i termini più grandi di a_1 e approssimare

$$L(T) \approx L_0(1 + a\Delta T)$$

E possiamo definire una legge per l'espansione termica lineare dei solidi, con la sua costante:

Definizione 4: Espansione Termica Lineare dei Solidi

L'espansione termica lineare di un solido è definita dalla relazione (lineare)

$$L(T) = L_0(1 + a\Delta T) \quad (1.4)$$

Con L_0 lunghezza iniziale e a definita come **Coefficiente di espansione termica dei solidi**, che può essere estrapolato come

$$a = \frac{1}{L_0} \cdot \frac{\Delta L}{\Delta T} \quad (1.5)$$

1.6 Dilatazione Volumica

Similmente al caso dell'espansione termica lineare, anche per la dilatazione volumica possiamo esprimere una legge simile che deriva da evidenze sperimentali:

$$V(T) \simeq V_0(1 + 3a\Delta T)$$

La differenza risiede nel comportamento della dilatazione volumica, che è più rapida di quella lineare di un fattore 3 (il che ha senso non solo sperimentalmente, ma anche se si pensa alla relazione tra lunghezza, aria e volume). Per semplicità definiamo

$$\alpha = 3a$$

Ritorniamo alla formula citata prima

$$V(T) = V_0(1 + \alpha\Delta T) \quad (1.6)$$

Siccome poi stiamo considerando che questa espansione avvenga quasi staticamente e pressione costante, se queste condizioni sono rispettate possiamo scrivere:

$$\alpha_P = \frac{1}{V_0} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

Questa scrittura è un "passo avanti" rispetto all'**Equazione 1.5** poichè mandiamo i delta a dei differenziali, e ricordandoci che abbiamo tre parametri per definire lo stato (pressione, volume, temperatura) ci ricordiamo che la derivata è parziale. Questo descrive come a pressione costante varia il volume al variare della temperatura. Stiamo dunque parlando di **compressibilit'a a pressione costante**, ma come varia V se varia p ? Similmente

$$V(P) \simeq V_0(1 + \alpha\Delta P)$$

E di conseguenza

$$\alpha_T = \frac{1}{V_0} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$$

E in questo caso parliamo invece di **compressibilità isoterma**. Adesso interessiamoci all'ultimo caso ovvero quello in cui V è costante e ci domandiamo come varia P :

$$P(T) \approx P_0(1 + \alpha\Delta T)$$

E di conseguenza

$$\alpha_V = \frac{1}{V_0} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$$

Che prenderà il nome di **compressibilità isocora**. Queste leggi sono valide quando la trasformazione è quasi statica.

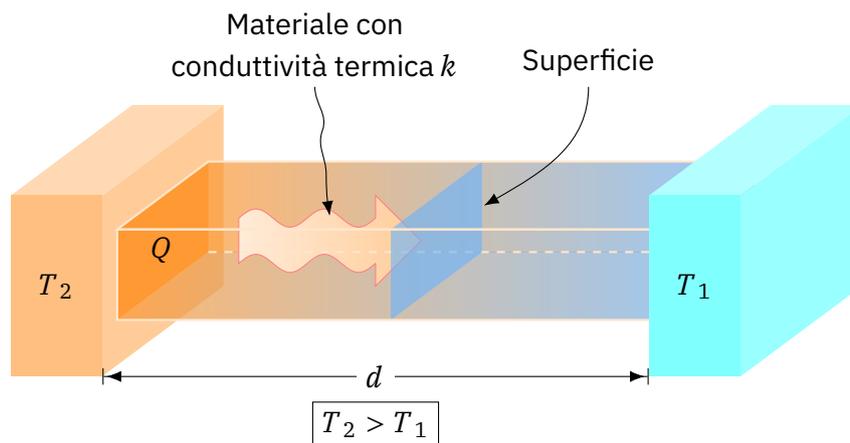
1.7 Scambio di Calore

Ci sono tre modalità per lo scambio di calore:

- **Conduzione;**
- **Convezione;**
- **Irraggiamento;**

1.7.1 Conduzione

Analizziamo in primis lo scambio di calore per conduzione: ovvero il trasporto diffusivo del calore, ovvero la trasmissione di calore che avviene in un mezzo solido, liquido o aeriforme dalle zone a temperatura maggiore verso quelle con temperatura minore, all'interno di un corpo solo o due corpi tra loro in contatto. Vediamo un disegno per chiarirsi le idee



Consideriamo T_1, T_2 come costanti, dunque ci troviamo in uno stato stazionario, allora se consideriamo la distanza tra i due oggetti collegati tra loro (ovvero d) notiamo che il calore scambiato è proporzionale alla superficie dei due oggetti, ovvero più sono grandi più calore verrà scambiato (può sembrare "ovvio" ma non lo è). Ma ci sono altre proporzionalità che si notano cambiando i valori di distanza, temperatura, superficie... e sono

$$Q \propto S$$

$$Q \propto T$$

$$Q \propto 1/d$$

$$Q \propto \Delta T$$

La relazione dello scambio di calore allora nasce spontanea.

Definizione 5: Legge di Fourier

Dati due oggetti a temperatura T_1, T_2 a distanza d e collegati tra loro, lo scambio di calore che avviene per conduzione vale

$$Q = kTS \frac{\Delta T}{d} \quad (1.7)$$

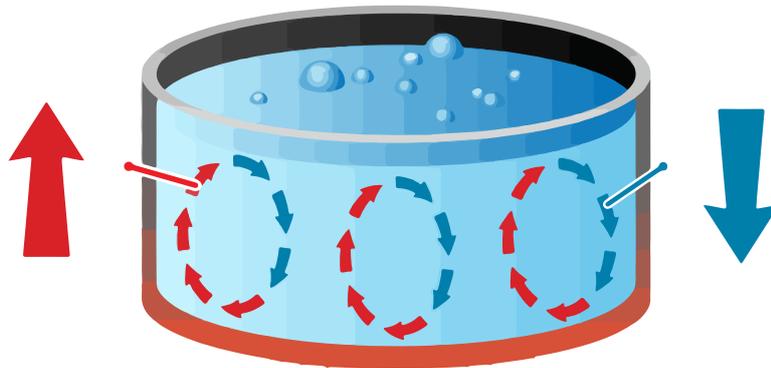
Possiamo anche esprimere questa legge in termini della rapidità di scambio del calore, ovvero la **Potenza**

$$\frac{Q}{TS} = k \frac{\Delta T}{d} \quad (1.8)$$

Un esempio di questo fenomeno è un parallelepipedo che ha una faccia a una temperatura costante e la faccia opposta a un'altra temperatura (se questo esempio vi sembra irrealistico basta pensare a una finestra di superficie S che separa una stanza dall'esterno).

1.7.2 Convezione

Ora occupiamoci della convezione. Essa è un tipo di trasporto (di materia ed energia) causato da un gradiente di pressione e dalla forza di gravità, e caratterizzato da moti di circolazione interni in un fluido. Ciò vuol dire, per quello che interessa a noi, che lo scambio di calore è dato dal movimento delle molecole, come mostrato di seguito



Adesso immaginiamo che il sistema è aperto e c'è scambio di materia. Possiamo intuitivamente pensare che se ΔT è grande allora lo sarà anche il flusso convettivo. Dunque abbiamo che la relazione di proporzionalità è

$$Q \propto \Delta T$$

Considerando anche le altre proporzionalità arriviamo anche in questo caso a una legge per lo scambio termico.

Definizione 6: Convezione

Dato uno scambio di calore per convezione, la legge che lo regola è

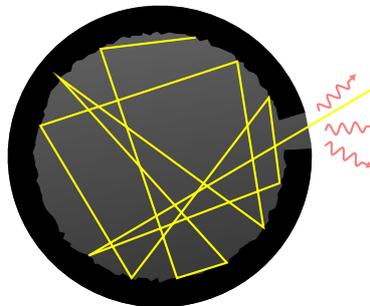
$$\frac{Q}{TS} = h\Delta T \quad (1.9)$$

In questa formula h è il coefficiente di convezione.

1.7.3 Irraggiamento

Parliamo adesso dell'irraggiamento, questo è il trasferimento di energia tra due corpi per mezzo di onde elettromagnetiche, come ad esempio il sole, una lampadina...

Anche in questo caso si parla di flusso. Ogni corpo emette radiazioni elettromagnetiche, tranne l'ipotetico **Corpo Nero** che è nero poichè si trova alla temperatura di $0K$ e quindi non assorbe (e non emette di conseguenza) nessuna radiazione. Sappiamo che il corpo nero però non esiste, e qualsiasi corpo emette qualche radiazione.



In questo caso la relazione che descrive il fenomeno è diversa, perchè ha a che fare con il flusso dell'energia emessa.

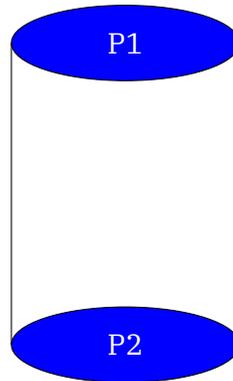
Definizione 7: Legge di Stefan-Boltzman

Dato un corpo qualsiasi, lo scambio per irraggiamento termico è descritto da

$$\frac{dE}{dT dS} = \sigma \epsilon T^4 \quad (1.10)$$

1.8 Conduttanza

Dopo aver introdotto questi concetti, possiamo parlare della **Conduttanza**, un concetto importantissimo che incontreremo spessissimo. Questo è simile al concetto di conduttanza in elettromagnetismo, e descrive la capacità di un corpo di trasmettere una certa quantità che dipende dal contesto. Se considerassimo ad esempio un tubo alle cui estremità abbiamo pressione quasi costante nel tempo stiamo parlando di **conduttanza stazionaria**:



In questo caso abbiamo che il flusso è proporzionale alla differenza di pressione che si genera tra le due superfici:

$$\frac{Q}{t} \propto \Delta p = C \Delta p$$

dove C non è nient'altro che la **Conduttanza idrostatica**. L'opposto della conduttanza è la **resistenza**, infatti troviamo la Resistenza come:

$$R = 1/C$$

Allo stesso modo possiamo definire la **Conduttanza termica** come:

$$\frac{Q}{T} = \frac{ks}{x} \Delta T$$

2

Calorimetria



Sommario

- 2.1 Prima Esperienza, 21
- 2.2 Calorimetri, 24
- 2.3 Termometria, 26

2.1 Prima Esperienza

Lo scopo della prima esperienza di laboratorio è quella di misurare il calore specifico di un materiale utilizzando un calorimetro, per far ciò basta che questo oggetto scambi calore con una sostanza nota ad esempio l'acqua. Partiamo dal fatto che lo scambio di calore è dovuto alla differenza di temperatura, dunque sappiamo che:

$$Q = C \Delta T$$

Dove

$$C = c \cdot m$$

Dunque se facciamo in modo che il nostro oggetto scambi il calore con l'acqua ad una data temperatura possiamo misurare il suo calore specifico imponendo l'equilibrio

$$m_a c_a (T_f - T_i) = m_x c_x (T_f - T_i)$$

Con T_i, T_f note poichè misurate, m_a, c_a valori relativi all'acqua (noti poichè forniti) e m_x, c_x da misurare.

Nel fare ciò stiamo tuttavia escludendo un importante contributo ovvero quello delle pareti del calorimetro, che per quanto possa essere approssimato ad un sistema "ideale", ci sono contributi che non possiamo ignorare. Dunque dobbiamo calcolare la capacità termica delle pareti di quest'ultimo. Per farlo possiamo immaginare che questa sia uguale ad una certa quantità d'acqua, detta M^x : **Massa equivalente in acqua** e dunque riscrivere la relazione come segue:

$$(m_a + M^x) \cdot C_a \cdot (T_i - T_f)$$

Adesso mettiamo nel calorimetro una certa quantità d'acqua a temperatura T_1 e di massa m_1 . Chiamiamo θ la temperatura finale e sostituendo nella prima relazione otteniamo:

$$(m_a + M^x) C_a (T_a - \theta) = m_1 C_a (\theta - T_1)$$

Possiamo allora ricavare la M^x ovvero la massa equivalente in acqua come

$$M^x = \frac{m_1(\theta - T_1)}{T_a - \theta} - m_a$$

Adesso nel caso in cui nel calorimetro inserissimo un oggetto diverso dall'acqua avremmo

$$C_x = \frac{(m_a + M^x) C_a (T_a - \theta)}{m_x (\theta - T_x)}$$

Nella seconda parte dell'esperimento dovremmo invece calcolare il calore latente di fusione del ghiaccio. Per fare ciò riscriviamo la relazione precedente considerando i

termini riguardanti la fusione del ghiaccio in acqua e otteniamo la relazione:

$$(m_a + M^x) \cdot C_a \cdot (T_a - \theta) = m_g c_g \cdot (T_f - T_i) + m_g \lambda_g + m_g C_a \cdot (\theta - T_f)$$

Per trovare λ ci basterà prendere l'ipotesi per cui il ghiaccio si scioglie spontaneamente quando la superficie di contatto è infinita e otterremo che si elimina il termine

$$m_g c_g (T_f - T_i)$$

Rendendo immediato il calcolo di λ (come direbbe il caro vecchio Angelo Vulpiani).

2.1.1 Costante di tempo

Adesso possiamo ricavare la costante di tempo del calorimetro che ci permette di definire se quest'ultimo perde calore. Sappiamo che possiamo calcolare il flusso di calore per variazioni infinitesime come:

$$\frac{\delta Q}{\delta t} = \frac{kS}{d} [T(t) - T_a] dt$$

definita anche come **Legge di Fourier** per il calorimetro. Possiamo inoltre scrivere che:

$$\delta Q = C_c dT(t)$$

Dove C_c è la capacità termica del calorimetro. Dunque possiamo uguagliare le due equazioni precedenti ed ottenere:

$$C_c dT(t) = -\delta_c [T(t) - T_a] dt$$

Allora separando le variabili otteniamo che:

$$\frac{dT(t)}{T(t) - T_a} = -\frac{\delta_c}{C_c} dt$$

Dove δ_c è il coefficiente di conducibilità termica del calorimetro. Inoltre posso ricavare τ_c ovvero la costante di tempo del calorimetro come il rapporto tra

$$-\frac{\delta_c}{C_c} = \tau_c$$

Dunque tornando all'equazione dove abbiamo separato le variabili possiamo riscriverla come:

$$\ln \left(\frac{T(t) - T_a}{T(0) - T_a} \right) = -\frac{\tau}{T}$$

Allora otteniamo che:

$$[T(t) - T_a] = [T(0) - T_a] e^{-\frac{\tau}{T}}$$

Facciamo lo sviluppo di Taylor al primo ordine e otteniamo la relazione finale

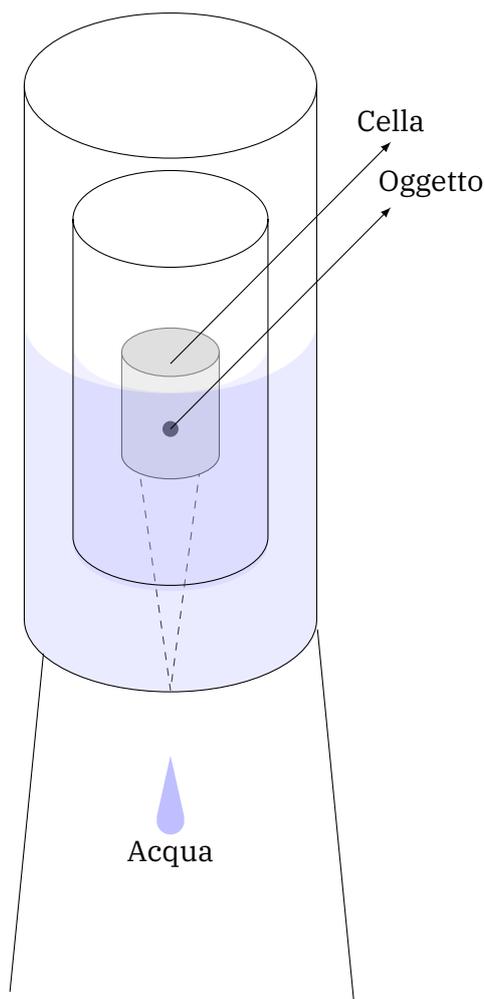
$$T(t) - T_a = [T(0) - T_a] \left(1 - \frac{t}{\tau_c}\right) \quad (2.1)$$

Evidentemente si vede che se $\tau_c \rightarrow \infty$ allora il calorimetro non perde.

2.2 Calorimetri

2.2.1 Calorimetro di Lavoisier

Adesso esamineremo diversi tipi di calorimetri, in primis quello di Lavoisier, che riportiamo qui di seguito



Esso è formato da una camera interna, quella più piccola dove appunto va messa l'acqua o qualche altro oggetto di cui si vuole conservare il calore, la parete di questa "camera" è diatermica per permettere lo scambio di calore con la parte più interna del calorimetro dove si trova il ghiaccio fondente.

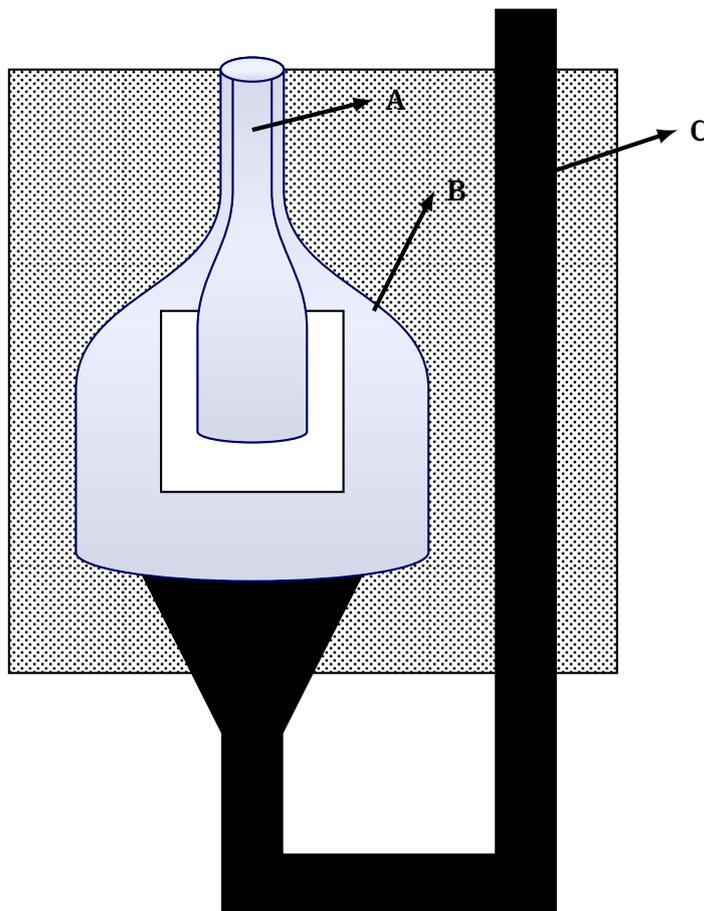
Abbiamo poi 2 pareti isolanti in cui è inserito altrettanto ghiaccio fondente (quello indicato in azzurro) e un rubinetto che serve a eliminare l'acqua formata in seguito allo scambio termico tra il ghiaccio fondente e l'oggetto inserito nel calorimetro.

Per misurare se il calorimetro perde calore basta vedere se nel tempo si accumula acqua nel rubinetto, una volta ottenuto il calore di acqua persa in un periodo di tempo si può usare il calorimetro per studiare il calore specifico di un elemento nel seguente modo:

$$c_x = \frac{\lambda}{m_x} \cdot \frac{m - \Delta m}{T_x - T_f}$$

2.2.2 Calorimetro di Bumsen

Il calorimetro di Bunsen è diverso da quello di Lavoisier per struttura e funzionamento, intanto come prima ne riportiamo un'immagine:



Come il precedente calorimetro è formato da una camera interna (A) in cui viene inserita una sostanza frigorifera che evapora e raffredda l'ambiente. In seguito nella parete più interna (B) a contatto con (A) si forma del ghiaccio (infatti in (B) si trova acqua allo stato liquido a 0°C). Nel tubo (C) invece troviamo del mercurio che a causa dell'aumento del volume dovuto alla fusione del ghiaccio si espande permettendoci di calcolare la differenza tra la posizione iniziale e quella finale del mercurio.

2.3 Termometria

Nel momento in cui si deve misurare una temperatura, si deve scegliere il termometro più adatto, 3 sono le caratteristiche che ci permettono di definire qualitativamente un termometro:

- Sensibilità
- Prontezza
- Riproducibilità

Senza dilugarci ulteriormente, la termometria così come la calorimetria è approfondita negli appunti condivisi dal professore, dunque sorvoleremo questa parte. Inoltre, la noiosità dell'argomento rende per noi impossibile trattarlo in modo esaustivo senza addormentarsi, com'è successo invece al cane di uno degli autori (Figure 2.1).



Figura 2.1: Cane di uno dei due autori che si addormenta dopo lo studio della Termometria

3

Leggi dei gas perfetti



Sommario

- 3.1 Prima legge di Gay-Lussac, 28
- 3.2 Seconda legge di Gay-Lussac, 30
- 3.3 Legge di Boyle, 31
- 3.4 Legge universale dei gas ideali, 32
- 3.5 Piano di Claypeiron, 33

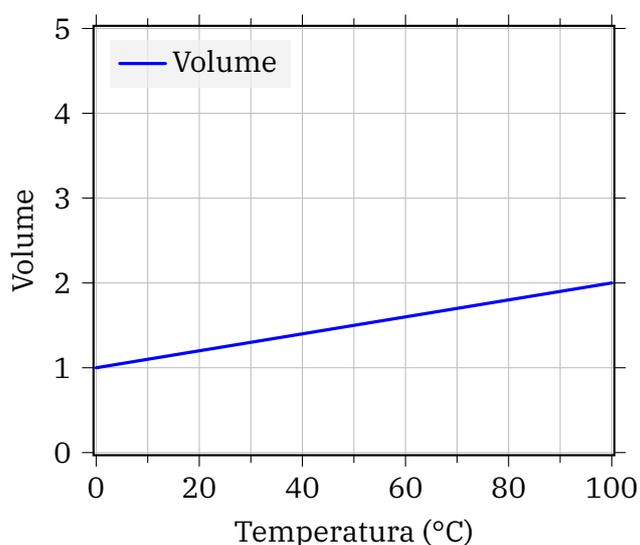
3.1 Prima legge di Gay-Lussac

Nelle tre leggi dei gas perfetti che analizzeremo verrà mantenuta costante una delle tre variabili di stato (P, V, T) e viene osservata la relazione tra le altre due variabili.

Partiamo innanzitutto dalla situazione in cui la pressione è costante e cerchiamo di calcolare al variare della temperatura come varia il volume. Per farlo riprendiamo l'[Equazione 1.6](#) che riportiamo anche di seguito:

$$V(t) \simeq V_0(1 + \alpha_p \Delta T)$$

Dove possiamo definire α_p come $1/273$ ed è una costante trovata sperimentalmente, graficamente possiamo vederlo come:



Andando a vedere l'intersezione della funzione con l'asse delle x , questa avviene proprio nel punto $x = -273.15^\circ\text{C}$, che sappiamo essere lo **Zero Assoluto**, ovvero la temperatura minima raggiungibile (in realtà sappiamo non poter essere raggiunta, ma è un valore teorico). Allora possiamo scrivere la relazione precedente considerando $T - T_0$ e non ΔT , ottenendo

$$V(t) \simeq V_0(1 + \alpha_p \Delta T)$$

$$V(t) \simeq V_0 [1 + \alpha_p (T(t) - T_0)]$$

Ma per come abbiamo definito la costante α (che ricordiamo è trovata sperimentalmente), essa può essere approssimata a $1/T_0$ e la relazione diventa

$$V(t) \simeq V_0(\alpha + \alpha_p T(t) - \alpha)$$

$$V(t) \simeq V_0 \frac{T(t)}{T_0}$$

Otteniamo la relazione fondamentale tra temperatura e volume in una trasformazione a pressione costante.

 **Definizione 8:** Prima legge di Gay-Lussac

Per una trasformazione a pressione costante di un gas perfetto, vale la **Prima legge di Gay-Lussac**

$$\frac{V}{V_0} = \frac{T}{T_0} \quad (3.1)$$

Che possiamo anche esprimere più semplicemente come

$$\frac{V}{T} = \text{cost.}$$

Relazione che, per quanto trovata da una serie di approssimazioni, e per quanto il nome faccia molto ridere, ci da uno strumento potentissimo per la valutazione di trasformazioni per i gas perfetti.

3.2 Seconda legge di Gay-Lussac

Adesso consideriamo il caso in cui a rimanere costante non è più la pressione ma il volume. Il ragionamento è lo stesso seguito prima, innanzitutto scriviamoci la relazione precedente semplicemente cambiando le grandezze che stiamo valutando e otteniamo

$$P(T) \approx P_0[1 + \alpha_v(T - T_0)]$$

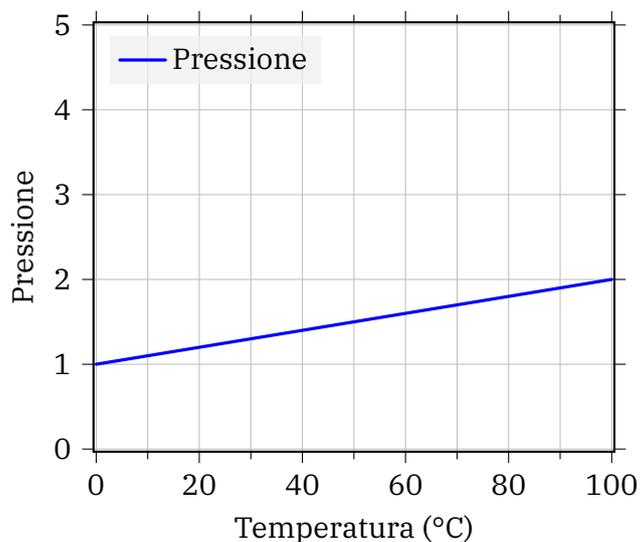
Anche in questo caso la costante vale $\alpha_v = 1/T_0$ e quindi può essere sostituita per ottenere la relazione fondamentale, e simile alla prima.

Definizione 9: Seconda legge di Gay-Lussac

Per una trasformazione a volume costante di un gas perfetto, vale la **Seconda legge di Gay-Lussac**

$$\frac{P}{T} = \frac{P_0}{T_0} \quad (3.2)$$

Anche in questo caso possiamo graficare l'andamento della pressione rispetto alla temperatura come, e notiamo una relazione lineare tra le grandezze:



3.3 Legge di Boyle

Per ultima riportiamo la legge di Boyle che come possiamo facilmente intuire si ricava per un gas perfetto mantenuto a temperatura costante. In questo caso, con calcoli simili e sempre riprendendo le equazioni dell'espansione lineare, si ottiene la nostra bella relazione:

Definizione 10: Legge di Boyle

Per una trasformazione a temperatura costante di un gas perfetto, vale la **Legge di Boyle**

$$PV = P_0V_0 \quad (3.3)$$

Ovvero che il prodotto tra pressione e volume è costante.
Un gas che soddisfa queste tre leggi è **un gas perfetto**.

3.4 Legge universale dei gas ideali

Dopo aver definito le tre leggi che descrivono il comportamento di un gas perfetto, concentriamo su un ultimo punto.

Abbiamo ricavato da queste tre leggi che il prodotto $PV = CT$ è uguale ad una costante per la Temperatura. Lo abbiamo fatto in questo modo (considerando le relazioni per lo stato iniziale (P_0, V_0, T_0) siccome esse valgono per ogni momento:

$$\begin{aligned}
 P_0 V_0 &= \text{cost.} \\
 \frac{V_0}{T_0} &= \text{cost.} \\
 \implies \\
 P_0 V_0 &= T_0 \cdot \text{cost.}
 \end{aligned}$$

Andando a mettere in evidenza V_0 nella seconda relazione.

Allora possiamo richiamare la legge di Avogadro per la quale il Volume è proporzionale al numero di moli (sembra inventato e completamente sconnesso, e invece il numero di moli c'entra eccome siccome si parla di gas perfetti), e riscrivere la relazione precedente.

Definizione 11: Relazione fondamentale dei gas perfetti

La **Relazione fondamentale dei gas perfetti** mette in relazione le tre grandezze di Pressione, Volume e Temperatura secondo la legge:

$$PV = nRT \quad (3.4)$$

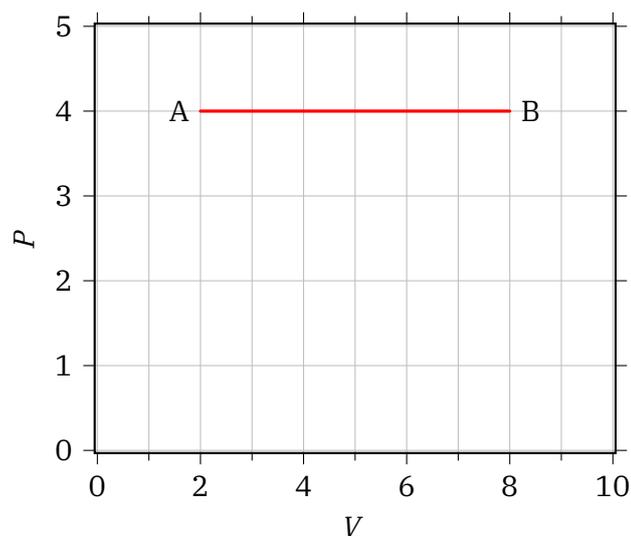
dove R è la costante universale dei gas perfetti il cui valore è

$$R = 8.314 \text{ J/Kmol}$$

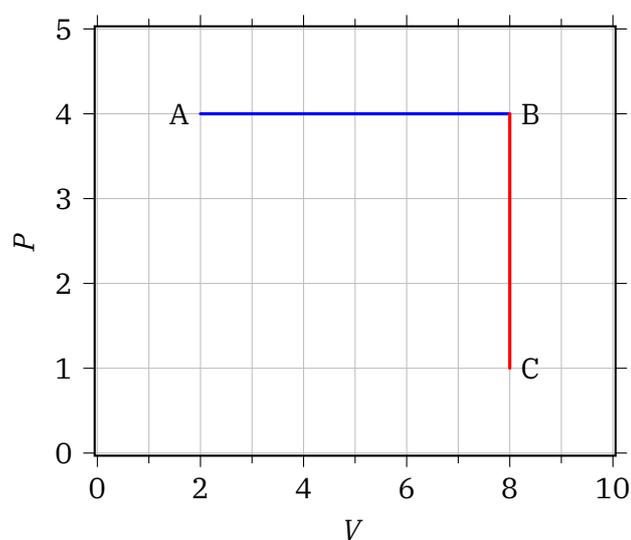
3.5 Piano di Clapeyron

Tutte le trasformazioni che coinvolgono pressione e volume, vengono rappresentate sul **piano di Clapeyron** (e non Keplero). Dopo il breve excursus sulle trasformazioni principali dei gas perfetti vediamo allora la loro rappresentazione sul suddetto piano. Questo è un semplice piano cartesiano in cui gli assi sono la pressione e il volume.

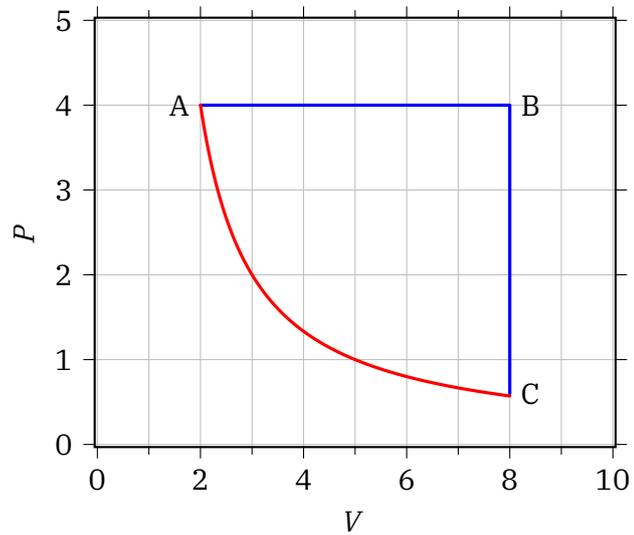
- **Trasformazione Isobara:** ovvero a pressione costante. Essendo la pressione sull'asse delle y , sul piano di Clapeyron questo tipo di trasformazione sarà un segmento ad altezza costante



- **Trasformazione Isocora:** ovvero a volume costante. È chiaro che anche in questo caso avremo un segmento ma ad ascissa fissata e altezza variabile, che aggiungiamo alla trasformazione precedente.



- **Trasformazione Isoterma:** ovvero a temperatura costante. In questo caso entrambe le grandezze sul piano varieranno. Per quanto riguarda il modo in cui queste variano, quindi l'andamento della trasformazione, la concavità... dovremo aspettare di studiare più nel dettaglio le trasformazioni stesse, con particolare attenzione a scambi di energia e calore.



4

Lavoro ed Energia Interna



Sommario

- 4.1 Lavoro, 36
- 4.2 Prima esperienza di Joule, 37
- 4.3 Primo principio della Termodinamica, 39
- 4.4 Energia Interna delle trasformazioni, 41
- 4.5 Trasformazione adiabatica reversibile, 43
- 4.6 Trasformazione Isoterma, 46
- 4.7 Trasformazione Isobara, 47
- 4.8 Trasformazione Isocora, 48
- 4.9 Trasformazione Politropica, 50

4.1 Lavoro

Immaginiamo di voler conoscere il lavoro termodinamico del sistema, questo è relativamente facile se ci ricordiamo la definizione e la formula del lavoro:

$$\delta L = F_e \cdot dx$$

In questo caso la forza esercitata F_e sarà uguale alla pressione esercitata su una superficie ds che ne causerà uno spostamento dx , che però in questo caso è uno spostamento tridimensionale ovvero del volume dV (infatti temperatura e volume non possono in alcun modo generare una forza meccanica e un lavoro). Unendo i puntini otteniamo la relazione del lavoro infinitesimo per un gas:

$$\delta L = P_e dV \quad (4.1)$$

Definizione 12

Dato un gas perfetto, il lavoro compiuto dal sistema equivale a

$$L = \int_{V_i}^{V_f} P_e dV \quad (4.2)$$

Se il lavoro è fatto dal sistema è positivo, altrimenti chiaramente è negativo.

Inoltre possiamo riflettere sui risultati di questo integrale in base al tipo di trasformazione. È chiaro infatti che se P è costante allora il lavoro svolto dal sistema sarà la pressione iniziale (che è la costante) moltiplicata per la differenza di volume, e così possiamo ragionare per i tre casi di trasformazioni conosciuti:

- $\Delta V = 0$ la trasformazione è isocora, allora $L = \int_{V_0}^{V_0} P_e dV = 0$
- $\Delta P = 0$ la trasformazione è isobara, come detto prima $L = \int_{V_i}^{V_f} P_e dV = P_e \cdot \Delta V$
- $\Delta T = 0$ la trasformazione è isoterma, quindi usando le leggi dei gas perfetti

$$L = \int_{V_i}^{V_f} \frac{nRT}{V} dV = nRT \ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right)$$

Nel caso di espansione libera del gas invece avremo che il Lavoro compiuto sarà pari a zero.

4.2 Prima esperienza di Joule

Il mulinello di Joule è lo strumento con cui il fisico inglese James Joule determinò l'equivalente meccanico del calore. L'utilità di tale argomento spesso chiesto all'esame orale non è concepito dal nostro intelletto, ma a quanto pare è bene non trascurarlo.

Si tratta sostanzialmente di un particolare tipo di calorimetro contenente acqua; le palette sono soggette ad una coppia di forze dovuta alla caduta di due grossi pesi, liberi di muoversi sotto l'effetto dell'accelerazione di gravità. Si instaura così un regime viscoso tra le palette del mulinello e la struttura del mulinello stesso, con conseguente creazione di ingenti forze viscose. Come conseguenza di questo processo, il sistema costituito dai pesi più il mulinello stesso raggiunge rapidamente una velocità di regime, così che si ha un aumento della temperatura dell'acqua e la caduta dei pesi rallentata. Quando i pesi hanno raggiunto il suolo, si misura l'innalzamento di temperatura dell'acqua contenuta nel calorimetro, ricavando la variazione di energia interna derivante dall'azione meccanica del mulinello.

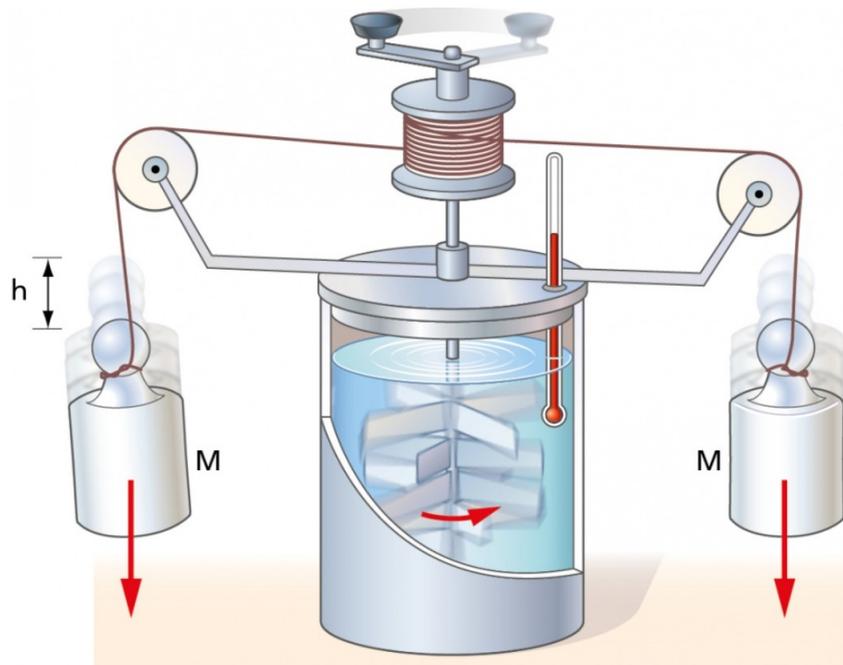


Figura 4.1: Mulinello di Joule

Si conclude quindi, a fronte dell'innalzamento di temperatura, che tutto è avvenuto come se si fosse somministrato calore (cosa peraltro impossibile perché il calorimetro è isolato termicamente) ed è quindi possibile determinare il rapporto tra l'energia meccanica immessa e la variazione di energia interna misurata in calorie intesa come calore fittizio introdotto, e dato dal prodotto della massa d'acqua per l'innalzamento di temperatura.

Per mezzo di tale esperimento, Joule determinò un valore dell'equivalente meccanico del

calore pari a 4,155 J/Cal; valore di straordinaria precisione per i tempi ma leggermente diverso da quello che oggi noi utilizziamo.

 **Definizione 13:** Caloria

La caloria è definita come il lavoro necessaria a far innalzare di $1^\circ C$ un grammo di acqua, e questo equivale a $L_c = 4.186 J$. A partire da questo, l'equivalente meccanico del calore vale

$$4.186 \frac{J}{\text{Cal}}$$

4.3 Primo principio della Termodinamica

Ricollegiamoci al mulinello di Joule e alle sue osservazioni, dalle quali scaturisce il primo principio della termodinamica. Per andare dallo stato $A(T = T_i)$ allo stato $B(T = T_f)$, il sistema acqua (sempre quello del mulinello) scambia con l'ambiente calore e lavoro, che sono diversi in base alla trasformazione eseguita, ma nonostante ciò qualsiasi sia la trasformazione sperimentalmente si trova sempre che:

$$Q_1 - L_1 = Q_2 - L_2 = \dots Q_i - L_i = \dots Q_n - L_n$$

Ovvero si ottiene sempre che la differenza tra calore e lavoro è costante

$$Q - L = c$$

In caso in cui cambiassero lo stato finale e quello iniziali si otterrebbe sempre

$$Q' - L' = c'$$

La grandezza $Q - L$ non dipende dal tipo di trasformazione eseguita, ma dipende solo dallo stato iniziale e da quello finale. Dunque possiamo dedurre che è uguale alla variazione di una funzione di stato. Una funzione che dipende solo dal valore dei parametri di stato. Questa prende il nome di Energia interna U .

Dalle osservazioni derivanti dal mulinello di Joule, possiamo scrivere il primo principio della termodinamica.

Definizione 14: 1° Principio della Termodinamica

Il primo principio della termodinamica, anche detto, per estensione, legge di conservazione dell'energia, afferma che:

«L'energia interna di un sistema termodinamico isolato è costante.»

Oppure in formule, per quanto detto prima

$$\Delta U = Q - L \tag{4.3}$$

Dunque l'energia interna è una funzione dei parametri di stato. Consideriamo adesso un tratto infinitesimo della trasformazione, otterremo che:

$$\delta Q - \delta L = dU$$

Vediamo che dU è un differenziale esatto (a differenza di lavoro e calore), poichè cor-

risponde alla variazione di una funzione di stato, mentre δQ e δL sono solo quantità infinitamente piccole, ma non sono differenziali esatti.

4.3.1 Energia interna di un solido

Immaginiamo di voler calcolare l'energia interna di un solido e supponiamo che questo scambi una quantità di calore Q con l'ambiente a pressione costante P . Sappiamo inoltre che il volume del solido non varia, o meglio, è una variazione infinitesimale che possiamo considerare uguale a 0. Dunque applicando il primo principio troviamo che la variazione di energia interna è data da

$$\delta Q = dU$$

Che possiamo riscrivere come $\delta Q = U(T_f) - U(T_i)$ dove T_f e T_i sono rispettivamente la temperatura massima e quella minima del solido. Dunque abbiamo che $U(T_f) > U(T_i)$. Abbiamo assunto per convenzione che se $Q > 0$ il solido assorbe calore dall'ambiente. Adesso ricordandoci che il calore scambiato per unità di massa e di tempo viene detto calore specifico del corpo

$$c = \frac{1}{m} \cdot \frac{\delta Q}{dT}$$

Dove m rappresenta la massa del solido e c il calore specifico a volume costante. Da cui è possibile dedurre che

$$dU = mc dT$$

Integrando rispetto alla variabile temperatura si ottiene la relazione finale.

Definizione 15: Energia interna di un solido

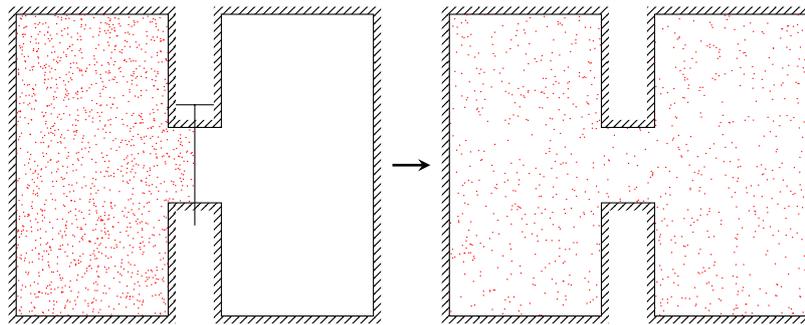
Dato un solido con variazione volumetrica approssimabile a 0 (quindi non troppo piccolo), la sua funzione di stato energia interna è descritta da

$$U(T) = mc\Delta T \tag{4.4}$$

Nei prossimi capitoli, affronteremo vari tipi di trasformazioni, e così come abbiamo fatto con le relazioni tra le funzioni di stato e il lavoro, vedremo come si comporta l'energia interna.

4.4 Energia Interna delle trasformazioni

In termodinamica l'espansione di Joule (o espansione libera) è un processo irreversibile nel quale un volume di un gas viene tenuto in un lato di un recipiente isolato termicamente (tramite una piccola parete), mentre l'altro lato del recipiente viene liberato. La parete tra le due parti viene quindi rimossa e il gas riempie l'intero recipiente.



L'espansione del gas è così rapida, che non permette scambi di calore $\Delta T = 0 \rightarrow \Delta U = 0$ (perchè e come se trattassimo una isoterma). Dunque se stiamo trattando una trasformazione isoterma (espansione libera o altro che sia, siccome vedremo altri tipi di trasformazioni isoterme) si ha che la variazione di energia interna è uguale a 0, poichè dipende solo dalla temperatura. Infatti nell'Equazione 4.4 avevamo visto come la scrittura era $U(T)$, il che non è un caso, ma dipende dal fatto che la temperatura è l'unica variabile in gioco, deducibile in realtà anche dalle dinamiche del mulinello di Joule.

Nel caso in cui invece considerassimo una trasformazione isobara otterremo che ΔP è infinitesimo dunque utilizzando il primo principio avremmo che:

$$Q - L = nc_p \Delta T - PdV = nc_p \Delta T - nR \Delta T$$

Da cui:

$$n(c_p - R)\Delta T = nc_v \Delta T$$

Dove nell'ultimo passaggio è stata sfruttata la relazione di Mayer (di cui non abbiamo discusso poichè non c'è tanto da snocciolare)

$$c_p = c_v + R$$

Dunque anche in questo caso sussiste la relazione per la variazione di energia interna dei gas perfetti, che vale in generale per ogni gas ideale.

 **Definizione 16:** Energia interna di un gas perfetto

Dato un gas perfetto, se c_v (che ricordiamo essere il calore specifico a volume costante) è costante, allora la sua variazione di energia interna vale

$$\Delta U = nc_v \Delta T \quad (4.5)$$

Dove si ha che per un gas monoatomico $c_v = \frac{3}{2}R$, mentre per un gas biatomico $c_v = \frac{5}{2}R$. È chiaro che, nel momento in cui la nostra trasformazione non avvenga a volume costante, la formula non viene "invalidata". Infatti è proprio la relazione di Mayer che ci assicura di poter usare c_v, c_p e come vedremo tra poco anche γ (che è il rapporto tra i due) per ogni trasformazione, nel momento in cui questa grandezza compaia nelle formule. Infatti noterete che nei calcoli appena fatti siamo partiti dall'uso di c_p poichè il volume in questa trasformazione cambia eccome, per poi passare a c_v per semplificare e abbellire la formula.

Nel caso in cui c_v non dovesse essere costante (caso non trattato fin ora), possiamo comunque ricavare facilmente una formula per la variazione di energia interna, molto banalmente portando le variazioni discrete a infinitesime

$$dU = nc_v(T)dT$$

E quindi basta farne l'integrale.

 **Definizione 17:** Energia interna di un gas perfetto

Dato un gas perfetto, se c_v non è costante, allora la sua variazione di energia interna vale

$$\Delta U = n \int_{T_i}^{T_f} c_v(T) dT \quad (4.6)$$

Abbiamo trattato l'energia interna per tutte le trasformazioni poichè abbiamo solamente due casi. Per quanto riguarda invece il lavoro e le relazioni tra le variabili P, V, T dobbiamo fare un discorso a parte per ognuna delle tipologie di trasformazione. Questo è quello che faremo nel resto del capitolo.

4.5 Trasformazione adiabatica reversibile

La trasformazione adiabatica è un processo termodinamico che non abbiamo ancora trattato, quindi ne diamo una breve definizione.

Definizione 18

Una trasformazione adiabatica è una trasformazione termodinamica in cui non avvengono scambi di calore tra il sistema e l'ambiente esterno, ovvero

$$Q = 0$$

Siccome $Q = 0$, la variazione di energia interna è uguale all'opposto del lavoro, dunque la prima relazione che otteniamo è che

$$\begin{aligned}\delta L + \delta U &= 0 \\ PdV + nc_v \Delta T &= 0\end{aligned}$$

E questo dalla definizione di lavoro infinitesimale per un gas (Equazione 4.1) e dall'Equazione 4.6 che avevamo trovato e che vale per ogni gas perfetto.

Ricordandoci poi la relazione dei gas perfetti, e quindi $P = \frac{nRT}{V}$ e che $R = c_p - c_v$, l'equazione sopra scritta diventa

$$\begin{aligned}nRT \frac{dV}{V} + nc_v \Delta T &= 0 \\ \frac{c_p - c_v}{c_v} \cdot \frac{dV}{V} + \frac{dT}{T} &= 0\end{aligned}$$

Questo semplificando n e usando la relazione di Mayer. Inoltre il rapporto c_p/c_v è uguale alla costante adiabatica dei gas γ (definita così molto banalmente per comodità di scrittura). Adesso riscrivendo con γ , spostando a destra il secondo membro e integrando i due membri tra uno stato iniziale e uno finale ricaviamo:

$$\begin{aligned}(\gamma - 1) \frac{dV}{V} &= -\frac{dT}{T} \\ \int_{V_A}^{V_B} (\gamma - 1) \frac{dV}{V} &= -\int_{T_A}^{T_B} \frac{dT}{T} \\ (\gamma - 1) \cdot \ln \left(\frac{V_B}{V_A} \right) &= -\ln \left(\frac{T_B}{T_A} \right)\end{aligned}$$

Siccome poi i logaritmi sono abbastanza brutti e scomodi da usare, possiamo usare le proprietà dei logaritmi, in particolare che

$$\ln(a^b) = b \cdot \ln(a)$$

E portare $(\gamma - 1)$ come esponente del logaritmo di sinistra e il segno meno per quello di destra, e infine applichiamo l'esponenziale e otteniamo:

$$(\gamma - 1) \cdot \ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right) = -\ln\left(\frac{T_B}{T_A}\right)$$

$$\ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right)^{(\gamma-1)} = \ln\left(\frac{T_B}{T_A}\right)^{-1}$$

$$\left(\frac{V_B}{V_A}\right)^{\gamma-1} = \left(\frac{T_B}{T_A}\right)^{-1}$$

$$T_A V_A^{\gamma-1} = T_B V_B^{\gamma-1}$$

Da questa poi discendono le altre equazioni per le adiabatiche reversibili, che si possono trovare con la relazione fondamentale dei gas perfetti (e che lasciamo come *esercizio al lettore* perchè questo è un comportamento estremamente simpatico che tutti i libri di testo adottano, e come possiamo noi sottrarcene).

Definizione 19: Equazioni di una adiabatica reversibile

Per un'equazione adiabatica reversibile valgono le seguenti equazioni:

$$T_A V_A^{\gamma-1} = T_B V_B^{\gamma-1} \quad (4.7)$$

$$PV^\gamma = \text{cost.} \quad (4.8)$$

$$TP^{(1-\gamma)/\gamma} = \text{cost.} \quad (4.9)$$

Adesso l'obiettivo è quello di calcolare il lavoro di una trasformazione adiabatica reversibile. Partiamo dunque dalla relazione nota

$$L = \int_{V_A}^{V_B} P \, dV = \int_{V_A}^{V_B} \frac{c}{V^\gamma} \, dV = c \cdot \left(\frac{V_B^{1-\gamma}}{1-\gamma} - \frac{V_A^{1-\gamma}}{1-\gamma} \right)$$

Scritta utilizzando le relazioni ricavate in precedenza, dunque sapendo che $PV^\gamma = \text{cost.}$ Adesso ricordandoci che $P_B V_B^\gamma = P_A V_A^\gamma = c$ possiamo sostituire la costante c (possiamo sostituirla con entrambi i membri in base a ciò che ci fa più comodo) nella relazione che avevamo posto unicamente per comodità, ed ottenere dunque

$$L = c \cdot \frac{V_B^{1-\gamma}}{1-\gamma} - c \cdot \frac{V_A^{1-\gamma}}{1-\gamma}$$

\uparrow $P_B V_B^\gamma$ \uparrow $P_A V_A^\gamma$

$$L = \frac{P_B V_B - P_A V_A}{1-\gamma}$$

Utilizzando anche la relazione fondamentale dei gas perfetti posso riscrivere il lavoro in modo "leggermente" più comodo come:

$$L = \frac{1}{1-\gamma} (nRT_B - nRT_A) = \frac{nR\Delta T}{1-\gamma}$$

 **Definizione 20:** Lavoro di un'adiabatica reversibile

Per una trasformazione adiabatica reversibile, ovvero in cui $Q = 0$, il lavoro vale

$$L = \frac{nR\Delta T}{1-\gamma} \quad (4.10)$$

4.6 Trasformazione Isoterma

Nel caso di una trasformazione isoterma le cose si semplificano per tanti punti di vista. Possiamo innanzitutto ricondurci alla legge dei gas perfetti da cui sappiamo che $PV = nRT$, e poichè il prodotto nRT è una costante, possiamo riscrivere la relazione come

$$PV = \text{cost}$$

Questa è la prima relazione fondamentale. Quello che ci interessa in seguito è calcolare il lavoro della trasformazione isoterma. Partiamo dall'assunzione che la variazione di temperatura è nulla, dunque $\Delta U = 0$ come già detto, da questo deduciamo che

$$Q = L$$

Si può facilmente ricavare il lavoro per le isoterme impostando un divertente integrale:

$$L = \int_{V_A}^{V_B} P(V) dV$$

Anche in questo caso riscriviamo la pressione usando la RFGP (da adesso in poi useremo questo acronimo per la legge fondamentale dei gas perfetti perchè ci stiamo anche stufando)

$$L = \int_{V_A}^{V_B} \frac{nRT}{V} dV = nRT \ln \left(\frac{V_B}{V_A} \right)$$

Quindi l'analisi della trasformazione isoterma finisce qui. L'energia interna è nulla, e il lavoro appena calcolato è uguale anche al calore scambiato. Inoltre la relazione tra pressione e volume non ha altre particolari formulazioni, essendo la terza variabile costante.

Definizione 21

Per una trasformazione isoterma ($T = \text{cost}$, $\Delta T = 0$) valgono le seguenti relazioni:

$$\Delta U = 0 \quad (4.11)$$

$$PV = \text{cost}. \quad (4.12)$$

$$Q = L = nRT \ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right) \quad (4.13)$$

4.7 Trasformazione Isobara

In una trasformazione isobara invece si ha che ad essere costante, sempre partendo dalla legge dei gas perfetti, è il rapporto tra volume e temperatura. Questo poichè stavolta si ha

$$PV = nRT$$

$$\frac{V}{T} = \underbrace{\frac{nR}{P}}_{\text{cost.}}$$

$$\frac{V}{T} = \text{cost.}$$

E quindi anche in questo caso abbiamo la prima relazione fondamentale. Poichè quello che ci interessa è come calcolare il calore e il lavoro, possiamo ottenere quest'ultimo molto facilmente, ci basta integrare tra uno stato iniziale e uno finale l'espressione PdV e siccome la pressione è una costante ci troviamo (come già detto in precedenza)

$$L = \int_{V_A}^{V_B} P dV = P \Delta V \quad (4.14)$$

Da questo, e conoscendo che la variazione di Energia interna per ogni gas perfetto ([Equazione 4.6](#)) otteniamo anche la relazione del calore. Applichiamo il primo principio e sostituiamo il lavoro appena trovato:

$$Q - L = \Delta U$$

$$Q - P \Delta V = n c_v \Delta T$$

$$Q = nR \Delta T + n c_v \Delta T$$

$$Q = n \Delta T (R + c_v)$$

Infine, usando la relazione di Mayer, si arriva al risultato finale

$$Q = n c_p \Delta T \quad (4.15)$$

Riassumiamo quindi le relazioni che abbiamo trovato

Definizione 22: Equazioni per un'Isobara

Per una trasformazione Isobara (pressione costante) valgono le seguenti relazioni:

$$\frac{V}{T} = \text{cost.} \quad (4.16)$$

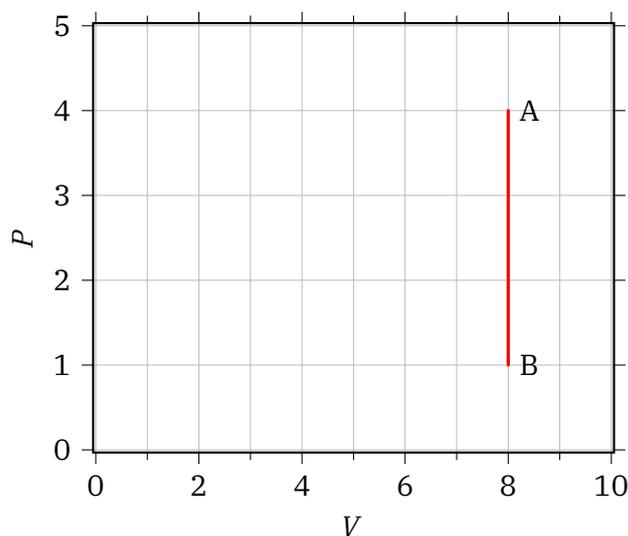
$$L = P\Delta V \quad (4.17)$$

$$\Delta U = nc_v\Delta T \quad (4.18)$$

$$Q = nc_p\Delta T \quad (4.19)$$

4.8 Trasformazione Isocora

Nel caso dell'isocora la situazione è piuttosto semplice. Il lavoro è infatti nullo, in quanto rappresenta l'area sottesa dal grafico sul piano di Claypeiron



Ci si può arrivare anche dal fatto che il volume costante implica un integrale che, fatto su questa variabile, porta a un risultato nullo. Abbiamo mostrato però il piano per far riflettere come questo sia un altro modo (più facile? A voi la scelta) di visualizzare il lavoro. Questa cosa infatti può essere fatta anche con l'isobara banalmente considerando l'area di un rettangolo.

Da qui ricavarsi la formula del calore è banale

$$\Delta U = Q = nc_v \Delta T \quad (4.20)$$

Riscriviamo anche in questo caso le relazioni fondamentali (abbiamo ommesso quella tra pressione e temperatura perchè il ragionamento è sempre lo stesso, e perchè in realtà queste cose le abbiamo già trattate):

 **Definizione 23:** Equazioni per un'Isocora

Per una trasformazione Isocora (volume costante) valgono le seguenti relazioni:

$$\frac{P}{T} = \text{cost.} \quad (4.21)$$

$$L = 0 \quad (4.22)$$

$$\Delta U = Q = nc_v \Delta T \quad (4.23)$$

4.9 Trasformazione Politropica

Trattiamo infine la trasformazione politropica. Questa è una trasformazione che esula da quelle viste fin ora (che in certo senso avevano una sorta di "vantaggio" nel mantenimento di una delle tre variabili costanti) e che segue la legge

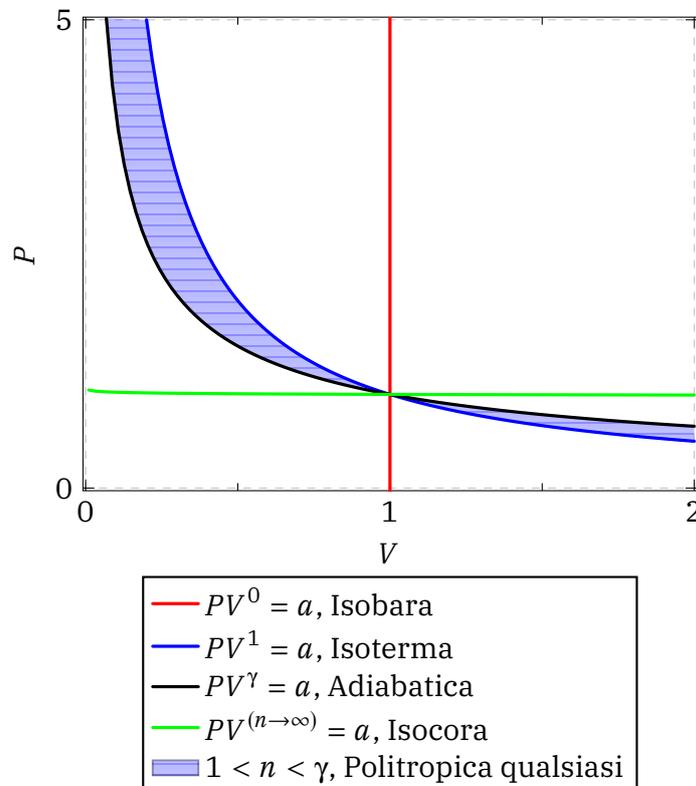
$$PV^n = \text{cost.}$$

Questo vuol dire che generalizza 4 tipi di trasformazione, in base al valore dell' esponente caratteristico n :

- $n = 0$, quindi la pressione è costante, trasformazione isobara;
- $n = 1$, quindi trasformazione isoterma;
- $n = \pm\infty$, trasformazione isocora (in realtà n tende a infinito);
- $n = \gamma$, la trasformazione è adiabatica con $PV^\gamma = \text{cost.}$.

Per tutti gli altri valori dell'esponente caratteristico (che deve comunque essere compreso tra 1 e k), la trasformazione è una politropica qualsiasi.

Vediamo con un grafico la differenza che l'esponente porta sul piano di Clapeyron. Per l'approssimazione a $n \rightarrow \infty$ abbiamo usato $n = 100$, e $a = 1$ per semplicità:



Inoltre se volessimo calcolare la variazione infinitesima di calore avremmo che questa è

$$\delta Q = n c_n \Delta T$$

Dove

$$c_n = \frac{R}{1-n} + c_v$$

Come per le altre trasformazioni possiamo calcolare Lavoro e variazione di energia interna.

5

Macchine Termodinamiche



Sommario

- 5.1 Secondo Principio della Termodinamica, 53
- 5.2 Macchine frigorifere, 57
- 5.3 Ciclo di Carnot, 58
- 5.4 Ciclo di Brayton-Joule, 60
- 5.5 Ciclo otto, 62
- 5.6 Ciclo Diesel, 65
- 5.7 Entropia, 67

5.1 Secondo Principio della Termodinamica

Definizione 24: Macchina Termica

In termodinamica una macchina termica è un dispositivo fisico o teorico in grado di scambiare calore e lavoro con l'ambiente circostante o un altro sistema fisico.

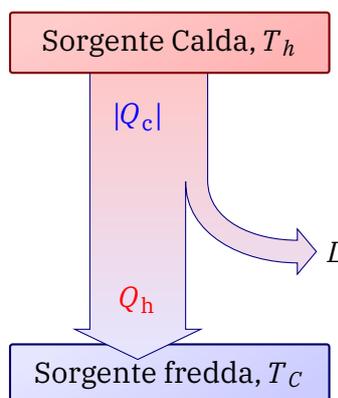
La macchina termica spesso è ciclica e descritta fisicamente da un ciclo termodinamico. Il nome di una macchina termica di solito è quello del ciclo termodinamico associato. A volte invece hanno nomi come motori a gasolio, benzina, motori a turbina, motore a vapore.

Occorre però richiamare la caratteristica comune a tutte le macchine termiche, ovvero quella di operare ciclicamente. Questo vale anche per le macchine termiche, la cui variazione di energia interna lungo un ciclo è nulla (proprio per la natura ciclica). Dunque per ogni macchina termica si ha l'importantissima relazione

$$Q = L$$

In un ciclo non si riesce mai a trasformare completamente in lavoro l'energia sottratta ad un solo termostato; una parte di tale energia viene sempre trasferita ad un altro serbatoio, che ha temperatura più bassa di quella del primo. Se la macchina è reversibile e deve tornare allo stato iniziale restando in contatto con un termostato a temperatura T_1 , non si ottiene alcun lavoro. Anche se poichè le trasformazioni non sono reversibili a causa dell' attrito, il lavoro risulta negativo. Dunque una macchina termica per funzionare ha bisogno di due serbatoi, uno caldo al quale viene sottratta energia e invece quello freddo che riceve calore dalla macchina. In sostanza non si è in grado di realizzare una macchina monoterma; infatti anche ipotizzando un caso ideale si avrebbe $L = 0$. Per un dispositivo del generale si ha generalmente che:

$$Q = L \leq 0$$



Specifichiamo che nel caso di ciclo monoterme reversibile, vale il segno di uguaglianza, per un ciclo irreversibile, il minore. L'impossibilità di realizzare una trasformazione il cui unico risultato sia quello di convertire in lavoro il calore prelevato da un solo serbatoio è stato generalizzato dall' enunciato di Kelvin-Planck, che unito a quello di Clausius forme l'anche detto Secondo Principio della Termodinamica.

π Teorema 1: Secondo Principio dell Termodinamica

Il secondo principio della Termodinamica è l'insieme (o l'equivalenza) dei due enunciati di Kelvin-Planck e Clausius:

- «È impossibile realizzare una trasformazione il cui unico risultato sia quello di trasferire calore da un corpo più freddo a uno più caldo senza l'apporto di lavoro esterno» (formulazione di Clausius);
- «È impossibile realizzare una macchina termica ciclica il cui unico risultato sia la conversione in lavoro di tutto il calore assorbito da una sorgente omogenea» (formulazione di Kelvin-Planck).

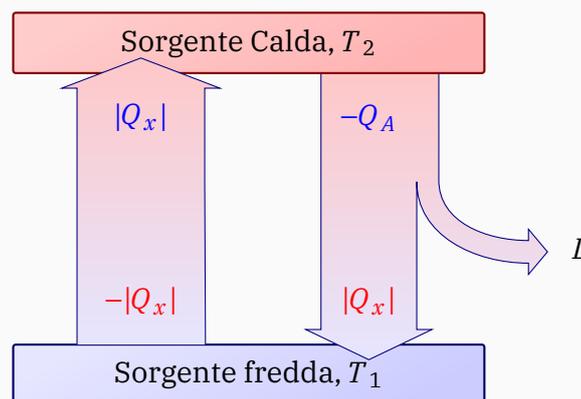
La cui unione può essere sintetizzata in

«È impossibile realizzare una macchina termica il cui rendimento sia pari al 100%»

✓ Dimostrazione 1

Negare uno dei due enunciati significa negare anche l'altro. Proviamo a dimostrarlo separatamente con un ragionamento per assurdo:

- Se l'enunciato di Clausius fosse falso, potremmo costruire la seguente macchina termica:



Ovvero potremmo trasferire calore dal corpo freddo a quello caldo senza utilizzo di lavoro esterno, chiamiamo questo calore $|Q_x|$ (il cui segno ovviamente dipende da quando viene ceduto o ricevuto). Aggiungiamo allora un'altra macchina termica, qualsiasi, non per forza reversibile, tale che mi produce un certo lavoro

✓ Dimostrazione 1 continued

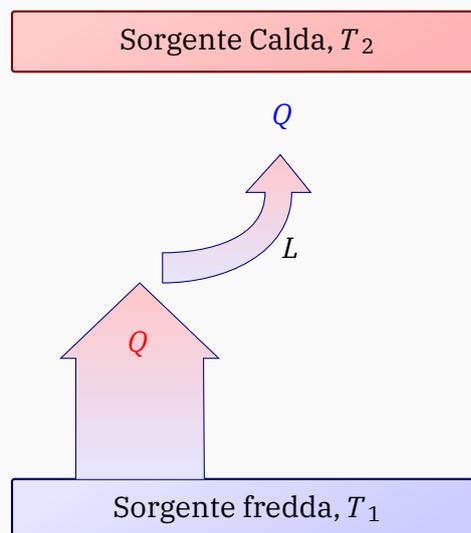
L assorbendo calore Q_A e cedendone $|Q_x|$. Il calore ceduto non deve essere "per forza" uguale a $|Q_x|$, ma è un caso specifico che possiamo costruire essendo la sorgente T_2 calda, e quindi potendo cedere un calore maggiore di $|Q_x|$, che appunto decidiamo noi.

Il lavoro totale svolto nel ciclo è chiaramente

$$L = \sum_{i=0}^n Q_i = Q_A - |Q_x|$$

La sorgente fredda T_1 sta ricevendo lo stesso calore che cede, quindi è come se non esistesse, nel senso che non sta dando nessun contributo alla creazione del lavoro L , che invece è dato unicamente dalla sorgente calda. In poche parole, abbiamo creato una macchina che prende il calore della sorgente calda e la trasforma completamente in lavoro, negando l'enunciato di Kelvin-Planck;

- Se invece negassimo l'enunciato di Kelvin-Planck, potremmo costruire la seguente macchina termica:



Ovvero una macchina che trasforma tutto il calore ceduto da una certa sorgente (T_1 in questo caso) in lavoro. Niente poi ci vieta di usare questo stesso lavoro per dissiparlo in calore (nessun principio lo vieta, possiamo per esempio dissiparlo totalmente tramite attrito) nei confronti di un'altra macchina termica, anche se questa è a temperatura maggiore T_2 . Facendo così però, abbiamo negato il principio di Clausius siccome abbiamo trasferito calore da una sorgente fredda a una calda senza compiere lavoro. Infatti per quanto abbiamo "compiuto" del lavoro nel processo intermedio, il lavoro finale svolto dalla macchina composta è

$$L = \sum_{i=0}^n Q_i = Q_A - Q_A = 0$$

✓ Dimostrazione 1 continued

Poichè il lavoro che produce una sorgente viene poi svolto interamente per fornire calore all'altra, quindi si annulla.

Una macchina reale quindi, in ciascun ciclo, assorbe il calore Q_{ass} dalla sorgente calda e cede il calore Q_{ced} alla sorgente fredda. In questo caso chiaramente la relazione $Q = L$ diventa:

$$Q_{ass} + Q_{ced} = L \quad (5.1)$$

Poichè una macchina termica è a tutti gli effetti un trasformatore energetico che fornisce lavoro meccanico L utilizzando calore Q_{ass} , possiamo definire un **rendimento**, ovvero quanto efficiente una macchina è a trasformare il calore assorbito in Lavoro. Ovviamente meno calore una macchina cede, più lavoro produce, più il rendimento è alto.

Definizione 25: Rendimento

Data una macchina termica che assorbe un calore Q_{ass} , cede un calore Q_{ced} e produce un lavoro L , chiamiamo Rendimento in rapporto

$$\eta = \frac{L}{Q_{ass}} = \frac{Q_{ass} + Q_{ced}}{Q_{ass}} = 1 + \frac{Q_{ced}}{Q_{ass}} \quad (5.2)$$

È abbastanza chiaro che $\eta \leq 1$, poichè il lavoro sarà sempre minore (o uguale, nel caso di una macchina ideale) al calore assorbito, poichè quello ceduto ha segno negativo. Questo era prevedibile anche dal Principio di conservazione dell'energia. Tra l'altro, adesso siamo in grado di capire perfettamente l'unione degli enunciati nel **Teorema 5.1**.

5.2 Macchine frigorifere

Definizione 26: Macchina Frigorifera

Un dispositivo in grado di trasferire calore da un corpo freddo ad uno caldo viene chiamato **Macchina frigorifera**.

Abbiamo già incontrato le macchine frigorifere nell'enunciato del secondo principio e nella dimostrazione, ma le abbiamo trattate come semplici macchine termiche (cosa che in teoria sono) senza darne una definizione formale. Ora la diamo per completezza, ma l'unica differenza con le macchine termiche è che le macchine frigorifere hanno bisogno di un lavoro esterno per fornire calore a una sorgente calda, e non il viceversa.

Di solito si esprime l'efficacia del funzionamento di una macchina frigorifera tramite il **COP**, ovvero il coefficiente di prestazione, e non tramite il rendimento.

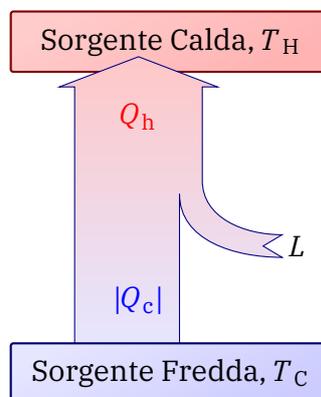
Definizione 27: Coefficiente di Prestazione

Data una macchina frigorifera che usufruisce di un lavoro $-|L|$ e produce un calore Q , definiamo il coefficiente di prestazione come

$$\omega_f = COP_f = \frac{|Q_{ass}|}{|L_f|} \quad (5.3)$$

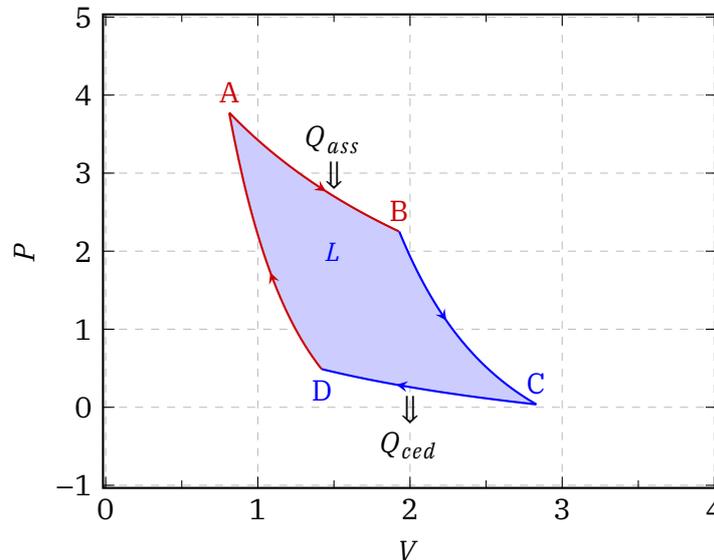
A differenza del rendimento, il *COP* può essere maggiore di 1, siccome è il rapporto tra il calore assorbito dalla sorgente calda e il lavoro. Coerentemente col fatto che a parità di calore da trasferire ad ogni ciclo, la macchina frigorifera è più economica se richiede meno lavoro esterno e ha un *COP* maggiore.

Una macchina frigorifera quindi opererà come una termica, ma con le "freccette invertite" e con il lavoro che viene immesso, e non emesso come risultato.



5.3 Ciclo di Carnot

Il ciclo di Carnot è un ciclo termodinamico costituito da 4 trasformazioni: un'espansione isoterma, un'espansione adiabatica, una compressione isoterma e una compressione adiabatica, che riportano il gas al valore iniziale.



- La prima trasformazione ($A \rightarrow B$) è un'isoterma reversibile: il gas si espande, la sua pressione diminuisce e la temperatura rimane costante. In questo caso il sistema assorbe calore secondo l'Equazione 4.13;
- La seconda ($B \rightarrow C$) è un'adiabatica (infatti vediamo come, il gas si spande ulteriormente ma la temperatura e la pressione diminuiscono, inoltre se riprendiamo il grafico della Sezione 4.9 vediamo sotto l'intersezione l'andamento dell'adiabatica in seguito all'isoterma che è uguale a questo caso). Qui il calore è 0 come sappiamo dalla Definizione 4.5;
- La terza ($C \rightarrow D$) è un'isoterma reversibile in cui il gas si comprime, la sua pressione aumenta e la temperatura resta costante. Abbiamo un caso simile alla prima trasformazione, ma ci aspettiamo un calore negativo ovviamente;
- Infine abbiamo una trasformazione adiabatica reversibile ($D \rightarrow A$), il gas si comprime ulteriormente e la temperatura aumenta senza che il gas scambi calore.

Quello che classifica una macchina termica è il suo rendimento, poichè effettivamente ci dice quanto quest'ultima lavora bene. Dunque proviamo a trovare un modo efficace per il calcolo del rendimento di una macchina di Carnot.

Il rendimento si calcola a partire dal calore ceduto e assorbito, e in questo caso abbiamo la stessa formula (solo trasformazioni isoterme), quindi si scrive abbastanza in fretta attraverso l'Equazione 4.13 che

$$Q_{ass} = nRT_A \ln \left(\frac{V_B}{V_A} \right)$$

<0

$$Q_{ced} = nRT_C \ln \left(\frac{V_D}{V_C} \right)$$

>0

La positività e negatività dei calori è abbastanza immediata: il rapporto V_B/V_A è minore di 1 in quanto nella prima trasformazione il volume aumenta, quindi il logaritmo è negativo, e viceversa nel secondo calcolo. Appliciamo ora l'Equazione 5.2 per il rendimento che abbiamo visto in precedenza:

$$\eta = 1 + \frac{Q_{ced}}{Q_{ass}} = 1 + \frac{nRT_C \ln \left(\frac{V_D}{V_C} \right)}{nRT_A \ln \left(\frac{V_B}{V_A} \right)}$$

Adesso sfruttiamo le Equazioni 4.8-4.9, che mettono in relazione volume e temperatura per riscriverci i termini in modo più comodo:

$$T_B V_B^{\gamma-1} = T_C V_C^{\gamma-1} \implies \frac{T_B}{T_C} = \left(\frac{V_C}{V_B} \right)^{\gamma-1}$$

$$T_A V_A^{\gamma-1} = T_D V_D^{\gamma-1} \implies \frac{T_A}{T_D} = \left(\frac{V_D}{V_A} \right)^{\gamma-1}$$

I due rapporti sono uguali, poichè $T_A = T_B$ e $T_C = T_D$ (volendo le potremmo chiamare rispettivamente T_1, T_2 siccome sono le uniche coinvolte in tutto il ciclo), quindi lo sono anche quelli dei volumi, eguagliandoli:

$$\left(\frac{V_C}{V_B} \right)^{\gamma-1} = \left(\frac{V_D}{V_A} \right)^{\gamma-1} \implies \frac{V_C}{V_B} = \frac{V_D}{V_A}$$

Dunque abbiamo scoperto che i rapporti tra i logaritmi nell'equazione del rendimento sono uguali e quindi si semplificano:

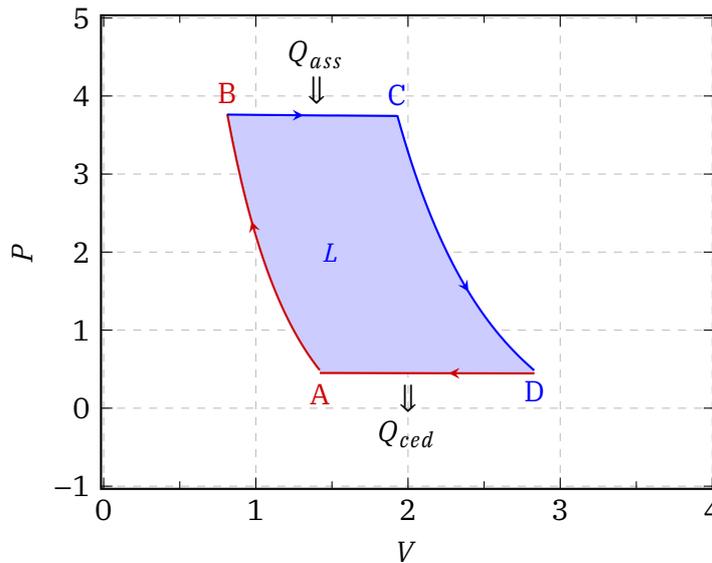
π Proposizione 1: Rendimento ciclo di Carnot

Per un ciclo di Carnot vale la seguente formula del rendimento:

$$\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1} \tag{5.4}$$

5.4 Ciclo di Brayton-Joule

Il ciclo di Brayton è costituito come il ciclo di Carnot, da quattro trasformazioni termodinamiche la prima è una compressione isentropica, in cui la pressione aumenta e il volume diminuisce. La seconda è un' isobara, in cui il volume del gas aumenta. La terza è una espansione isentropica che riporta il gas alla stessa pressione della prima trasformazione, e infine tramite un isobara il gas viene riportato allo stato iniziale.



Come per il ciclo di Carnot quello che ci interessa è sostanzialmente calcolare il rendimento di questo ciclo termodinamico, siccome per i vari stati termodinamici usiamo le equazioni del [Capitolo 4](#) Dunque partiamo dalla relazione solita:

$$\eta = \frac{L_{tot}}{Q_{aa}}$$

Sapendo che il calore viene assorbito nella prima trasformazione isobara e ceduto nella seconda, possiamo riscrivere il rendimento come:

$$\eta = \frac{Q_{BC} + Q_{DA}}{Q_{BC}} = \frac{nc_p \Delta T_{BC} + nc_p \Delta T_{DA}}{nc_p \Delta T_{BC}}$$

Che possiamo anche riscrivere come

$$\begin{aligned} \eta &= 1 + \frac{\cancel{nc_p} \Delta T_{DA}}{\cancel{nc_p} \Delta T_{BC}} \implies 1 + \frac{\Delta T_{DA}}{\Delta T_{BC}} = \\ &= 1 + \frac{(T_A - T_D)}{(T_C - T_B)} = 1 - \frac{T_A \left(\frac{T_D}{T_A} - 1 \right)}{T_B \left(\frac{T_C}{T_B} - 1 \right)} \end{aligned}$$

Dove abbiamo solo messo in evidenza T_A, T_B . Giocando con le trasformazioni isoentropiche come abbiamo fatto in precedenza si ottiene che:

$$\frac{T_C}{T_B} = \frac{T_A}{T_D}$$

Quindi sostituiamo, semplifichiamo, facciamo una capriola e otteniamo

$$\eta = 1 - \frac{T_A}{T_B}$$

Che potrebbe sembrare simile al rendimento di un ciclo di Carnot, ma in questo caso T_1 e T_2 sono le temperature degli stati di equilibrio (motivo per cui abbiamo lasciato le lettere, per evitare confusione). Dalla relazione delle trasformazioni adiabatiche per cui

$$TP^{\frac{1-\gamma}{\gamma}}$$

Possiamo riscrivere il rendimento in maniera (più?) comoda.

π Proposizione 2: Rendimento ciclo di Brayton

Dato un ciclo di Brayton, vale la seguente formula per il rendimento

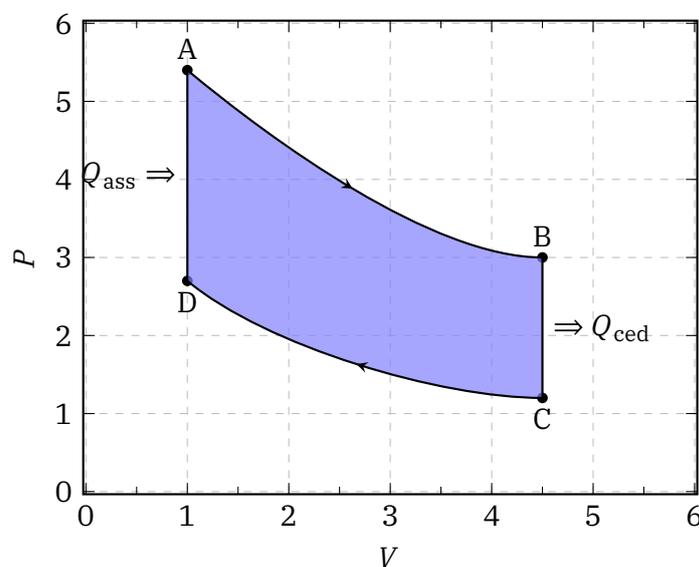
$$\eta = 1 - \beta^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} \quad (5.5)$$

Dove β è il **Rapporto di Compressibilità**

$$\beta = \frac{P_{\max}}{P_{\min}} \quad (5.6)$$

5.5 Ciclo otto

Il ciclo otto è il ciclo termodinamico con un nome esilarante e che è alla base del funzionamento dei motori a scoppio nelle auto a benzina. Esso è composto da 4 trasformazioni: la prima è una compressione adiabatica in cui viene ridotto il volume e aumentata sia la temperatura che la pressione, poi c'è la così detta "fase di accensione e combustione" dove la temperatura aumenta rapidamente e la pressione anche, ma il volume rimane costante e dunque è una trasformazione isocora. In seguito la miscela si espande rapidamente fino a raggiungere il volume di partenza. Infine c'è una trasformazione isocora che riporta il gas ai suoi valori iniziali.



In questo caso diamo anche uno sguardo al diagramma del funzionamento di un pistone di un motore a benzina (Figure 5.1). Questo per cercare di traslare il ciclo termodinamico oltre il piano PV e su dei processi reali. Vediamo chiaramente che, per quanto il ciclo del pistone abbia più fasi per via dell'immissione del carburante e dell'espulsione dei residui, siamo perfettamente in grado di individuare le compressioni, le espansioni e le due trasformazioni isocore.

Per rendere il ciclo uguale a quello della figura bisogna aggiungere una trasformazione, più precisamente una isobara che parte dalla pressione di C . Se infatti cambiamo l'ordine delle trasformazioni e aggiungiamo una linea retta ad altezza P_C che va da V_{min} a V_{max} ci accorgiamo come il tutto combacia: nella "trasformazione 0" stiamo inserendo il carburante "prima parte della Figure 5.1) aumentando il volume ma non la pressione; poi diminuiamo il volume e aumentiamo la pressione portando su il pistone e facendo lavoro; poi lasciamo il volume costante ed accendiamo la miccia, facendo alzare di molto temperatura e pressione; poi il pistone viene spinto giù, il che fa aumentare il volume e diminuire la pressione (proprio la pressione spinge sul pistone facendolo abbassare,

e infatti è proprio quest'ultima in questa fase che ci da il lavoro e il calore che fanno sia riscaldare il motore che muovere gli alberi della macchina); infine il volume diminuisce quando il pistone si alza nuovamente ed espelliamo i residui;

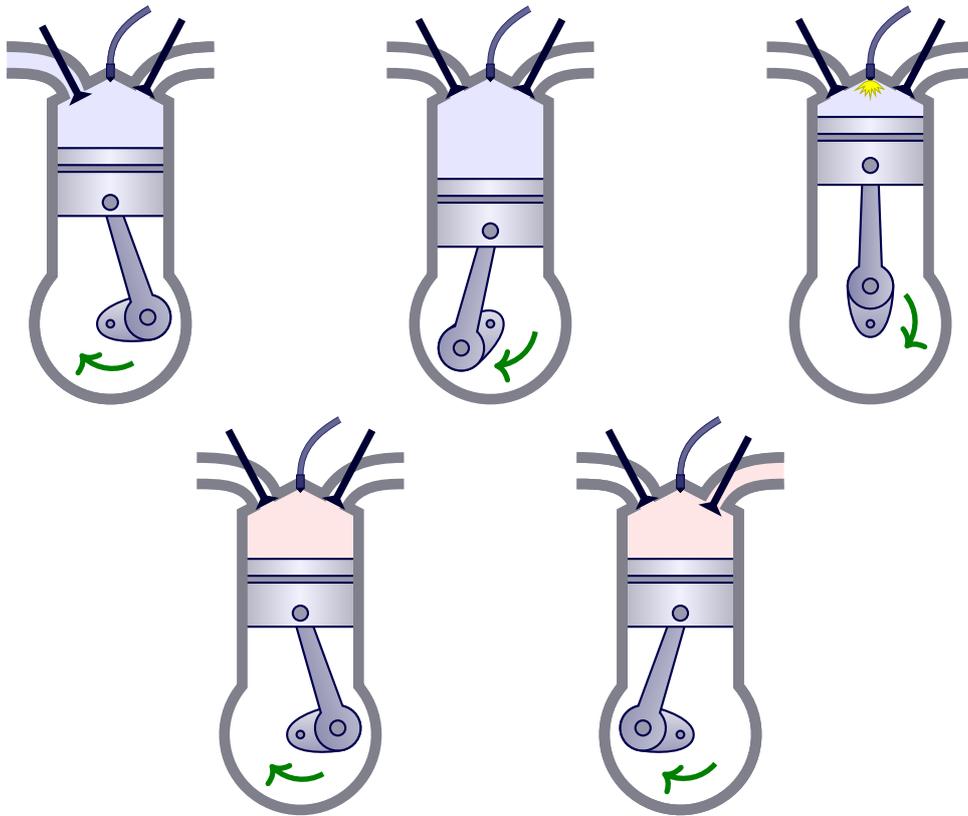


Figura 5.1: Ciclo di un motore a benzina

Come per il ciclo di Carnot, anche in questo caso ci interessa controllare quando il calore è ceduto o assorbito: Nella prima trasformazione isocora, il calore è assorbito, mentre nella seconda è ceduto e le relazioni sono:

$$Q_1 = nc_v \Delta T_{BC}$$

$$Q_2 = nc_v \Delta T_{DA}$$

Dunque quello che ci interessa adesso è ricavare il rendimento del ciclo, a partire dalla solita relazione

$$\eta = 1 - \frac{nc_v (T_A - T_D)}{nc_v (T_C - T_B)}$$

Con le dovute semplificazioni otteniamo:

$$\eta = 1 - \frac{T_A - T_D}{T_C - T_B}$$

Questa di per sè è già una forma valida, ma noi vogliamo passare alla forma con i volumi (perchè? Chiedetelo agli ingegneri che ne so io), dunque possiamo scrivere le seguenti

relazioni attraverso le 4.8-4.9:

$$T_D V_A^{\gamma-1} = T_C V_B^{\gamma-1}$$

$$T_A V_A^{\gamma-1} = T_B V_B^{\gamma-1}$$

In cui abbiamo usato il fatto che nella trasformazione $C \rightarrow D$ si ha $V_D = V_A$ e $V_C = V_B$. Confrontando poi le due equazioni e sottraendo membro a membro si ottiene:

$$(T_D - T_A) V_A^{\gamma-1} = (T_C - T_B) V_B^{\gamma-1}$$

$$\frac{T_D - T_A}{T_C - T_B} = \left(\frac{V_B}{V_A} \right)^{\gamma-1}$$

Quindi, se abbiamo seguito bene i passaggi del del ciclo di Brayton ci rendiamo conto che la situazione è del tutto analoga, e una volta introdotto il rapporto volumetrico (e non più di compressibilità) la formula sarà del tutto simile.

π Proposizione 3: Rendimento ciclo Otto

Dato un ciclo Otto, vale la seguente formula per il rendimento

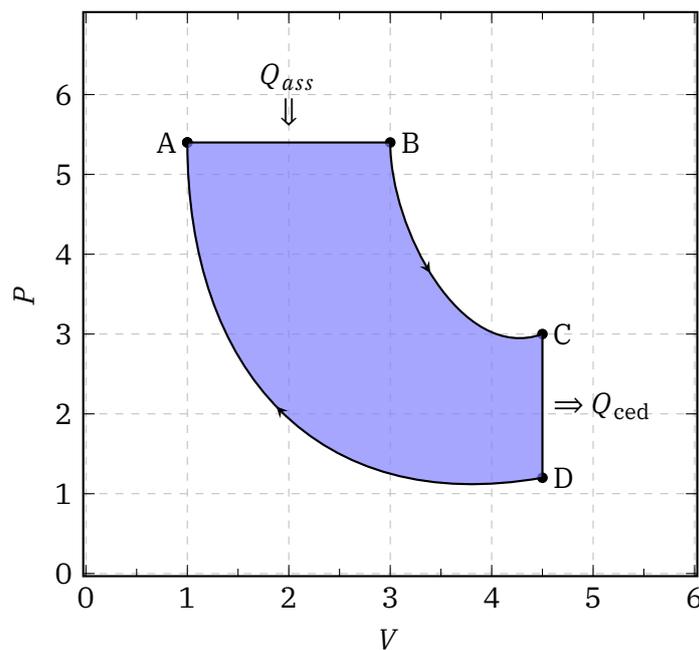
$$\eta = 1 - \rho^{-(\gamma-1)} \quad (5.7)$$

Dove è il **Rapporto Volumetrico**

$$\rho = \frac{V_{\max}}{V_{\min}} \quad (5.8)$$

5.6 Ciclo Diesel

Il ciclo Diesel è un ciclo termodinamico che caratterizza il funzionamento dei motori diesel. E' costituito da una trasformazione isobara, una adiabatca, una isocora e un'altra adiabatca. Come per il ciclo otto, per far combaciare però il ciclo con quello reale, dobbiamo aggiungere una trasformazione 0 (sempre isobara e che parte dal volume minore fino a quello maggiore) e partire dalla fase di compressione (adiabatca), per poi passa alla fase di iniezione e combustione (isobara), la fase di espansione adiabatca e infine la decompressione isocora.



Il calore viene assorbito nella trasformazione isobara

$$Q_{ass} = nc_p(T_B - T_A)$$

E ceduto nell' isocora:

$$Q_{ced} = nc_v(T_D - T_C)$$

Il rendimento quindi si trova in modo facile:

$$\eta = 1 + \frac{Q_{ced}}{Q_{ass}} = 1 + \frac{nc_v(T_D - T_C)}{nc_p(T_B - T_A)}$$

Semplifichiamo le moli, invertiamo l'ordine delle temperature e ricordiamoci che

$$\gamma = \frac{c_p}{c_v}$$

π Proposizione 4: Rendimento ciclo Diesel

Dato un ciclo Diesel, vale la seguente formula per il rendimento

$$\eta = 1 - \gamma^{-1} \cdot \frac{T_C - T_D}{T_B - T_A} \quad (5.9)$$

5.7 Entropia

Durante la formulazione del secondo principio della termodinamica, abbiamo visto come gli assiomi che lo regolano e che sono "comunicanti" tra loro definiscono quali macchine possono essere costruite e quali no, e quindi quali processi possono essere fatti e quali no. A tal proposito, nel 1865 Clausius introduce il concetto di **Entropia** per spiegare, in modo astratto, il concetto in termini energetici di processi possibili e impossibili. Così si parte da un processo reversibile che scambia una quantità infinitesimale di calore δQ alla temperatura T , allora la variazione infinitesimale di entropia è

$$dS = \frac{\delta Q}{T}$$

Da qui la variazione di entropia è ovvia, siccome basta integrare da uno stato iniziale a uno finale.

Definizione 28: Entropia

La variazione di **Entropia** di un sistema in una trasformazione reversibile vale

$$\Delta S = \int_i^f \frac{\delta Q}{T} \quad (5.10)$$

Proposizione 5: Entropia di trasformazioni irreversibili

Nel caso di trasformazioni irreversibili, vale la disuguaglianza di Clausius

$$\Delta S > \int_i^f \frac{\delta Q}{T} \quad (5.11)$$

Chiaramente, il calcolo della variazione di entropia dipende dal tipo di processo interessato. E' un calcolo che possiamo fare per scambi di calore tra due corpi, per cicli e trasformazioni dei gas perfetti...

Per esempio, nel ciclo di Carnot si ha un rendimento che è uguale a

$$\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

Come visto nell'Equazione 5.4. Questo rapporto però non è altro che il rapporto tra i calori (assorbito e ceduto), quindi possiamo anche scrivere

$$\chi + \frac{Q_{ced}}{Q_{ass}} = \chi - T_2 - T_1$$

$$\frac{Q_{ced}}{T_1} = -\frac{Q_{ass}}{T_2}$$

$$\frac{Q_{ced}}{T_1} + \frac{Q_{ass}}{T_2} = 0$$

Se il ciclo scambiasse calore con n sorgenti avremmo la generica

$$\sum_{i=0}^n \frac{Q_i}{T_i} = 0$$

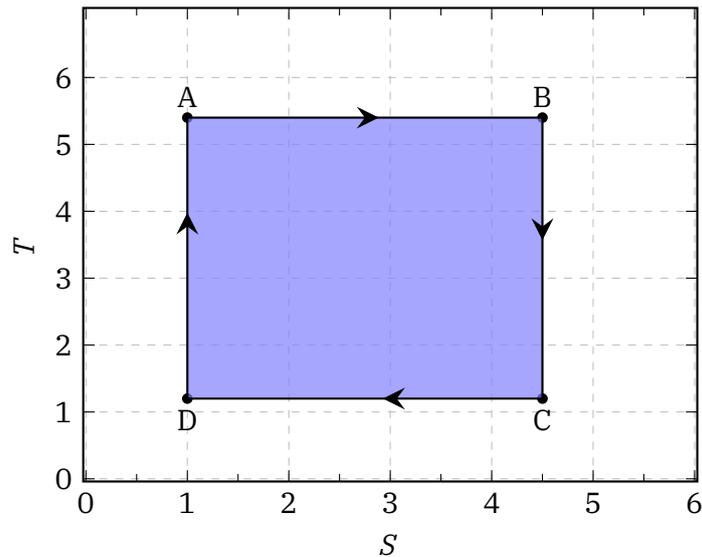
Che ovviamente portato al limite ci dà l'integrale, che è uguale a 0

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \sum_{i=0}^n \frac{Q_i}{T_i} = \int_i^f \frac{\delta Q}{T} = 0$$

Allo stesso modo, possiamo calcolare le variazioni di entropia per tutti i tipi di trasformazioni o di cicli. La cosa interessante non è tanto calcolare la variazione in sé perché ce lo chiede l'esercizio, quanto valutare il ΔS per renderci conto, oltre che dal punto di vista logico e qualitativo, quali sono le trasformazioni dette "irreversibili".

5.7.1 Piano TS

Prima di vedere nel dettaglio le trasformazioni, introduciamo un piano per la visualizzazione delle trasformazioni che si contrappone a quello di Claypeiron. Il piano TS rappresenta le trasformazioni e soprattutto il nesso tra temperatura ed Entropia, siccome come si evince dalla definizione stessa, queste sono molto collegate. In breve vedremo come e perchè si comportano le trasformazioni su questo piano, ma per ora vediamo a puro scopo goliardico un ciclo di Carnot sul suddetto piano.



5.7.2 Trasformazioni Irreversibili

Nel **Capitolo 4** abbiamo visto la valutazione quantitativa di alcune proprietà delle trasformazioni, come calore scambiato, lavoro... usiamo quelle informazioni per ricavarci adesso la variazione di entropia di ciascuna trasformazione.

Adiabatica reversibile

Abbiamo citato questa trasformazione come reversibile direttamente nel titolo del paragrafo del capitolo precedente, andando un po' a spoilerare. In modo molto facile, siccome $Q = 0$ per definizione, allora l'integrale è

$$\Delta S = \int_i^f \frac{\delta Q}{T} = 0$$

Quindi la variazione di entropia è nulla. Questo non interferisce con la definizione data sopra, siccome la disuguaglianza di Clausius vale per trasformazioni irreversibili, e questa non lo è per definizione.

π **Proposizione 6:** Entropia di un'adiabatica

La variazione di entropia di una trasformazione adiabatica reversibile è nulla.

$$\Delta S = 0 \quad (5.12)$$

Isoterma

La trasformazione isoterma ha una temperatura costante e un calore che è uguale al lavoro, siccome come visto sempre nel **Capitolo 4** la variazione di energia interna (funzione di stato che dipende solo da stato iniziale e finale della temperatura) è nullo. Questo vuol dire che

$$\frac{\delta Q}{T} = \frac{\delta L}{T} = \frac{nRT}{TV} dV = nR \ln \left(\frac{V_B}{V_A} \right)$$

Quindi la trasformazione è reversibile.

π **Proposizione 7:** entropia di una isoterma

La variazione di entropia di una trasformazione isoterma vale

$$\Delta S = nR \ln \left(\frac{V_B}{V_A} \right) \quad (5.13)$$

Isobara

Anche nel caso dell'Isobara la temperatura non è costante, ma in questo caso il calcolo è molto semplice. Conosciamo il calore, e quest'ultimo dipende dalla temperatura, quindi portandolo a differenziale

$$Q = nc_p \Delta T$$

$$\delta Q = nc_p dT$$

E quindi l'integrale

$$\int_i^f \frac{\delta Q}{T} = \int_i^f \frac{nc_p}{T} dT = nc_p \ln \left(\frac{T_B}{T_A} \right)$$

π **Proposizione 8:** entropia di una Isobara

La variazione di entropia di una trasformazione isobara vale

$$\Delta S = nc_p \ln \left(\frac{T_B}{T_A} \right) \quad (5.14)$$

Isocora

Una volta fatta l'isobara l'isocora appare quasi banale. Anche in questo caso infatti il lavoro ha una formulazione del tutto simile al caso precedente

$$Q = nc_v \Delta T$$

E quindi non conviene neanche sprecarsi a fare il calcolo e investire il nostro tempo andando al mare.

π **Proposizione 9:** entropia di una Isocora

La variazione di entropia di una trasformazione isocora vale

$$\Delta S = nc_v \ln \left(\frac{T_B}{T_A} \right) \quad (5.15)$$

Nel momento in cui abbiamo quindi una trasformazione di un qualsiasi tipo, ma irreversibile, ciò che dobbiamo fare è confrontare il risultato della variazione di entropia con quello teorico, visto in queste pagine. La disuguaglianza di Clausius deve valere sempre.

Espansione Libera

A differenza dell'adiabatica reversibile, sappiamo che l'espansione libera (in cui si ha sempre $Q = 0$) è una trasformazione irreversibile. Questo è abbastanza intuitivo, se pensiamo al fatto che un gas che si espande in modo spontaneo da un recipiente poco contenente a uno di maggiore capacità, difficilmente ritornerà nello stato iniziale con il volume minore. Numericamente non possiamo operare l'integrale come fatto prima, ovvero

$$\Delta S = \int_i^f \frac{\delta Q}{T} = 0$$

Con la consapevolezza che $Q = 0$. Questo perchè dobbiamo rifarci alla disuguaglianza di Clausius. Nel senso che questa sarebbe la formulazione valida nel caso di una trasformazione reversibile (siccome il punto di partenza, la definizione del differenziale di entropia si basa sul fatto che siamo in presenza di una reversibile), mentre in questo caso dobbiamo considerare per il calcolo un'altra trasformazione, ma reversibile, con stesso stato iniziale o finale. Una possibilità è l'isoterma, che abbiamo già visto essere

$$\Delta S = nR \ln \left(\frac{V_B}{V_A} \right) > 0$$

Ovviamente la disuguaglianza vale nel caso in cui $V_B > V_A$ così che il logaritmo sia positivo. Però siamo in un'espansione, e quindi pefforza.

5.7.3 Interpretazione statistica dell'Entropia

Abbiamo introdotto l'entropia così, un po' a casaccio. E' vero che a noi interessa più come strumento per la determinazione della reversibilità o meno di una trasformazione su una base che non si rifaccia alla fattibilità di una macchina termodinamica, pero' è anche vero che vorremmo capirci un po' di più. Una cosa che si sente spesso dire è che l'entropia sia una "misura del disordine" di un sistema. Ci sono professori che trancerebbero le gambe agli studenti dopo aver sentito una cosa del genere, altri che li loderebbero...

Un'altra formulazione dell'entropia, che può farci capire un po' meglio la natura "disordinata" o meno di un processo è la seguente

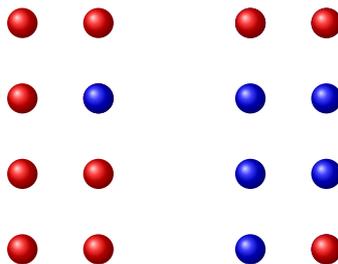
Definizione 29

L'entropia è definita (tra le altre cose) come

$$S = k \ln \Gamma \quad (5.16)$$

In cui k è la costante di Boltzmann e Γ è la misura di tutte le possibilità dei microstati del sistema.

Questo vuol dire che l'entropia può essere vista come una misura di quanto sia possibile o meno una configurazione microscopica, e non macroscopica. Prendiamo come esempio due sbarre di metallo, che a scopo dimostrativo avranno 8 atomi l'uno. Ognuno di questi otto atomi ha un determinato numero di pacchetti energetici, e gli elettroni possono muoversi liberamente nel lattice formato dai legami.



L'energia delle sbarre non cambia anche se gli atomi si muovono liberamente nel reticolo. Se avviciniamo le due sbarre allora anche gli elettroni della seconda sbarra si muoveranno nel lattice "complessivo", che in questo caso è un 4x4. Nel disegno inoltre vediamo come la sbarra di sinistra ha 7 pacchetti energetici (più calda) mentre quella a destra ne ha 3 (più fredda). Teoricamente il movimento degli elettroni è randomico, e se fermiamo a un determinato istante, potremmo anche vedere 9 pacchetti energetici a sinistra e 1 a

destra, "violando" il processo di passaggio del calore da caldo a freddo, siccome avremmo riscaldato ulteriormente la sbarra calda.

Riscaldare un oggetto già caldo infatti non è propriamente impossibile ma improbabile. Calcoliamo le configurazioni possibili in cui si hanno 8 pacchetti energetici a sinistra e 1 a destra. Prima i modi in cui possiamo distribuire 8 pacchetti a destra, che sono

$$\binom{9+8-1}{8-1} = \binom{16}{7} = \frac{16!}{7! \cdot (16-7)!} = 11440$$

Mentre a destra possiamo disporre il pacchetto energetico in 8 modi possibili, ovvero negli 8 diversi atomi, anche visto che

$$\binom{8}{7} = 1$$

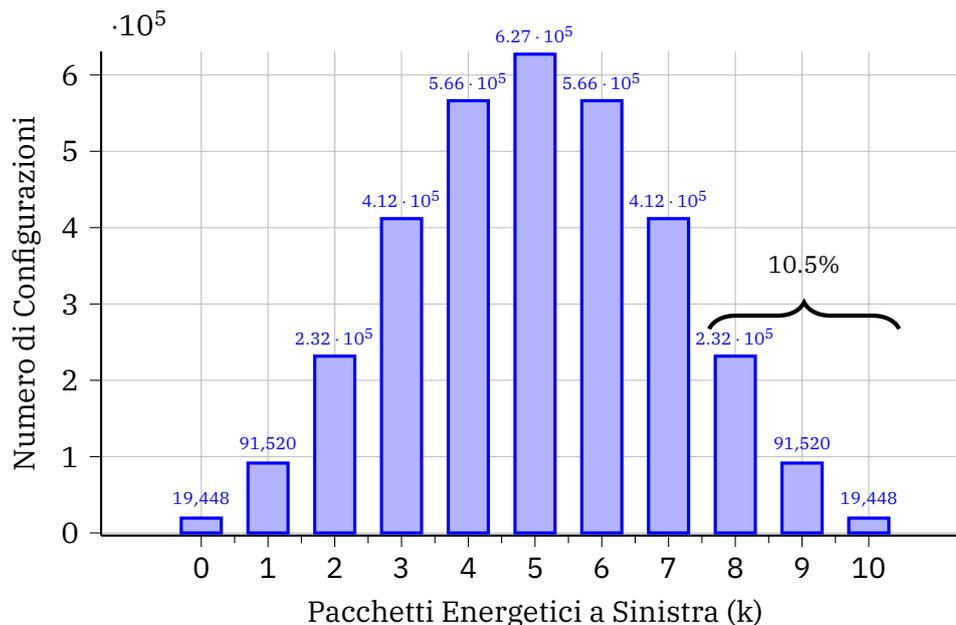
Quindi moltiplicando insieme le combinazioni otteniamo

$$\text{Totale configurazioni} = 91520$$

E' un numero molto alto in effetti, e sono tante le volte che potremmo vedere una cosa del genere succedere se visto da questo punto di vista. Se però calcoliamo le configurazioni totali per avere 5 pacchetti da un lato e 5 dall'altro (equilibrio termico) vediamo come queste siano molto più alte, ben

$$627264$$

Non c'è paragone. Graficando tutti i possibili outcome vediamo come l'equilibrio termico sovrasta nettamente, seppur rimane un 10% di probabilità di vedere la sbarra di sinistra con almeno 8 pacchetti energetici, ovvero più calda di come l'avevamo messa all'inizio.



Eppure 10% sembra tantissimo. Se aumentiamo a 80 il numero di atomi nella griglia e a 70 e 30 il numero di pacchetti energetici, la probabilità diventa dello 0.05%. Consideriamo che in una sbarra di metallo da 20 cm di lunghezza e sezione trasversale di 1 cm^2 si hanno atomi dell'ordine di 10^{24} e quasi altrettanti pacchetti energetici, facendo scendere la probabilità a numeri infinitesimi. Bisogna poi considerare tutta un'altra serie di cose che non faremo, ma già questo basta per farci rendere conto della natura statistica dell'entropia e cosa essa può voler dire in modo più intrinseco.

Consigliamo la visione di [questo video](#) da cui abbiamo preso l'esempio, e che spiega veramente bene tutto quello di cui abbiamo parlato.

Simulazioni

Infine, a scopo del tutto goliardico, prendiamo il file che abbiamo scritto per il corso di Fisica Computazionale, e lo modifichiamo per simulare il comportamento appena descritto per diverse grandezze delle sbarre, e diversi pacchetti energetici presenti in ciascuna sbarra. Creiamo quindi un file `Metal_Bar.h`, poi un file `Metal_Bar.c`, e infine un file Python dove fare i grafici (si poteva fare direttamente con gnuplot esternamente o internamente al file C stesso, ma siamo pigri). Sempre perchè siamo pigri, e perchè altrimenti il documento non viene caricato da Overleaf, vi lasciamo i suddetti file in [questo Drive](#).

Dopo aver scritto i nostri file in C, passiamo al file compilato diversi valori di L e del numero di pacchetti energetici (come 8, 7 e 3 o 80, 70 e 30) e vediamo i vari risultati ottenuti per 100000 simulazioni (dopo che il computer ha preso il volo e ha raggiunto Timbuktù, dove ha preso direttamente due sbarre di metallo e ce le ha sbattute in testa per farci arrivare al risultato desiderato) e 1000 step:

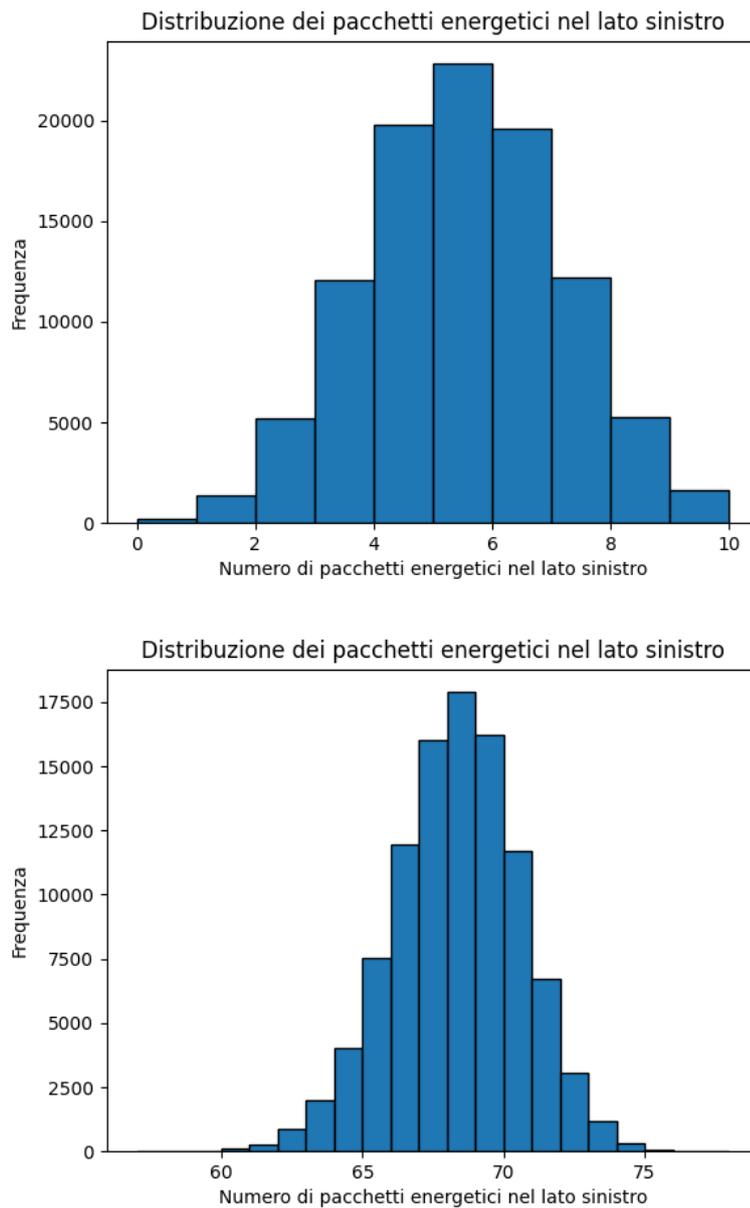


Figura 5.2: Risultati della simulazione per valori di 8,7,3 e 80,70,30 (lato della sbarra e pacchetti)

Un'altra cosa curiosa è poi giocare con i parametri della simulazione. Il numero di simulazioni stesse serve a dare un risultato più credibile, mentre se diminuiamo il numero di steps, anche se aumentiamo gli altri parametri, notiamo uno spostamento dell'istogramma a destra.

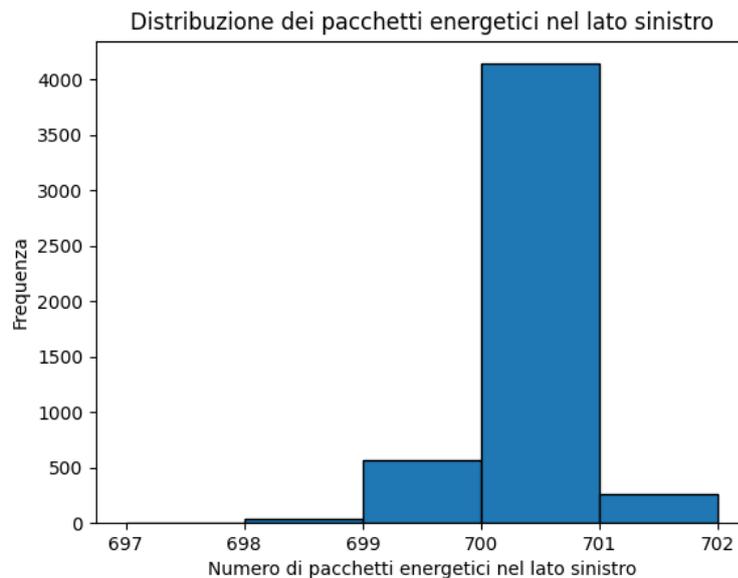


Figura 5.3: Simulazione con parametri 800, 700, 300 e 500 steps

Nella [Figure 5.3](#) abbiamo aumentato considerevolmente le dimensioni della sbarra e il numero di pacchetti energetici, ma è tutto spostato verso destra. Questo perchè ci sono "solo" 500 step, e gli elettroni non hanno avuto il tempo di fluire verso il centro, siccome in questo modello bidimensionale se ci sono già un numero limite di pacchetti, questi non si sovrappongono sullo stesso atomo (non possiamo avere 50 pacchetti su un solo punto). E' come se avviciniamo due sbarre di metallo ma solo per 30 secondi. Quella a destra si è scaldata, sì, ma solo nella punta, e se consideriamo la temperatura media di entrambi gli oggetti, non è cambiato poi così tanto. Qui è lo stesso, e quindi la sbarra calda resta tendenzialmente più calda.

6

Gas Reali



Sommario

6.1

Introduzione, 79

6.2

Equazione di stato dei gas reali, 82

6.1 Introduzione

Trattiamo brevemente i gas reali. Reali non significa che fin ora abbiamo usato gas fittizi, ma che erano abbastanza idealizzati, o che comunque tutte le leggi, le simmetrie e le bellissime relazioni che ci siamo ricavati, nel mondo reale non funzionano quasi mai.

Definizione 30: Gas Reale

Un gas si dice **Reale** quando non rispetta la relazione fondamentale dei gas perfetti, ovvero la nota

$$PV = nRT$$

Quello che abbiamo fatto fin ora con i gas perfetti è stato considerare che le interazioni molecolari tra le particelle che lo compongono fossero praticamente nulle, considerando quest' ultime come puntiformi. Se invece andassimo ad analizzare il rapporto di comprimibilità di alcuni gas ci renderemo conto che, se la legge di Boyle mostrata in **Equazione 3.3** valesse rigorosamente anche per un gas reale, il rapporto di comprimibilità di quest ultimo sarebbe rigorosamente 1.

Definizione 31: Rapporto di comprimibilità

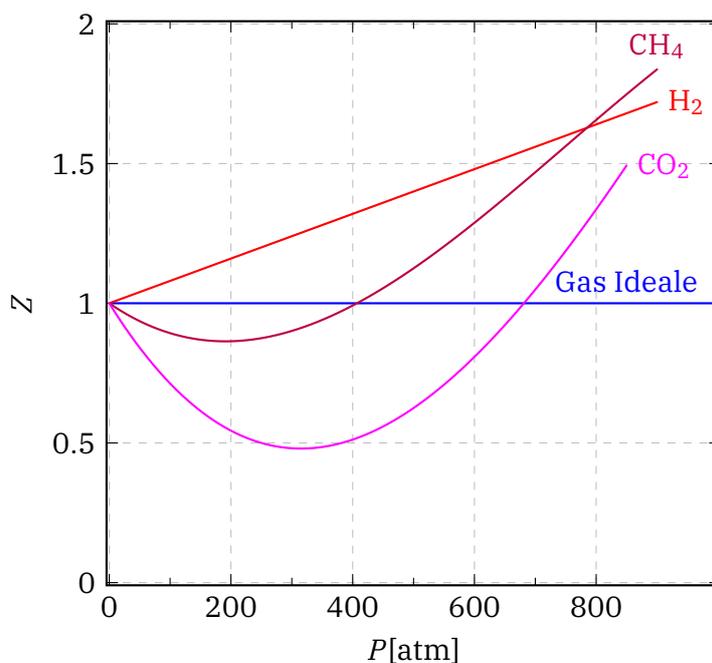
Dato un gas qualsiasi, si definisce **Rapporto di comprimibilità / fattore di comprimibilità** il valore

$$Z = \frac{P\tilde{V}}{RT} \quad (6.1)$$

Dove \tilde{V} è il volume molare, ovvero

$$\tilde{V} = \frac{V}{n} \quad (6.2)$$

Adesso è chiaro perchè questo fattore dovrebbe essere sempre 1, poichè per quanto visto fin ora nei gas perfetti vale sempre la relazione fondamentale e si ha sempre $Z = 1$ indipendentemente dalle altre variabili. Sperimentalmente si notano cose abbastanza diverse:



Aumentando la pressione il rapporto di comprimibilità raggiunge un minimo e poi continua ad aumentare superando il valore di 1. Sperimentalmente si nota che la posizione del minimo dipende dal tipo di gas. Aumentando la temperatura, invece, i minimi diventano sempre meno marcati fino a quando la pendenza della retta non diventa maggiore di 1 e quindi significa che il rapporto di comprimibilità è sempre maggiore di 1.

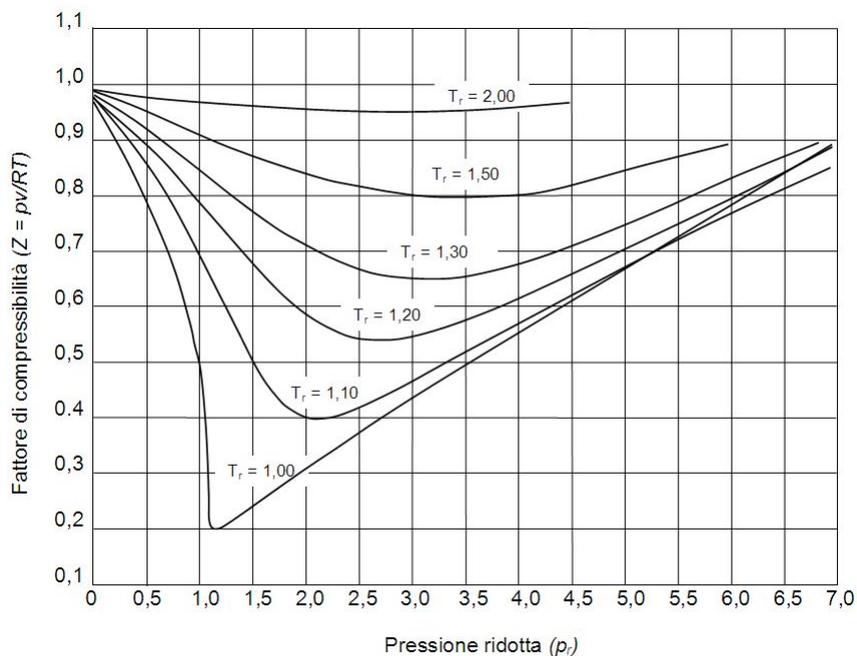


Figura 6.1: Caption

Per descrivere l'interazione intermolecolare, si utilizza il potenziale di Lennard-Jones, infatti due molecole interagiscono con una forza che può essere considerata centrale e

conservativa. L'energia potenziale che una molecola acquista dipende dalla distanza r di separazione tra i centri delle molecole. La relazione che lega queste due quantità è proprio il così detto potenziale di Lennard-Jones.

 **Definizione 32:** Potenziale di Lennard-Jones

Possiamo descrivere l'energia interna di un gas reale considerando l'interazione tra molecole, tramite il **Potenziale di Lennard-Jones**:

$$U(r) = \left[\left(\frac{r_0}{r} \right)^{12} - 2 \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 \right] \quad (6.3)$$

Il minimo della funzione corrisponde ad una distanza r_0 per cui la forza è nulla. Per $r > r_0$ si ha una forza attrattiva. Per $r < r_0$ invece si ha una forza fortemente repulsiva corrispondente al tratto più verticale della $U(r)$.

6.2 Equazione di stato dei gas reali

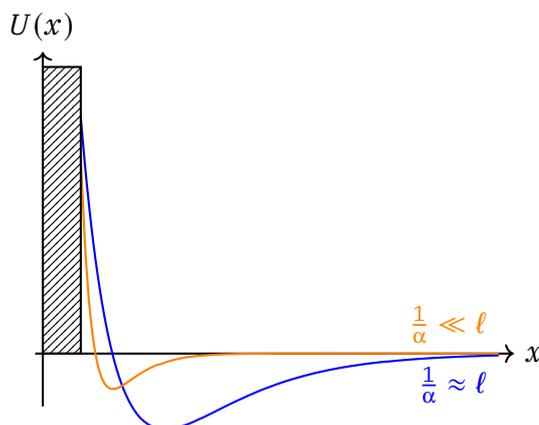
Un modo per descrivere il comportamento dei gas reali ci è stato fornito da Waals (molte grazie). Immaginiamo infatti di avere una mole di gas che comprimiamo il più possibile contro un muro, possiamo assumere che il volume di questo insieme di molecole sia uguale a b . Questa quantità prende il nome di covolume del gas e ci permette di riscrivere l'equazione di stato dei gas ideali come:

$$P(V - nb) = nRT$$

Fin qui nulla di nuovo, stiamo solo considerando un ΔV . Inoltre è possibile determinare sperimentalmente che all'interno del gas esistono delle forze attrattive tra le molecole e che questa è mediamente la stessa in tutte le direzioni, e quindi il suo effetto è trascurabile in tutte le direzioni. Ma sulle pareti del recipiente non è così poiché la compensazione è trascurabile. Quindi per le molecole che sono in prossimità della parete si ha una forza netta verso l'interno (ovvero verso l'opposto della parete) che diminuisce la pressione che avrebbe il gas in approssimazione di gas perfetto. Dunque il termine correttivo per la pressione è pari al quadrato della densità del gas

$$P = a \frac{n^2}{V^2}$$

A causa dell'effetto appena descritto si ha che la pressione del gas in vicinanza delle pareti è minore di quella presente in tutto il resto del volume del gas.



In questo esempio stiamo considerando il potenziale perché esso non indica la pressione in sé ma "l'andamento" del gas. L'equazione di Van Der Waals diventa qualcosa quindi di molto simile a quella dei gas ideali, ma con dei termini correttivi.

Definizione 33: Equazione di Van der Waals

Dato un gas reale qualsiasi, vale la relazione

$$\left(P + a \frac{n^2}{V^2}\right)(V - nb) = nRT \quad (6.4)$$

Dove a e b sono due parametri caratteristici del gas che vanno determinati sperimentalmente.

Si nota che se il gas è molto rarefatto i termini correttivi si annullano e il comportamento del gas si approssima a quello di un gas ideale.

7

Teoria cinetica dei Gas



Sommario

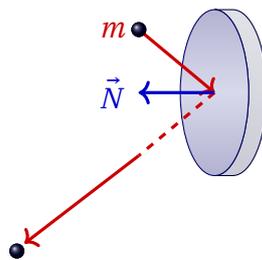
- 7.1 Introduzione, 85
- 7.2 Energia cinetica, 88
- 7.3 Distribuzione della velocità, 89
- 7.4 Distribuzione dell' energia, 93
- 7.5 Flusso attraverso una superficie, 94
- 7.6 Cammino libero medio, 96

7.1 Introduzione

La teoria cinetica dei gas riguarda il comportamento microscopico del gas in relazione alle caratteristiche termodinamiche macroscopiche e si fonda su 5 ipotesi:

- Tutte le molecole che compongono il gas sono identiche;
- Il moto delle molecole è continuo e disordinato;
- Gli urti tra le molecole e quelli tra le molecole e il contenitore sono da considerare elastici;
- Non si considerano altre forze oltre quelle che si generano dagli urti;
- Le dimensioni delle molecole sono molto più piccole degli spazi intermolecolari

Quindi, con un bel po' di approssimazioni, possiamo vedere di che si tratta. Consideriamo innanzitutto una molecola di massa m che urta contro una parete, che può esercitare solo la forza normale poichè priva di attrito



Dunque ricordandoci il calcolo del momento di inerzia

$$\vec{I} = \int_{t_i}^{t_f} \vec{F} dt = \Delta \vec{p} = \vec{p}_f - \vec{p}_i$$

$$mv'_y = mv_y$$

$$mv'_x = -mv_x$$

Se non vi ricordate bene di cosa stiamo parlando, o non avete ancora tanta dimestichezza con Meccanica, non vi preoccupate, anche uno dei due autori durante la revisione ha fatto una faccia strano ed è andato avanti perchè non si ricordava niente (ma non vi diremo chi).

Quindi, dato che N è normale alla parete anche I sarà normale, perciò solo la componente normale di p può variare. Inoltre per le ipotesi precedenti, sappiamo che l'urto è elastico, dunque si conserva l'energia:

$$\frac{1}{2}mv'^2 = \frac{1}{2}mv^2$$

Dunque come conseguenza avremo che:

$$\begin{cases} \Delta p_x = -mv_x - mv_x = -2mv_x \\ \Delta p_y = 0 \\ \Delta p_z = 0 \end{cases} \quad (7.1)$$

Ad una variazione di quantità di moto corrisponde un impulso della forza che l' ha provocata:

$$I_x = f_x^m \Delta t = \Delta P_x = -2mv_x$$

Per valutare l' intervallo di tempo che intercorre tra un urto di una molecola con la parete ed il successivo, possiamo fare un' assunzione, ovvero immaginare che ΔT sia il tempo che la molecola impiega per colpire la parete e tornare indietro:

$$\Delta T = \frac{2L}{v_x}$$

Quindi si ottiene che:

$$f_x = \frac{\Delta P_x}{\Delta T} = -\frac{2mv_x}{2L/v_x} = -\frac{mv_x^2}{L}$$

Per il principio di azione e reazione la forza che la molecola esercita sulla parete vale:

$$f_x = -f_x^m = \frac{mv_x^2}{L}$$

La forza totale esercitata sul gas dalla parete è data dalla somma dei contributi di tutte le molecole

$$F_x = \sum_{i=1}^N f_x^i$$

Introduciamo allora il valor medio del quadrato della componente x della velocità (siccome hanno tutte velocità diverse e non siamo onniscenti), definito come:

$$\overline{v_x^2} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N v_{x_i}^2$$

In questo modo si ha:

$$F_x = \frac{m}{L} N \overline{v_x^2}$$

La pressione esercitata dal gas sulla parete vale:

$$P = \frac{F_x}{S} = \frac{F_x}{L^2} = \frac{1}{L^2} \frac{m}{L} N \overline{v_x^2} = \frac{m}{L^3 N} \overline{v_x^2}$$

Quindi siamo arrivati, tramite un'analisi meccanica e soprattutto microscopica, a quella che fin ora abbiamo chiamato semplicemente P . Possiamo completare ulteriormente la formula ricordandoci che il numero totale di molecole N del gas è pari a: $N = nN_a$ dove n

è il numero di moli del gas e N_a il numero di avogadro, allora otteniamo che

$$P = \frac{m}{L^3} N_a \overline{v_x^2}$$

Ricordandoci infine che m è la massa di una molecola (unica cosa che uno dei due autori ha capito fin ora), si ha che $m \cdot N_a$ è uguale alla massa M di una mole di gas. Inoltre L^3 è il volume del gas stesso, quindi possiamo finalmente dare la definizione formale:

π Proposizione 10

Dato un gas ideale qualsiasi, la pressione che questo esercita su di un muro (semplicemente un oggetto ipotetico senza conformazioni particolari) equivale a

$$P = \frac{nM\overline{v_x^2}}{V} \quad (7.2)$$

Dunque possiamo definire per l'isotropia del gas la velocità quadratica media v_{qm} come

$$\overline{v^2} = v_{qm}^2 \rightarrow v_{qm} = \sqrt{\overline{v^2}}$$

E fin qui... quindi la pressione è uguale a:

$$P = \frac{nMv_{qm}^2}{3V} \rightarrow PV = \frac{nMv_{qm}^2}{3}$$

E allora ricordandoci che per un gas perfetto vale $PV = nRT$ si ottiene una formulazione della velocità quadratica media che dipende dalle altre variabili (in modo da poterla quantomeno calcolare o misurare):

π Proposizione 11

Per un gas ideale qualsiasi, vale la formula della velocità quadratica media:

$$v_{qm} = \sqrt{\frac{3RT}{M}} \quad (7.3)$$

Una volta fatte queste premesse, quindi considerato il valore della pressione e della velocità quadratica media, siamo in grado di andare avanti e valutare tutti gli aspetti che ci interessano sulla cinetica dei gas.

7.2 Energia cinetica

L'energia cinetica media di una molecola si ricava, così come l'energia quadratica media, dalla media delle energie cinetiche di ogni molecola

$$K = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N K_i = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m v_i^2 = \frac{1}{2N} m \sum_{i=1}^N v_i^2$$

$$\bar{K} = \frac{1}{2} m \overline{v^2} = \frac{1}{2} m v_{qm}^2$$

Utilizzando l'Equazione 7.3 otteniamo che:

$$\bar{K} = \frac{1}{2} m \frac{3RT}{M}$$

Dunque poichè $M/m = N_a$ abbiamo una formula molto più elegante:

π Proposizione 12

Per un gas ideale, la sua energia cinetica media vale

$$\bar{K} = \frac{3}{2} kT \quad (7.4)$$

Dove k ed è la **costante di Boltzmann**:

$$k = \frac{R}{N_a} \quad (7.5)$$

Da ciò si evince che la temperatura è una misura dell'energia cinetica media delle molecole. Non è infatti una novità che la velocità delle molecole sia associata all'energia cinetica, e questo si ricollega a quanto visto all'inizio sullo zero assoluto.

7.3 Distribuzione della velocità

Abbiamo trovato una relazione che lega la velocità quadratica media delle molecole di un gas con la sua temperatura, ora ci chiediamo "Ma esiste una funzione di distribuzione delle velocità?". Questa domanda non è proprio stupida, se consideriamo le cose che "vorremmo" sapere nella misura delle proprietà di un gas ideale. L'energia cinetica è tra queste, sicuro, e l'abbiamo staccata dal calcolo della velocità media in sé, poco intuitivo ed efficiente, ma resta il dubbio se possiamo comunque prevedere la velocità media delle particelle, quanto questa cambia in base a massa, temperatura... La risposta alla domanda iniziale è ovviamente sì, la funzione è un po' aspra ma comunque *intuitiva*:

$$\begin{cases} f(v_x) dv_x \\ f(v_y) dv_y \\ f(v_z) dv_z \end{cases}$$

Dunque, la frazione di particelle con modulo della velocità compreso tra v e $v + dv$ è il prodotto delle funzioni di distribuzione delle velocità lungo ciascun asse:

$$f(v) d^3v = \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} \exp\left[-\frac{m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}{2k_B T}\right] dv_x dv_y dv_z \quad (7.6)$$

Passando in coordinate sferiche si ha che

$$dv_x dv_y dv_z = v^3 \sin(\theta) dv d\phi d\theta$$

Dunque l'equazione precedente diventa

$$f(v) dv = \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} \exp\left[-\frac{mv^2}{2k_B T}\right] v^2 \sin \theta dv d\phi d\theta$$

Integriamo sugli angoli (anche qui, se non vi ricordate bene analisi 2 non importa, andate sulla fiducia o fate un ripasso):

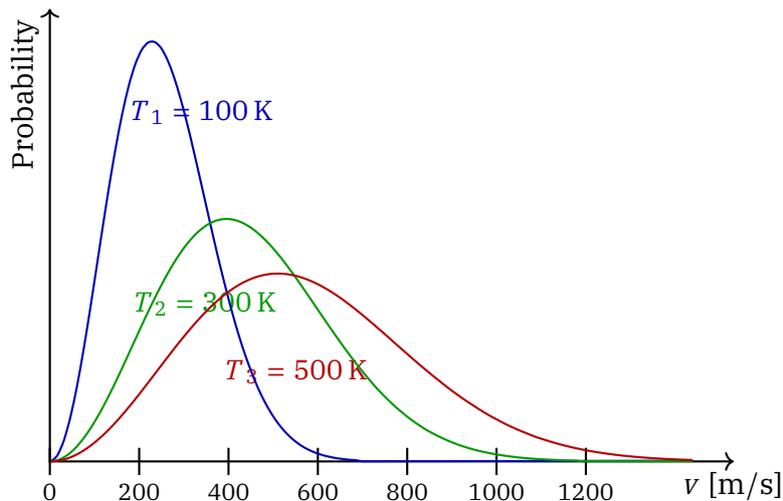
$$\begin{aligned} f(v) dv &= \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} \exp\left[-\frac{mv^2}{2k_B T}\right] v^2 dv \int_0^\pi \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\phi \\ f(v) &= \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} 4\pi e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}} v^2 \end{aligned}$$

π Proposizione 13: Funzione di distribuzione della velocità

Dato un gas ideale, la funzione di distribuzione della velocità delle particelle è espressa da

$$f(v) = \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} 4\pi e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}} v^2 \quad (7.7)$$

Adesso valutiamo, per esempio, la dipendenza della distribuzione dalla temperatura



Questo, oltre che un'ulteriore verifica di come temperatura, velocità ed energia cinetica siano così tanto collegate, è anche un modo interessante per farci capire quanto, per esempio, la temperatura aumenti anche la σ della pseudo-Gaussiana e la misura della stessa sarà più eterogenea.

7.3.1 Velocità più probabile e velocità quadratica media

Adesso possiamo ricavare la velocità più probabile con quanto imparato a Laboratorio di Meccanica, quindi derivando l'Equazione 7.7 e ponendo la derivata uguale a 0. Inoltre operiamo una sostituzione per semplificare i passaggi

$$A = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2}$$

$$\frac{df(v)}{dv} = A \left[\left(-\frac{m}{2k_B T} \right) 2v^3 + 2v \right] e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}} = 0$$

In cui l'esponenziale sarà sempre diverso da 0, anche A siccome non dipende dalla velocità, e allora

$$\begin{aligned} \left(-\frac{m}{2k_B T} \right) 2v^3 + 2v &= 0 \\ \frac{m}{2k_B T} v^2 &= 1 \\ v^2 &= \frac{2k_B T}{m} \end{aligned}$$

E abbiamo trovato la velocità più probabile.

π Proposizione 14

Dato un gas ideale, la cui velocità delle particelle è governata dalla distribuzione $f(v)$, la velocità più probabile è

$$v_p = \sqrt{\frac{2k_B T}{m}} \quad (7.8)$$

La velocità media invece (che ricordiamo essere diversa da quella più probabile) può essere ottenuta valutando:

$$\langle v \rangle = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} v f(v) dv}{\int_{-\infty}^{+\infty} f(v) dv} = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \int_{-\infty}^{+\infty} v^2 e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}} v dv$$

Dove si è fatto uso della proprietà dell'integrale normalizzato, che su tutto lo spazio della funzione di distribuzione fa 1 (al denominatore, una volta portate fuori le costanti). L'integrale precedente diventa:

$$A \int_0^{+\infty} v^2 e^{-\beta v^2} \frac{dv^2}{2} = \frac{A}{2\beta^2} \int_0^{+\infty} \omega e^{-\omega} d\omega$$

Allora integrando per parti con $e^{-\omega}d\omega$ come fattore differenziale si ha che:

$$\frac{A}{2\beta^2} \left[(\omega e^{-\omega}) \Big|_0^{+\infty} + e^{-\omega} \Big|_0^{+\infty} \right] = \frac{A}{2\beta}$$

In cui ovviamente $\beta = \frac{m}{2\pi k_B T}$ per comodità e $A = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2}$ come prima. Ritornando ai valori veri otteniamo, riassumendo i calcoli, che:

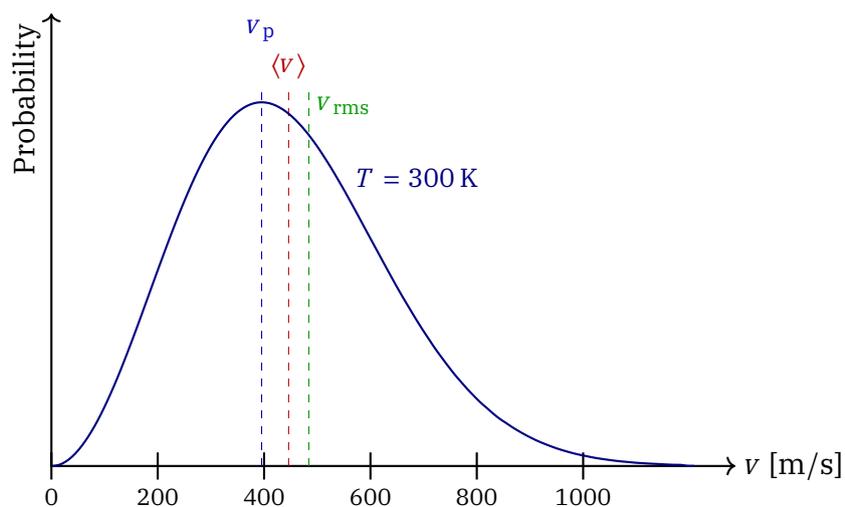
$$\begin{aligned} \langle v \rangle &= \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} v f(v) dv}{\int_{-\infty}^{+\infty} f(v) dv} \\ &= \frac{A}{2\beta} \\ &= \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}} \end{aligned}$$

π Proposizione 15: Velocità media

Dato un gas ideale, la cui velocità delle particelle è governata dalla distribuzione $f(v)$, la velocità più probabile è

$$\langle v \rangle = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}} \quad (7.9)$$

Dopo aver visto la correlazione della distribuzione dell'energia con diverse temperature, vediamo anche la correlazione con la velocità media e più probabile:



7.4 Distribuzione dell' energia

Continuiamo con il calcolo delle cose interessanti che vogliamo approssimare per una quantità di gas reali. La frazione di particelle con energia compresa tra E e $E + dE$ è uguale a quella delle particelle con velocità compresa tra v e $v + dv$, quindi il tutto è molto simile a quanto fatto prima:

$$f(E)dE = f(v)dv \rightarrow f(E) = f(v) \frac{dv}{dE}$$

Siccome sappiamo quanto vale l'energia di una singola particella

$$E = \frac{1}{2}mv^2$$

Allora di conseguenza

$$dE = mv dv$$

Mentre la velocità, sempre a partire dalla prima formula, vale

$$v = \sqrt{2E/m}$$

Quindi possiamo scrivere il differenziale in due modi:

$$\frac{dv}{dE} = \frac{1}{mv}$$

$$\frac{dv}{dE} = \sqrt{\frac{1}{2mE}}$$

La distribuzione dell' energia cinetica dunque è:

$$f(E)dE = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}} v^2 \sqrt{\frac{1}{2mE}} dE = 2e^{-\frac{E}{k_B T}} \sqrt{\frac{E}{\pi k_B T}} \frac{dE}{k_B T}$$

π **Proposizione 16:** Distribuzione dell'energia cinetica

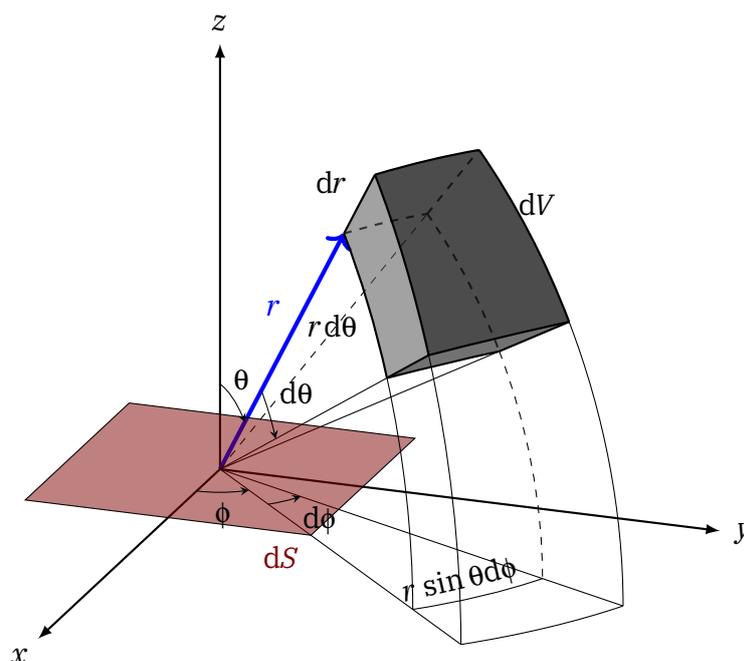
Dato un gas ideale, la distribuzione di probabilità della sua energia cinetica è

$$f(E)dE = 2e^{-\frac{E}{k_B T}} \sqrt{\frac{E}{\pi k_B T}} \frac{dE}{k_B T} \quad (7.10)$$

Non c'è molto altro da aggiungere in realtà. I ragionamenti che abbiamo fatto in precedenza valgono anche qui, quindi è inutile dilungarsi tanto sulla logica o sui calcoli.

7.5 Flusso attraverso una superficie

Ci siamo chiesti le funzioni di probabilità, i valori medi, perchè non domandarci anche il flusso attraverso una superficie. Immaginiamo quindi di calcolare il numero di molecole che incidono sulla superficie unitaria, facendo uso della distribuzione delle velocità di Maxwell. Prendiamo un elemento di superficie dS , e consideriamo un elemento di volume dV .



Il numero di molecole contenuto in dV è pari a $n dV$, dove n è il numero di molecole per unità di volume. L'elemento dV dista r dall'elemento di superficie dS ed è individuato dalle coordinate polari θ e ϕ . In coordinate polari l'elemento di volume può essere scritto come:

$$dV = r^2 d\Omega dr$$

Dove sappiamo che $d\Omega = \sin \theta d\theta d\phi$. Le molecole contenute in dV si muoveranno in tutte le direzioni dello spazio e solo quelle dirette lungo θ attraverseranno l'elemento di superficie dS . Per trovare la frazione R di queste molecole occorre trovare la frazione di angolo solido coperta dalla superficie dS :

$$R = \frac{dS \cos \theta}{4\pi r^2}$$

Delle $n dV$ molecole contenute nell'elemento dV , quelle che hanno velocità compresa tra v e $v + dv$ saranno:

$$f(v) dv = \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \exp \left(-\frac{mv^2}{2k_B T} \right) v^2 dv n r^2 \sin \theta d\theta d\phi$$

Per trovare tutte le molecole che attraversano l'elemento dS in un secondo dobbiamo integrare su tutto l'angolo solido al di sopra dell'elemento dS , quindi:

$$0 \leq \phi \leq 2\pi$$

$$0 \leq \theta \leq \frac{\pi}{2}$$

Mentre il limite massimo di integrazione su r dipende dalla velocità della molecola, infatti questa deve avere una velocità tale da raggiungere l'elemento dS entro un secondo dalla partenza quindi:

$$0 \leq r \leq v$$

$$0 \leq v \leq \infty$$

Per trovare quindi il flusso delle molecole attraverso l'elemento dS occorre integrare in ϕ , θ , r e v :

$$\begin{aligned} n_{dS} &= ndS \int_0^{+\infty} f(v)dv \int_0^v \frac{r^2}{4\pi r^2} dr \int_0^{\pi/2} \sin \theta \cos \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\phi \\ &= ndS \cdot \int_0^{+\infty} f(v)dv \cdot \frac{r}{4\pi} \Big|_0^v \cdot \frac{\sin^2(\theta)}{2} \Big|_0^{\pi/2} \cdot \phi \Big|_0^{2\pi} \\ n_{dS} &= ndS \cdot \int_0^{+\infty} f(v)dv \cdot \frac{v}{4\pi} \cdot \frac{1}{2} \cdot 2\pi = ndS \cdot \int_0^{+\infty} v f(v)dv \cdot \frac{1}{4} \end{aligned}$$

Come abbiamo però visto nella sezione precedente, l'integrale sul dominio della funzione di probabilità della velocità per la velocità stessa ha come risultato la velocità quadratica media (anche questo deriva dalle metodologie viste in statistica), quindi sostituendo con l'Equazione 7.9 si ottiene la formula del flusso.

π Proposizione 17: Flusso di un gas su una superficie unitaria

Dato un gas ideale, il suo flusso lungo la superficie unitaria è uguale a

$$\Phi_S = \frac{n}{4} \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}} \quad (7.11)$$

7.6 Cammino libero medio

Le velocità delle molecole durante il moto sono molto elevate, quello che ci interessa adesso descrivere è il cammino libero medio e la frequenza di collisioni. Il primo che verrà indicato con L è la distanza media che una molecola percorre tra due collisioni. Conoscendo il cammino libero medio L , si può ricavare la probabilità che una molecola del gas percorra una distanza r senza aver subito un urto e questa è pari a

$$p(r) = e^{-r/L}$$

Al contrario la frequenza di collisione è il numero di collisioni che una molecola subisce per unità di tempo, i due concetti sono estremamente correlati. Infatti se indichiamo con \bar{v} la velocità media delle molecole del gas, il tempo medio tra due collisioni risulta essere:

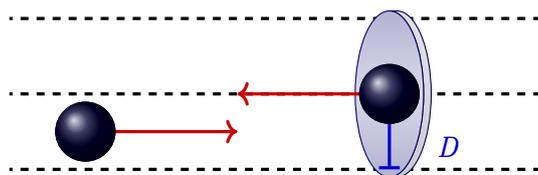
$$\tau = \frac{L}{\bar{v}}$$

Pertanto la frequenza di collisione risulta essere pari a:

$$f = \frac{1}{\tau} = \frac{\bar{v}}{L}$$

La valutazione del cammino libero medio si riduce quindi alla determinazione del numero medio di urti di una molecola in un secondo. Immaginiamo che una molecola abbia diametro D , quindi si avrà un' interazione tra due molecole quando la distanza tra i loro due centri è minore di D .

Immaginiamo inoltre che una molecola sia al centro di un disco σ di raggio D che si muove nella direzione della velocità della particella.



Avverrà un urto quando il centro di una seconda molecola si trova nel volume spazzato dal disco σ :

$$\sigma = \pi D^2 \quad (7.12)$$

In un tempo t il volume spazzato dal disco σ sarà uguale a $\sigma \cdot vt$, dove con v indichiamo la velocità relativa di una molecola rispetto alle altre, da non confondere con \bar{v} , che è la velocità media. Indichiamo allora con n il numero di molecole per unità di volume. Se il volume contiene almeno una molecola avverrà un urto. In questo caso il tempo t sarà uguale a

$$(\sigma \cdot vt) \cdot n = 1 \implies \tau = \frac{1}{n\sigma v}$$

Il cammino libero medio L è dato da

$$L = \bar{v}\tau = \frac{\bar{v}}{v} \frac{1}{n\sigma}$$

Poichè le molecole che si urtano si muovono entrambe, la loro velocità relativa media v è leggermente diversa dalla velocità media \bar{v} di una singola molecola.

Per trovare la relazione tra \bar{v} e v consideriamo due molecole A e A' con velocità rispettivamente u e u' . La velocità di A rispetto ad A' è:

$$\vec{v} = \vec{u} - \vec{u}' \implies v^2 = u^2 + u'^2 - 2\vec{u}\vec{u}'$$

Per trovare il valore medio della velocità relativa delle particelle occorre fare la media di entrambi i membri della precedente relazione.

Le conclusioni sono ben spiegate sul pdf, dunque lasciamo al lettore il brio della scoperta.

8

Fenomeni di trasporto



Sommario

- 8.1 Introduzione, 99
- 8.2 Viscosità, 100
- 8.3 Conduzione, 104
- 8.4 Diffusione, 108
- 8.5 Regimi di flusso, 109

8.1 Introduzione

Normalmente in Termodinamica si considera lo stato iniziale e lo stato finale di equilibrio, non il processo di transizione. Il fenomeno di trasporto è caratteristico di un sistema fuori dall'equilibrio. Quest'ultimo raggiunge l'equilibrio tramite il trasporto di energia, di massa e di quantità di moto. Noi considereremo tre casi:

- Flusso di massa quando esiste un gradiente di densità;
- Flusso di calore quando esiste un gradiente di temperatura;
- Flusso della quantità di moto quando esiste un gradiente di velocità

Se abbiamo un gas lontano dall'equilibrio termico, vale a dire che le variabili intensive come la pressione, temperatura e densità non sono le stesse in tutti i punti del gas, il movimento caotico delle molecole e gli urti conseguenti tra esse, tenderanno al raggiungimento dell'equilibrio termico.

Partiamo da un assunto molto importante: una molecola di gas che viaggia trasporta con sé una massa, energia e quantità di moto



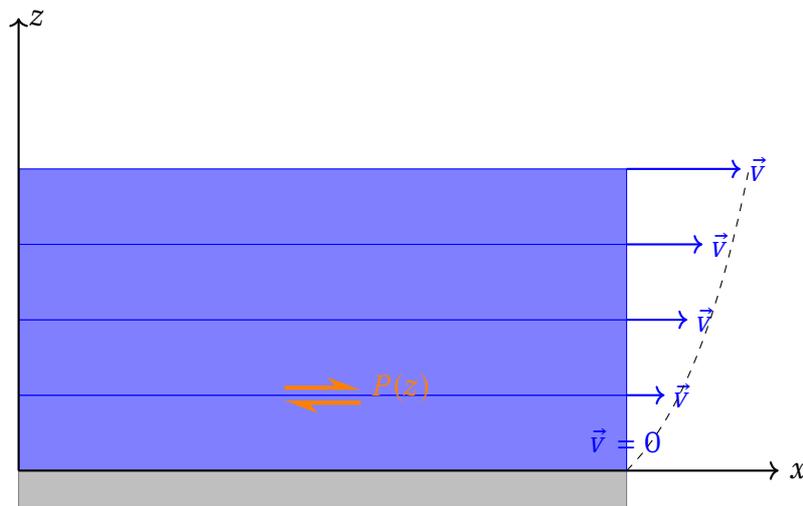
Se il gas si trova in equilibrio termico, ci sarà un'altra molecola che in media trasferirà la stessa quantità di energia dal punto B al punto A. Ma se il gas non si trova all'equilibrio, perché la densità non è la stessa in tutti i punti, oppure la temperatura (energia) o la quantità di moto non sono le stesse, il movimento caotico delle molecole tenderà a realizzare un trasferimento netto di massa, energia e quantità di moto da un punto all'altro del gas. Da un punto di vista sperimentale, cioè delle misure macroscopiche che si possono realizzare, è possibile individuare i seguenti tre fenomeni:

- **Viscosità:** quando un gas ha un moto netto di insieme, con velocità di deriva non uniformi, si ha un fenomeno di attrito dovuto al trasporto di quantità di moto da un punto all'altro del gas. Il fenomeno è caratterizzato dal coefficiente di viscosità .
- **Conduzione del calore:** quando il gas non è all'equilibrio termico si ha un passaggio di energia dai punti più caldi a quelli più freddi. Esso è caratterizzato dal coefficiente di conduzione del calore k ed è regolato dalla legge di Fourier.
- **Diffusione:** trasporto di massa da un punto del gas a densità più alta verso gli altri punti . Esso è caratterizzato dal coefficiente di diffusione D ed è regolato dalla legge di Fick.

tre fenomeni sono legati tra di loro ed i vari coefficienti macroscopici D, k ed η e sono legati al cammino libero medio L delle molecole e alla presenza dei gradienti descritti poco sopra.

8.2 Viscosità

Consideriamo un fluido qualsiasi che viaggia su un piano lungo la direzione x con normale verso la direzione z (è vero, siamo in due dimensioni come potete vedere dall'immagine, ma difficilmente nella vita reale vedremo un fluido scorrere verso la direzione universalmente riconosciuta come y)



Possiamo immaginare il fluido come diverse strisce (similmente a quelle di gas viste alla sezione precedente), ognuna a sua volta striscia (inteso come verbo, scusate il gioco di parole) con quella sopra e sotto creando una forza d'attrito che mitiga la velocità. Quella più in basso avrà velocità 0 laddove è in contatto con il piano (il cui attrito è molto più forte), e leggermente più alta nella parte superiore. La velocità quindi salirà gradualmente, ed ecco che siamo in presenza di un **gradiente di velocità**. Possiamo immaginare, per avere più chiare le idee, quando siamo al mare in acqua e c'è un'onda: per non farci trasportare dalla corrente, può essere furbo laddove l'acqua non è troppo alta immergersi, in modo da passare dalla parte con più velocità a quella con meno velocità (esempio irrealistico perché i fisici sono allergici al mare e al sole).

Più in particolare, il fluido al di sotto di questo piano esercita una forza media per unità di superficie P_z sul fluido al di sopra di esso. Invece per la terza legge di Newton, il fluido al di sopra eserciterà una forza $-P(z)$ uguale e contraria. Lo sforzo medio normale al piano misura la pressione media p nel fluido (l'attrito è mostrato in figura solo sulla componente x per far capire la natura del fenomeno, ma vi è anche una componente $P(z)_z$, siccome c'è la forza di gravità e c'è di conseguenza anche una normale data dalle strisce che spingono su quelle inferiori, oltre all'attrito orizzontale formato dal movimento delle strisce stesse). Quando il fluido è in equilibrio, cioè è fermo o si muove con velocità uniforme, per simmetria la componente media dello sforzo parallela al piano è nulla. In

prima approssimazione esiste la seguente relazione tra lo sforzo parallelo (quindi solo sulla componente orizzontale!) ed il gradiente di velocità:

π Proposizione 18: Viscosità di un fluido

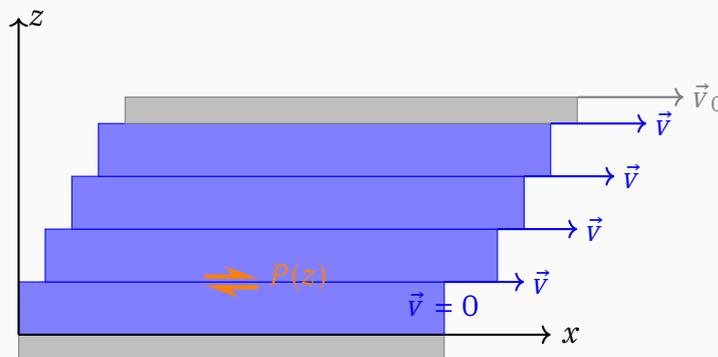
Dato un fluido che viaggia su una componente x con componente normale parallela all'asse z , la sua viscosità segue la relazione:

$$P_{zx} = -\eta \frac{\delta v_x}{\delta z} \quad (8.1)$$

In un certo senso quindi, la viscosità non è altro che una misura dell'attrito che si forma all'interno del fluido stesso. Il motivo della relazione sopra descritta deriva dal fatto che, almeno nella maggior parte dei casi, il gradiente velocità è costante, quindi la velocità aumenta in maniera lineare, e quindi la sua derivata rispetto all'altezza è data da una costante.

Esempio 1

Immaginiamo, ad esempio, di avere una situazione simile a prima ma con una lastra mobile a velocità v_0 sulla parte superiore del fluido (la lastra non è strettamente necessaria, ma il fluido ha bisogno di qualcosa che lo fa muovere, in genere può essere il vento o le correnti, ma queste dipendono da troppi fattori, quindi facciamo finta che il "vento" in questo caso sia dato da una lastra, in modo che la velocità sia costante). La situazione è simile a un mazzo di carte che scivola in ambiente meccanico.



Con L altezza del fluido, il gradiente sarà

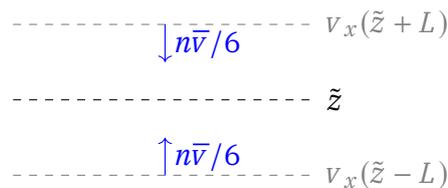
$$\frac{\delta v_x}{\delta z} = \frac{v_0}{L}$$

Di conseguenza, basta sostituire per trovare lo sforzo medio con l'**Equazione 8.1**:

$$P_{zx} = -\eta \frac{v_0}{L}$$

8.2.1 Gas Rarefatto

Supponiamo adesso che il gas abbia una componente v_x della velocità media, che si suppone piccola rispetto alla velocità media termica delle molecole e che sono funzione di z (ovvero essendo il gas rarefatto, aumenta la distanza tra le molecole e diminuiscono gli urti). Dunque le molecole si muoveranno in diverse direzioni, dalla definizione di cammino libero medio si deduce che in media le molecole che attraversano il piano dal basso verso l'alto hanno avuto in precedenza una collisione a distanza L .



In quel punto le molecole avevano una velocità di deriva pari a $v_x(z-L)$ che trasportano attraverso il piano z . La componente x della quantità di moto media trasportata per unità di tempo e per unità di superficie attraverso il piano verso l'alto è

$$\frac{1}{6}(n\bar{v}) [m \cdot v_x(z-L)]$$

In maniera analoga si ricava la componente della quantità di moto trasportata attraverso il piano dalle molecole che lo attraversano dall'alto:

$$\frac{1}{6}(n\bar{v}) [m \cdot v_x(z+L)]$$

Sottraendo le due relazioni si ottiene il trasporto molecolare netto della componente x media di quantità di moto per unità di tempo e per unità di superficie dal di sotto al di sopra del piano, cioè lo sforzo P_{zx} descritto in precedenza:

$$P_{zx} = \frac{1}{6}(n\bar{v}) [mv_x(z-L)] - \frac{1}{6}(n\bar{v}) [mv_x(z+L)]$$

Poiché il cammino libero medio L è molto più piccolo rispetto alle dimensioni in cui il gradiente di velocità varia apprezzabilmente si può approssimare:

$$v_x(z \pm L) = v_x \cdot z \pm \frac{\delta v_x}{\delta z} L$$

Quindi a partire dall'Equazione 8.1 possiamo eguagliare lo sforzo tra gli strati del gas a quanto ci siamo trovati

$$P_{zx} = \frac{1}{6} n \cdot \bar{v} \cdot m \cdot \left[\cancel{v_x z} - \cancel{v_x z} - 2 \frac{\delta v_x}{\delta z} L \right] \equiv -\eta \frac{\delta v_x}{\delta z}$$

In cui ovviamente

$$\eta = \frac{1}{3} n \cdot \bar{v} \cdot mL$$

Dunque riprendiamo la relazione trovata per η e ricordiamo l'espressione del cammino libero medio e della velocità media delle molecole che seguono la distribuzione di Maxwell, sostituendo l'espressione di L e $\langle v \rangle$ si ottiene che la formula finale.

π Proposizione 19: Viscosità di un gas rarefatto

Dato un fluido, esprimiamo la sua viscosità con

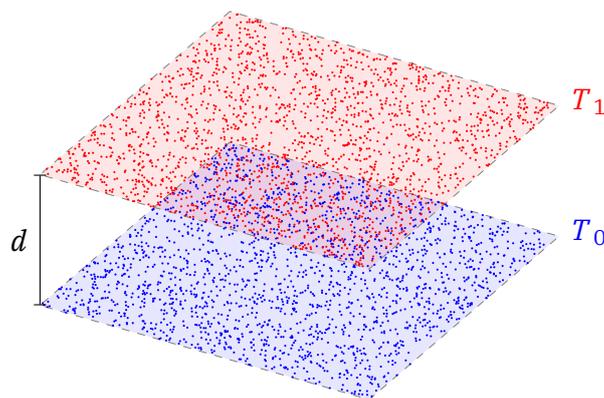
$$\eta = \frac{2}{3} \cdot \frac{1}{\sigma} \cdot \sqrt{\frac{mk_B T}{\pi}} \quad (8.2)$$

Ovviamente questo vale solo per gas rarefatti, per cui il cammino libero medio è molto più grande della componente orizzontale, ma non troppo rarefatti, altrimenti si avrebbero troppi pochi urti tra molecole.

8.3 Conduzione

Prendiamo in esame cosa succede quando diversi punti del gas, hanno diversa temperatura. Temperatura diversa indica densità diverse che porta a dei moti convettivi di molecole che tendono a ristabilire l'equilibrio termico. Supponiamo ora però che il moto non abbia luogo o comunque sia molto ridotto, ad esempio perchè la differenza di temperatura la si ha lungo un piano orizzontale e non verticale. In questo caso si ha comunque il raggiungimento dell'equilibrio termico o comunque il passaggio di calore da un punto all'altro del gas, ma il meccanismo alla base è dovuto alla conduzione del calore. Da un punto di vista sperimentale risulta difficile separare il contributo della conduzione da quello della convezione a causa della presenza del campo gravitazionale. Ponendo però lo strato di gas più caldo sopra quello più freddo, lavorando a bassa pressione ed utilizzando strati di gas sottili, la convezione può essere trascurata rispetto alla conduzione.

Prendiamo in esame due grandi piani orizzontali di gas, quello superiore a temperatura T_1 , e quello inferiore a temperatura T_0 , separati da una distanza d

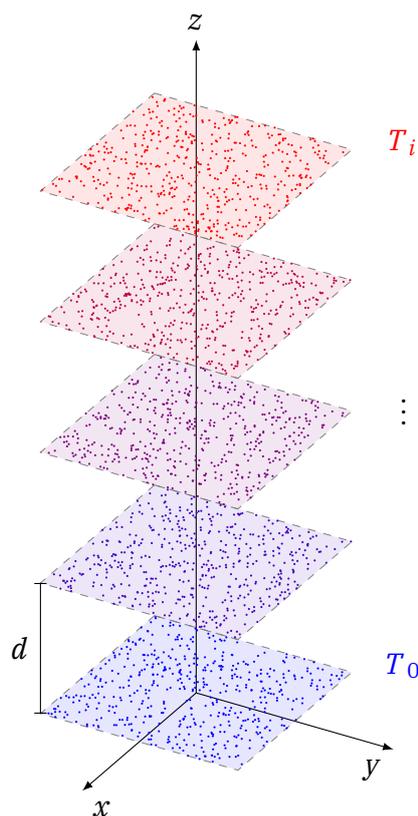


La quantità di calore Q trasferita da un piano all'altro attraverso l'Area A in un tempo t assume la forma:

$$Q = KA \frac{T_1 - T_0}{d} t$$

Questa è molto simile all'Equazione 1.7 sulla conduzione, quindi niente di nuovo, se non che al posto dei due "solidi" consideriamo due strati gassosi con spessore nullo e senza una superficie, bensì con un'area.

Assumiamo adesso che il gas sia disposto in strati ortogonali all'asse z , e che lo strato più caldo sia quello superiore. In questo modo la temperatura dipende solo da z (semplicemente poniamo un sistema di riferimento).



Quando si raggiunge uno stato stazionario, tanto calore entra in uno stato e tanto ne esce, in modo tale che la temperatura non cambi. Nel gas si stabilisce un gradiente costante di temperatura, la sua crescita è lineare e così come per la viscosità si ha

$$\frac{dT}{dz} = c \implies T(z) = T_0 + \frac{dT}{dz}z$$

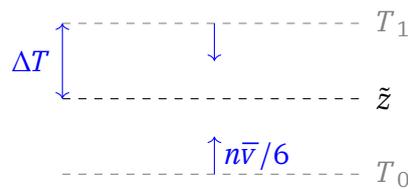
Statisticamente un terzo delle molecole si muove lungo l'asse z , queste sono le molecole che trasportano calore da uno strato all'altro. Consideriamo uno strato di gas dello spessore pari al cammino libero medio delle molecole L . La differenza di temperatura media sulle due facce di questo strato sarà

$$\Delta T = \frac{dT}{dz}L$$

Se ciascuna molecola ha una massa m ed il calore specifico del gas è c_v , la differenza di energia cinetica tra due molecole sui due lati dello strato vale:

$$\Delta E_k = mc_v \Delta T = mc_v \frac{dT}{dz}L$$

Consideriamo ora il flusso di energia attraverso il piano a quota \tilde{z} indicato in figura



Le molecole che vengono dall' alto trasporteranno attraverso l' unità di superficie del piano ed in un secondo l' energia:

$$E_k = E(z) + \frac{1}{6}n \cdot \bar{v} \cdot mc_v \frac{dT}{dz}L$$

Dove $E(z)$ è l' energia che hanno le molecole nel punto z . Le molecole che attraversano il piano z dal basso verso l' alto trasportano l' energia:

$$E_k = E(z) - \frac{1}{6}n \cdot \bar{v} \cdot mc_v \frac{dT}{dz}L$$

Il flusso netto di energia che attraversa il piano è dato dalla differenza di queste due espressioni. Questa corrisponde al calore che attraversa l'unità di superficie per unità di tempo.

π Proposizione 20: Flusso di calore

Per un gas, ove esiste gradiente di temperatura, il flusso di calore vale

$$\frac{Q}{At} = E_k^+ - E_k^- = \frac{1}{3}n \cdot \bar{v} \cdot mc_v L$$

Siccome poi, come detto prima e per [Equazione 1.7](#) si ha

$$\frac{Q}{At} = K \frac{\Delta T}{L}$$

In cui abbiamo chiaramente sostituito d con L perchè ora è fissata, allora si arriva alla formula del parametro K :

π Proposizione 21: Conduzione di un gas

Dato un gas, il fenomeno di trasporto descritto dalla presenza di un gradiente di Temperatura è legato alla costante

$$K = \frac{1}{3}n \cdot \bar{v} \cdot mc_v L \quad (8.3)$$

Se riprendiamo la formula non estesa di η nella sezione precedente, ovvero

$$\eta = \frac{1}{3} n \cdot \bar{v} \cdot mL$$

È abbastanza immediato che

$$K = \eta \cdot c_V$$

Questo è un bel risultato, se non fosse che stiamo trascurando una marea di effetti. Per citarne qualcuno:

- La pressione è costante, altrimenti avremmo dei moti convettivi;
- La velocità media è una funzione della temperatura (come abbiamo discusso la temperatura è una misura dell'energia cinetica) quindi usare un valore costante non ha proprio senso, ma che ci importa;
- Altre cose scritte nel pdf (se pesate di potervela cavare solo con questi appunti dobbiamo dirvi no no no)

8.4 Diffusione

La diffusione non è stata trattata durante l'anno accademico 2023/2024, e peraltro viene trattata in modo abbastanza esiguo negli appunti pdf. Quindi, per consolazione, ci limitiamo a fornire la formula della legge di Fick sulla diffusione:

π Proposizione 22: Legge di Fick

La **legge di Fick** sulla diffusione di materia è

$$J_n = -D \frac{dn}{dz} \quad (8.4)$$

Vediamo adesso in breve le equazioni sui vari casi a confronto:

- $J_p = -\eta \frac{dv}{dz}$ (Viscosità, trasporto di quantità di moto);
- $J_E = -K \frac{dt}{dz}$ (Conduzione, trasporto di energia);
- $J_n = -D \frac{dn}{dz}$ (Diffusione, trasporto di materia)

Tutte molto simili (non abbiamo visto nello specifico il flusso in presenza del gradiente di temperatura ma è chiaro dalla linearità della crescita del parametro che vale anche qui) e con i rispettivi coefficienti:

$$\eta = \frac{1}{3} \cdot n \cdot \bar{v} \cdot mL \quad K = \frac{1}{3} \cdot nc_v \cdot \bar{v} \cdot mL \quad D = \frac{1}{3} \cdot \bar{v}L$$

Che rispettano le misure sperimentali nei determinati limiti discussi prima. Il cammino libero discusso prima non serve tanto nella determinazioni di queste leggi quanto il contrario: tramite la misura dei flussi si arriva alla determinazione di L e quindi di un valore microscopico, cioè il raggio molecolare.

8.5 Regimi di flusso

Ci sono delle situazioni sperimentali in cui il gas viene mantenuto in circolazione nel sistema. Il flusso di gas può essere suddiviso in tre regimi. Questi vengono individuati dall'intervallo di valori di un parametro adimensionale noto come numero di **Knudsen**

Definizione 34: Numero di Knudsen

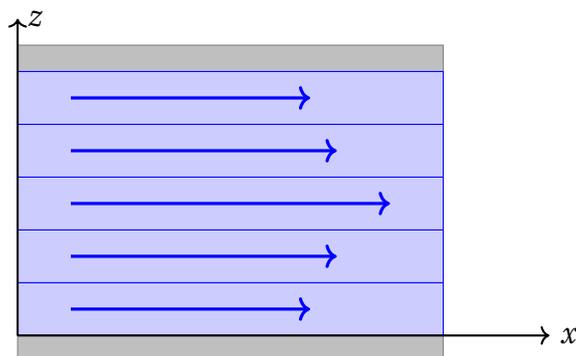
In termodinamica e fluidodinamica, il **Numero di Knudsen** è il valore adimensionale

$$K_n = \frac{L}{r} \quad (8.5)$$

Dove L è il cammino libero medio e r è una dimensione caratteristica del sistema:

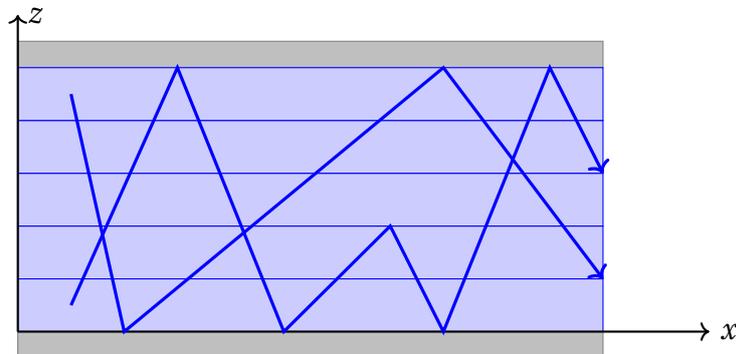
- **Flusso viscoso:** $K_n < 0.01$
In questo caso il flusso del fluido è dominato dagli urti tra molecole, e gli urti con le pareti del recipiente sono trascurabili
- **Regime molecolare:** $K_n > 1.0$
In questo caso il flusso del fluido è dominato invece dagli urti con le pareti e il cammino libero medio è più grande delle dimensioni del sistema (infatti dominando gli urti delle pareti le molecole si muovono in direzioni molto più casuali a livello microscopico di quanto non farebbero se si muovessero di L)
- **Regime di transizione** $0.01 < K_n < 1.0$
Il flusso del fluido non è ben definito da nessuna delle due situazioni soprastanti

Quello che stiamo dicendo in parole povere è che prendiamo un fluido e lo manteniamo in circolazione costante in un recipiente (acqua in un tubo, molto banalmente) e vediamo come al variare di alcuni parametri varia il comportamento del flusso del fluido stesso. Un regime viscoso quindi lo immaginiamo più o meno così:



Quindi un flusso in cui gli urti tra molecole dominano, e abbiamo una velocità e una direzione simile al caso del fluido in ambiente viscoso (infatti è molto simile a quanto discusso nella [Sezione 8.2](#)). Un regime molecolare invece lo immagineremo molto più

"casuale" ovvero con gli urti tra pareti che dominano, spostando il cammino medio ben oltre le dimensioni delle molecole:

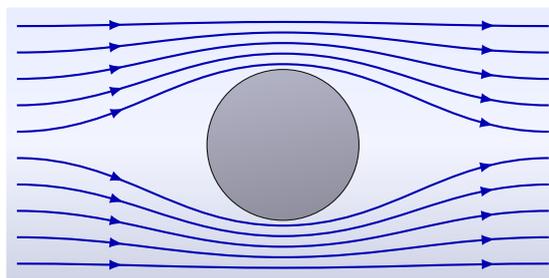


Un flusso di transizione non è nessuno dei due, ha comportamenti misti e difficili da prevedere poichè non c'è un comportamento che prevale sull'altro, almeno non abbastanza da poter definire delle leggi che regolano il comportamento.

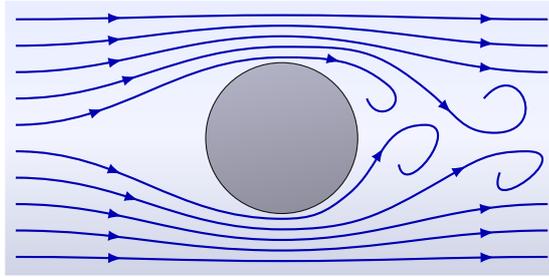
8.5.1 Flusso Viscoso

Nel 1880 un ingegnere inglese, Osborne Reynolds, affrontò l'interessantissimo problema del moto dei fluidi in un condotto cercando, con l'ausilio di esperimenti, di definire le leggi che lo governano. In base alle osservazioni effettuate Reynolds, distinse due tipi diversi di moto di un fluido viscoso all'interno di un condotto che successivamente, furono definiti rispettivamente **Regime laminare** e **Regime turbolento**:

- Nel Regime laminare le particelle del fluido scorrono seguendo le linee di flusso lineari, è come se il fluido venisse suddiviso in cilindri concentrici di "spessore" infinitesimo che scorrono l'uno dentro l'altra



- Il regime turbolento invece si ottiene aumentando la velocità del flusso che si rompe in una serie di gorgi non perfettamente prevedibili



Ogni fluido presenta una velocità v_c alla quale avviene la transizione da un regime all'altro. Tale valore è detto velocità critica, ed è funzione della densità ρ , della viscosità dinamica μ del fluido e del diametro d del condotto tramite un fattore di proporzionalità, che è proprio il **Numero di Reynolds**.

π Proposizione 23: Numero di Reynolds

Il numero di Reynolds è la costante di proporzionalità che lega la velocità di un fluido in regime di flusso viscoso alla densità del flusso stesso, la viscosità e i parametri strutturali del suo contenitore, e vale

$$\text{Re} = \frac{\bar{v} \cdot d \cdot \rho}{\mu} \quad (8.6)$$

Reynolds verificò che tale fattore si mantiene costante per ogni tipo di fluido e di condotto, ovvero per quanto noi siamo interessati (occasionalmente) alla velocità critica, la relazione che lega i parametri è quella relativa al numero di Reynolds poichè esso si maniente costante.

In funzione dei valori che Re può assumere si possono definire quattro intervalli secondo i quali varia il moto di un fluido:

- $\text{Re} < 2100$: il moto è laminare
- $2100 < \text{Re} < 2500$ o $3500 < \text{Re} < 4300$: regime metastabile, il fluido mantiene il suo moto se non è disturbato
- $2500 < \text{Re} < 3500$: regime instabile o di transizione, il fluido passa continuamente da moto laminare a turbolento. Solitamente si cerca di evitare di far lavorare un fluido in questa zona
- $\text{Re} > 4300$: il moto è sicuramente turbolento

8.5.2 Portata

Partiamo adesso dalla legge di Fick che esprime il flusso di molecole che attraversano una superficie unitaria nell'unità di tempo:

$$\frac{dN}{dt dS} = -D \frac{dn}{dz}$$

Dove n è il numero di molecole per unità di volume. Dalla legge dei gas perfetti si ha: $P = nkT$ e quindi portando a differenziale e sostituendo

$$dn = \frac{dP}{kT}$$

\implies

$$\frac{dN}{dt} = -\frac{D}{kT} \cdot \frac{dP}{dz} dS$$

$$kT \frac{dN}{dt} = -D \frac{dP}{dz} dS$$

E questa non è altro che la portata, ovvero la quantità di gas che attraversa la superficie dS nell'unità di tempo.

Definizione 35: Portata

La **Portata** di un gas è la quantità di gas che attraversa la quantità infinitesima di superficie nell'unità di tempo, e si esprime con

$$Q = kT \frac{dN}{dt} \tag{8.7}$$

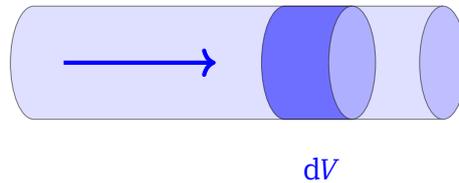
Se assumiamo che la temperatura del gas rimanga costante in tutto il sistema, ricordando l'equazione dei gas perfetti, si ha che

$$Q = kT \frac{dN}{dt} = \frac{d(NkT)}{dt} = \frac{d(PV)}{dt}$$

L'unità di misura della portata è uguale a $Pa \cdot m^3/s$ che è identica al Watt.

8.5.3 Portata Volumetrica

Consideriamo adesso un gas che fluisce lungo un condotto.



Siamo in una situazione simile a quanto descritto per i flussi, ma stavolta vogliamo definire la portata volumetrica Σ , che esprime il volume di gas che attraversa una sezione del condotto nell'unità di tempo (quindi del tutto analoga a Q)

Definizione 36: Portata Volumetrica

La portata volumetrica di un gas lungo un condotto, che esprime la quantità di volume nella sezione, equivale a

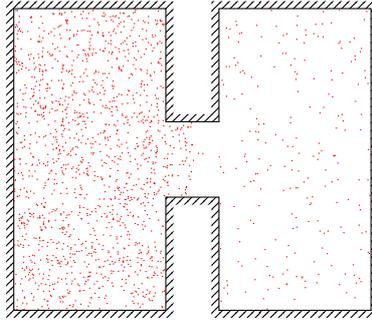
$$\Sigma = \frac{dV}{dt} \quad (8.8)$$

Σ si misura in m^3/s . Nel caso di fluido incomprimibile, la portata volumetrica esprime anche la quantità di materia che fluisce nel condotto per unità di tempo. Nel caso dei gas invece la conoscenza del volume non è sufficiente per ricavare la quantità di gas, ovvero il numero di molecole che fluisce per la sezione. Se conosciamo la pressione P e la temperatura T che ha il volume di gas dV nel momento che attraversa la sezione del condotto interessata, possiamo risalire al numero di molecole attraverso l'equazione dei gas perfetti, ricavandoci n oppure N . Sempre ricordandoci la stessa legge nella versione in cui l'abbiamo usata in queste ultime pagine (ovvero $PV = NkT$ e non $PV = nRT$) vediamo anche la relazione che c'è tra portata e portata volumetrica:

$$P \cdot \Sigma = Q$$

8.5.4 Conduttanza

Consideriamo adesso, ed infine, un gas che si trova in due regioni di spazio distinte, caratterizzate rispettivamente dalle pressioni P_1 e P_2 dove ad esempio P_1 è maggiore di P_2 , e le due regioni comunicano tramite un foro di sezione dS (che in questo caso è rappresentato non circolare e molto più grande)



La differenza di pressione fa sì che vi sia un passaggio netto di molecole dalla regione a pressione maggiore a quella a pressione minore. In condizioni di gas rarefatto il numero di molecole che si diffondono per unità di tempo attraverso il foro è regolato dall'Equazione 8.4. Assumendo di essere in regime viscoso laminare, il gradiente di pressione dP/dz sarà comunque in qualche modo proporzionale alla differenza di pressione $P_1 - P_2$:

$$\frac{dp}{dz} \propto P_1 - P_2$$

Dunque è possibile trovare la relazione seguente che lega la portata Q del gas alla differenza di pressione:

$$Q \propto D \cdot dS (P_1 - P_2)$$

$$Q = C \Delta P$$

La costante C si chiama **conduttanza** e tiene conto della geometria del sistema e delle proprietà del gas.

Definizione 37: Conduttanza

La conduttanza è una costante tipica di un gas che dipende dalla sua geometria, ma anche dai parametri da cui dipende la costante della legge di Frick D (ovvero velocità media, cammino libero medio...) e vale

$$C = \frac{Q}{\Delta P} \quad (8.9)$$

Dove Q è la portata e $\Delta P = P_1 - P_2$ è la differenza di pressione tra le due camere.

Calcoliamo adesso la conduttanza nel caso di un recipiente separato in due scomparti da una parete sottile in cui esiste un foro sottile di sezione A (cioè l'esempio di prima). Nei due scomparti vi sono rispettivamente le pressioni P_1 e P_2 ed il numero di molecole per unità di volume n_1 e n_2 . Il numero di molecole che attraversano il foro nell'unità di tempo si calcola utilizzando il flusso di particelle contro una parete ricavato in precedenza tramite la teoria cinetica e la distribuzione di Maxwell

$$\frac{dN_1}{dt} = \frac{1}{4}n_1\bar{v}A$$

$$\frac{dN_2}{dt} = \frac{1}{4}n_2\bar{v}A$$

Il flusso netto attraverso il foro è dato dalla somma algebrica dei due flussi

$$\frac{dN}{dt} = \frac{dN_1}{dt} - \frac{dN_2}{dt} = \frac{1}{4}(n_1 - n_2)\bar{v}A$$

Ricordando la definizione della portata (Equazione 8.7) e la legge dei gas perfetti, si ha:

$$Q = \frac{1}{4}(P_1 - P_2)\bar{v}A$$

Dunque la conduttanza C vale:

$$C = \frac{1}{4}(P_1 - P_2) \cdot \bar{v} \quad (8.10)$$

Nel caso di aria a temperatura ambiente si ha una conduttanza di circa

$$11.6 \cdot A \quad [cm^2 \cdot l/s]$$

. In generale, dato che a breve introdurremo i sistemi da vuoto, in questi sistemi vi è un susseguirsi di elementi di connessione, ciascuno con la sua conduttanza caratteristica. In regime di flusso le conduttanze di tali elementi, seguono le stesse leggi di combinazione delle conduttanze elettriche (poichè notiamo, con più o meno entusiasmo per chi lo voglia avere, che possiamo definire una legge di Ohm per la fluidodinamica analogamente a quella per l'elettrodinamica. Questo vuol dire che gli elettroni sono particelle d'acqua? No, che idea stupida):

- **Conduttanze in serie** $\frac{1}{C_{eq}} = \frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_2} + \frac{1}{C_3}$
- **conduttanze in parallelo** $C_{eq} = C_1 + C_2 + C_3$

9 Sistemi da vuoto



Sommario

- 9.1 Introduzione, 117
- 9.2 Andamento della pressione, 118
- 9.3 Velocità di aspirazione, 120

9.1 Introduzione

Nella scienza del vuoto si è soliti suddividere gli intervalli di pressione in cinque regimi individuali:

Denominazione	P [mmHg]	[molecole/ cm^{-3}]	L [cm]	P [Pa]
Pressione Atmosferica	760	$2.5 \cdot 10^{19}$	$6.6 \cdot 10^{-6}$	101325
Vuoto Grossolano	1	$3.2 \cdot 10^{16}$	$5 \cdot 10^{-3}$	$1.3 \cdot 10^2$
Vuoto Medio	10^{-3}	$3.2 \cdot 10^{13}$	5	$1.3 \cdot 10^{-1}$
Vuoto Alto	10^{-6}	$3.2 \cdot 10^{10}$	$5 \cdot 10^3$	$1.3 \cdot 10^{-4}$
Vuoto Altissimo	10^{-8}	$3.2 \cdot 10^8$	$5 \cdot 10^5$	$1.3 \cdot 10^{-6}$
Ultra vuoto	10^{-13}	$3.2 \cdot 10^3$	$5 \cdot 10^{10}$	$1.3 \cdot 10^{-11}$

Un sistema da vuoto è costituito in generale da quattro tipi di componenti:

- Una camera da vuoto
- Un impianto di pompaggio
- Un apparato di misura del vuoto
- Un complesso di giunti valvole ecc..

9.2 Andamento della pressione

Consideriamo un recipiente ideale a pareti rigide di volume V , che contiene N molecole di gas alla temperatura T ed alla pressione P . Il recipiente è collegato ad una pompa da vuoto tramite un condotto di sezione A (sezione di foro che collega le due camere).

All'istante t nel recipiente ci sono N molecole alla pressione P , mentre all'istante $t + dt$ nel recipiente ci sono N' molecole alla pressione P' . Dall'equazione dei gas perfetti si ha:

$$PV = NK_B T$$

$$P'V = N'K_B T$$

Sottraendo le due equazioni si ha:

$$(P' - P)V = (N' - N)K_B T$$

$$-dP \cdot V = -dN \cdot K_B T$$

Il numero di molecole N_A che attraversa il condotto nell'intervallo dt è uguale alla diminuzione di molecole all'interno del recipiente, cambiato di segno:

$$dN_A = -dN$$

$$-dP \cdot V = dN_A K_B T$$

$$-\frac{dP}{dt} \cdot V = \frac{dN_A}{dt} \cdot K_B T$$

Dunque ricordandoci la definizione di portata (e se non ce la ricordiamo è [Equazione 8.7](#)) e della portata volumetrica ([Equazione 8.8](#)) allora l'equazione diventa

$$-V \frac{dP}{dt} = Q_A$$

Allo stesso tempo per quanto detto al capitolo precedente

$$P \cdot \Sigma = Q_A$$

Quindi

$$-V \frac{dP}{dt} = P \cdot \Sigma$$

Dove P è la pressione nel recipiente e Σ è la portata volumetrica all'uscita del recipiente. Quindi l'equazione che regola l'andamento della pressione in un recipiente privo di perdite è

$$-V \frac{dP}{dt} = P \cdot \Sigma \quad (9.1)$$

Questa è un'equazione differenziale di primo grado, non tanto diversa da quelle viste negli scorsi corsi per la regolazione di molte leggi fisiche. In questo caso Σ viene interpretata come la velocità di aspirazione efficace della pompa. Se tuttavia scegliamo un intervallo di

tempo $(t - t_0)$ sufficientemente breve in modo da poter considerare Σ costante, possiamo integrare

$$\int_{P_0}^P \frac{dP'}{P'} = -\frac{1}{V} \int_{t_0}^t \Sigma dt'$$

Precisiamo che qui gli indici $P', t' \dots$ stanno a indicare la differenza tra variabili e indici di integrazione (e non tra due stati come dicevamo prima). Il risultato è presto detto

$$\ln \left(\frac{P}{P_0} \right) = -\frac{\Sigma}{V} \Delta t$$

Introduciamo la costante di tempo caratteristica del fenomeno:

$$\tau = \frac{V}{\Sigma}$$

In questo modo l' andamento della pressione P nel recipiente in funzione del tempo è uguale alla formulazione di ogni andamento fisico legato al tempo e a un'edo di primo grado

π Proposizione 24: Pressione in un recipiente

L' equazione che regola l' andamento della pressione in un recipiente privo di perdite (in forma non differenziale) è

$$P = P_0 \cdot e^{-t/\tau} \quad (9.2)$$

9.2.1 Presenza di perdite

Supponiamo ora che il recipiente non sia ideale e presenti delle perdite verso l' esterno oppure abbia dei fenomeni di degassaggio o di altro tipo, che fa sì che nel recipiente rientrano un numero di molecole dN_f nell' intervallo di tempo dt . Questo equivale a considerare un portata Q_F di molecole che ha verso opposto di flusso di molecole aspirate Q_A , in quanto questo flusso va dentro il contenitore e non fuori. L' equazione si può quindi modificare:

$$P \cdot \Sigma = -V \frac{dP}{dt} + Q_F$$

Se siamo in una situazione di regime stazionario in cui tante molecole vengono aspirate dalla pompa e tante vengono immesse nel recipiente dalle varie perdite, la pressione P non varia più nel tempo e si arriva all' equazione

$$P_{lim} \cdot \Sigma = Q_F$$

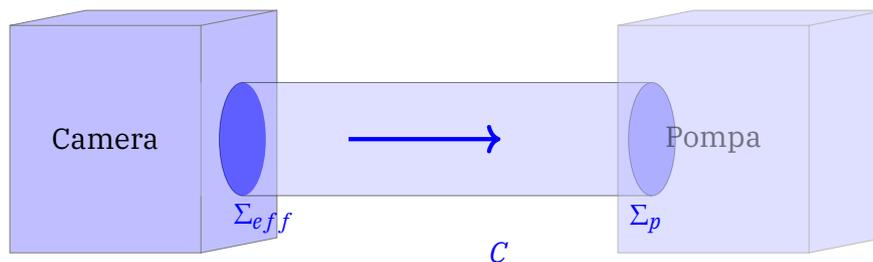
Non avendo una variazione di pressione del tempo, quindi ovviamente

$$P_{lim} = \frac{Q_F}{\Sigma}$$

9.3 Velocità di aspirazione

9.3.1 Velocità di aspirazione dopo una conduttanza C

Consideriamo adesso un recipiente da svuotare che ha la pressione P , connesso, tramite un condotto di conduttanza C , ad una pompa ideale che alla pressione di lavoro P_p ha al suo ingresso una velocità di aspirazione Σ_p . Vogliamo ricavare la velocità di pompaggio efficace Σ_{eff} all'ingresso del recipiente.



Ricordiamo la legge di Ohm della fluidodinamica che lega la differenza di pressione alla portata Q e alla conduttanza del condotto:

$$P - P_p = \frac{1}{C} \cdot Q \implies \frac{P}{Q} - \frac{P_p}{Q} = \frac{1}{C}$$

Siccome poi

$$P \cdot \Sigma = Q$$

Abbiamo che, sia nel caso della velocità di pompaggio in entrata (*eff*) che in uscita

$$\begin{aligned} \frac{1}{\Sigma_{eff}} &= \frac{P}{Q} \\ \frac{1}{\Sigma_p} &= \frac{P_p}{Q} \end{aligned}$$

La portata Q è la stessa in tutto il condotto. Ricordiamo invece che la portata volumetrica dipende dalla pressione del gas nel dato punto della sezione del condotto. Abbiamo pertanto le seguenti relazioni, che si ottengono sostituendo le pressioni e semplificando le portate

$$\frac{1}{\Sigma_{eff}} = \frac{1}{C} + \frac{1}{\Sigma_p}$$

Combinando insieme le precedenti relazioni si ottiene che:

- $\frac{1}{C} \gg \frac{1}{\Sigma_p} \rightarrow \frac{1}{\Sigma_{eff}}$ è determinata dalla conduttanza della linea
- $\frac{1}{C} \ll \frac{1}{\Sigma_p} \rightarrow \frac{1}{\Sigma_{eff}}$ è determinata dalla velocità di aspirazione della pompa

9.3.2 Velocità di aspirazione di una pompa

Consideriamo una pompa che stia aspirando del gas da una camera da vuoto. La portata Q quantifica il flusso di gas dalla camera alla pompa. La pompa trasferisce poi questo gas nell'atmosfera che si trova appunto a pressione atmosferica. Una pompa reale ha delle perdite che fanno sì che parte dell'aria rientri nella pompa. Se indichiamo rispettivamente con P e Σ_p la pressione e la velocità di pompaggio all'ingresso della pompa, avremo la seguente relazione:

$$Q + Q_0 = P \cdot \Sigma_p$$

A noi interessa la portata Q che esprime la quantità di gas che viene evacuata dalla camera da vuoto:

$$Q = P \cdot \Sigma_p - Q_0 = P \cdot \Sigma_p \left(1 - \frac{Q_0}{P \cdot \Sigma_p} \right)$$

Quando $Q = 0$ si è raggiunto il vuoto limite. Vuol dire che la pompa non sarà in grado di raggiungere al suo interno una pressione inferiore la pressione limite P_L . La pressione nella camera da vuoto dipenderà anche dalla conduttanza del condotto, come abbiamo visto in precedenza.

$$Q_0 = P_L \cdot \Sigma_p$$

Adesso introduciamo la velocità di aspirazione effettiva della pompa così definita:

$$\Sigma'_p = \Sigma_p \left(1 - \frac{Q_0}{P \cdot \Sigma_p} \right) = \Sigma_p \left(1 - \frac{P_L}{P} \right)$$

In questo modo si stabilisce di nuovo la relazione tra la portata Q e la velocità di aspirazione della pompa:

$$Q = P \cdot \Sigma'_p$$

dalla relazione precedente, si può notare come la velocità di aspirazione effettiva di una pompa, per pressione limite diversa da zero, sia funzione della pressione P . Ricordando che a valle di un'impedenza la velocità di aspirazione vale:

$$\frac{1}{\Sigma_{eff}} = \frac{1}{C} + \frac{1}{\Sigma'_p}$$

dove $\Sigma'_p = \Sigma_p \left(1 - \frac{P_L}{P} \right)$ allora si ottiene che:

$$\Sigma_{eff} = \frac{1}{\frac{1}{C} + \frac{1}{\Sigma_p \left(1 - \frac{P_L}{P} \right)}} \quad (9.3)$$

La parte descrittiva sui diversi tipi di pompa la lasciamo al lettore come indagine personale nei meandri di questi argomenti splendidi.

10

Potenziali Termodinamici



Sommario

- 10.1 Introduzione, 123
- 10.2 Le equazioni di Maxwell, 126

10.1 Introduzione

I potenziali termodinamici sono funzioni di stato di un sistema, legate tra loro e che descrivono i cambiamenti di stato che dipendono da stati finali e iniziali. La prima di queste è il calore, che abbiamo già visto. Il calore scambiato a pressione costante è dato da

$$Q = U_B - U_A + P_0(V_B - V_A) = (U_B + P_0V_B) - (U_A + P_0V_A)$$

E poichè U , P e V sono funzioni o parametri di stato, il calore scambiato (a pressione costante) dipende solo dallo stato finale da quello iniziale.

Abbiamo quindi che tale calore è dato dalla variazione della funzione di stato:

$$H = U + PV$$

Infatti una variazione di questa funzione porta come risultato

$$\Delta H = \Delta U + P \cdot \Delta V = Q$$

Questo è il secondo potenziale termodinamico, ed è conosciuto come **entalpia**.

Definizione 38

L'**Entalpia** è una funzione di stato e potenziale termodinamico, descritto come

$$H = U + P \cdot V \quad (10.1)$$

Per trasformazioni quasi-statiche elementari abbiamo inoltre che l'entropia vale

$$dS = \frac{\delta Q}{T}$$

Quindi sostituendo il differenziale del calore si ha

$$dH = dU + PdV + VdP$$

$$dH = TdS + VdP$$

Quindi l'entalpia è legata anche all'entropia, così come quest'ultima è legata all'energia interna. Possiamo quindi scrivere:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P = T$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S = V$$

Da cui arriviamo ad una delle relazioni di Maxwell :

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P$$

Molti processi avvengono a temperatura e pressione costanti. Consideriamo un processo isoterma (T) e isobaro (P) che fa passare il sistema da uno stato A ad uno B, con cambiamento di volume da V_A a V_B . Il lavoro compiuto dal sistema durante la trasformazione è dato da:

$$L = P \cdot \Delta V$$

Dal momento che il processo è anche isoterma però:

$$L \leq -(U_B - U_A) + T(S_B - S_A) = -\Delta F$$

Dunque

$$U_B - TS_B + PV_B \leq U_A - TS_A + PV_A$$

Introducendo adesso la funzione termodinamica:

$$G = U - TS + PV$$

Ovvero l' **Energia libera di Gibbs** otteniamo la seguente ed elegante relazione:

$$\Delta G \leq 0$$

Ovvero, in base al processo con cui abbiamo a che fare, sappiamo che i Δ dei potenziali devono avere una minoranza o maggioranza a 0 (similmente a quanto avevamo visto per il calore nei cicli, per esempio).

Definizione 39: Energia Libera di Gibbs

La funzione di stato e potenziale termodinamico **Energia Libera di Gibbs** è definita dall'equazione

$$G = U - TS + PV \quad (10.2)$$

Per un sistema termodinamico a contatto con l' ambiente a temperatura uniforme T e che si trasforma a pressione costante l' energia libera di Gibbs G non può aumentare. Se si mantengono costanti temperatura e pressione, lo stato per cui l' energia libera di Gibbs è minima è uno stato di equilibrio stabile. E' detta anche "entalpia libera" per analogia con la definizione dell' entalpia. Infatti:

$$H = U + pV$$

Differenziando G otteniamo che :

$$dG = dU + PdV + VdP - TdS - SdT$$

dove abbiamo che $T dS \geq \delta Q$, da cui segue

$$dG \leq dU - \delta Q + P dV - S dT + V dP$$

dove $dU - \delta Q = -\delta L$. In generale un sistema può compiere altri tipi di lavoro meccanico oltre a quelli legati alla variazione di volume.

10.2 Le equazioni di Maxwell

10.2.1 Energia interna U

Partiamo dal primo principio della Termodinamica: $dU = \delta Q + \delta L$, se il processo evolve tra stadi di equilibrio $dU = TdS - PdV$, in generale poichè $TdS \geq \delta Q$ durante una trasformazione, allora si ha che:

$$dU \leq TdS - PdV$$

Dunque si ottiene che

$$dU = TdS - PdV \implies \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = P$$

Da questo possiamo risalire alla prima relazione di Maxwell ovvero che:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V$$

10.2.2 Entalpia

Adesso riprendendo la definizione di entalpia $H = U + PV$ e differenziando otteniamo

$$dH = TdS + VdP \implies \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P = T$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S = V$$

Da questo possiamo risalire alla 2 relazione di Maxwell:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P$$

10.2.3 Energia libera di Helmotz A

Definiamo l'energia libera di Helmotz come

$$A = U - TS$$

E dunque differenziando otteniamo:

$$dA = -SdT - PdV$$

: Allora possiamo riscrivere il tutto come

$$dA = -SdT - PdV \implies \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V = -S$$

$$\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T = -P$$

Da questo possiamo giungere alla terza relazione di Maxwell che ci dice che:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$$

10.2.4 Energia libera di Gibbs

Abbiamo già definito l'energia libera di Gibbs come: $G = H - TS$ adesso differenziando otteniamo: $dG = -SdT + VdP$ Allora possiamo riscrivere:

$$dG = -SdT + VdP \implies \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V$$

Dunque da questo possiamo risalire alla 4 relazione di Maxwell ovvero:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T$$

E' utile poichè a T e P costanti si ha che $dG \leq 0$ e $dG = 0$ per trasformazioni reversibili.

π Proposizione 25: Equazioni di Maxwell

Le equazioni di Maxwell sui potenziali termodinamici affermano che

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_V = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V \quad (10.3)$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P \quad (10.4)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \quad (10.5)$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T \quad (10.6)$$