

Cammino Libero Medio

→ Un parametro utile per descrivere il moto casuale di una particella è il cammino libero medio λ , ovvero la distanza media percorsa da una particella tra due collisioni.

Per stimare λ si consideri una molecola in moto attraverso un gas.

Per semplicità approssimiamo

tutte le molecole a sfere di diametro d .

Si verifica una collisione se lungo la traiettoria della molecola si trova un'altra molecola ad una distanza $\leq d$ dal centro delle due particelle.

Sia v la velocità della particella; il volume efficace spazzato dalla molecola nel tempo Δt sarà: $\pi d^2 v \Delta t$.

Poiché N/V è il numero di molecole per unità di volume, il numero di collisioni in Δt sarà: $(\pi d^2 v \Delta t) \cdot (N/V)$,

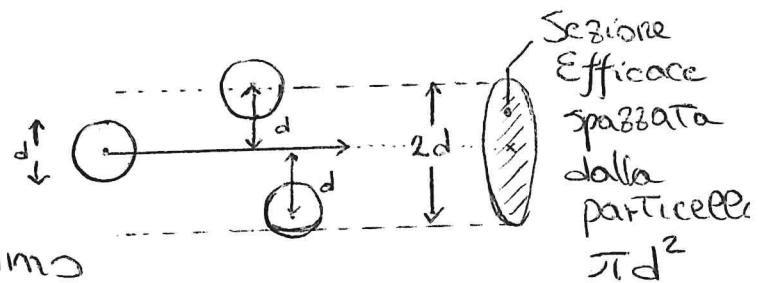
da cui:

$$\lambda = \frac{\overset{\substack{\nearrow \text{distanza percorsa} \\ \text{in } \Delta t}}{v \Delta t}}{\pi d^2 v \Delta t N/V} = \frac{1}{\pi d^2 N/V}$$

Introducendo nella trattazione anche il movimento delle molecole urtate si arriva a:

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2} \pi d^2 N/V} = \frac{k_B T \text{ (Cammino Libero Medio)}}{\sqrt{2} p \pi d^2}$$

usando:
 $pV = Nk_B T$



Esempio: Cammino libero medio, e frequenza urti

Si consideri ossigeno a $T=300\text{K}$ e pressione $p=1,01 \cdot 10^5\text{Pa}$.
Assumendo che il diametro delle molecole sia $d=290\text{pm}$
e la velocità media 450m/s si stimi λ e la
frequenza degli urti:

$$\lambda = \frac{k_B T}{\sqrt{2} \pi d^2 p} \sim 10^{-7}\text{m}$$

Il tempo che intercorre tra due urti sarà:

$$\bar{t} = \frac{\lambda}{v} \approx \frac{10^{-7}\text{m}}{450\text{m/s}} \approx 2 \cdot 10^{-10}\text{s}$$

e dunque la frequenza delle collisioni

$$\nu = \frac{1}{\bar{t}} \approx \frac{1}{2 \cdot 10^{-10}\text{s}} \approx 5 \cdot 10^9\text{s}^{-1}$$

→ Nota: La coda ad alta velocità della distribuzione di Maxwell ha molta rilevanza per vari processi fisici in cui è presente un'energia "soglia" perché il processo abbia luogo, come l'evaporazione delle molecole d'acqua dalla superficie di uno specchio d'acqua; solo le molecole più energetiche, ovvero ~~con velocità~~ ~~v~~ che popolano la coda ad alta velocità della distribuzione di Maxwell, riescono a "sfuggire" dalla superficie ed evaporare nell'atmosfera.

Max Distribuzione:

$$-\frac{dP}{dv} = \text{cost} \left[2v e^{-\text{cost} v^2} - v^2 2v \text{cost} e^{-\text{cost} v^2} \right] = 0 \xrightarrow{v=0} 1 - \frac{mv^2}{2k_B T} = 0$$

Velocità Media $t = v^2 \quad dt = 2v dv$

$$\bar{v} = B \int_0^\infty dv v^3 e^{-Av^2} = B \int_0^\infty dt \frac{1}{2v} v^3 e^{-At} = \frac{B}{2} \int_0^\infty dt t e^{-At} \quad \left(\int f g' = f g - \int f' g \right)$$

$$= \frac{B}{2} \left[\frac{-t}{A} e^{-At} - \int_0^\infty dt \frac{e^{-At}}{A} \right] = \frac{B}{2} \left[-\frac{t}{A} e^{-At} + \frac{e^{-At}}{A^2} \right]$$

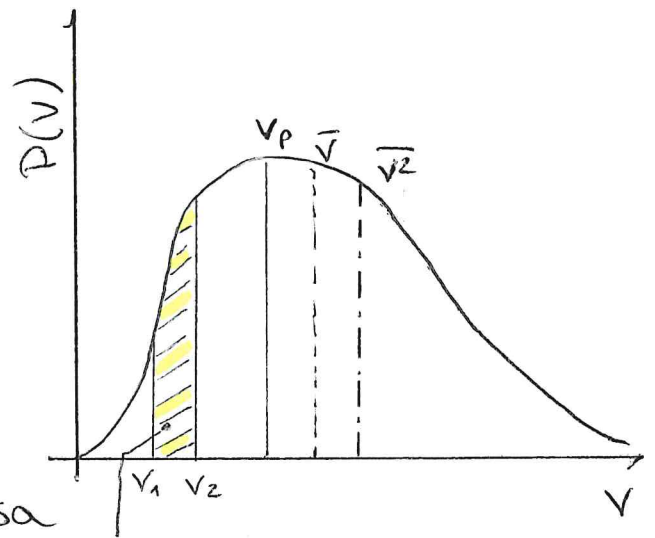
Distribuzione delle Velocità:

• Nel 1852 Maxwell derivò la distribuzione di probabilità:

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

Distribuzione delle
velocità di
Maxwell

↓
Fornisce la probabilità che
una particella ^{abbia} v (ovvero la
frazione di particelle attese ^{con una} v)
velocità compresa tra v e
 $v+dv$.



E.g. la probabilità di avere
una molecola con velocità compresa

Tra v_1 e v_2 sarà data da $P(v_1, v_2) = \int_{v_1}^{v_2} P(v) dv$, ovvero l'area
sottesa alla curva tra i due estremi.

Dalla relazione di Maxwell possiamo derivare:

• Velocità più probabile:

(risolvendo $\frac{dP}{dv} = 0$)

$$v_p = \sqrt{\frac{2k_B T}{m}}$$

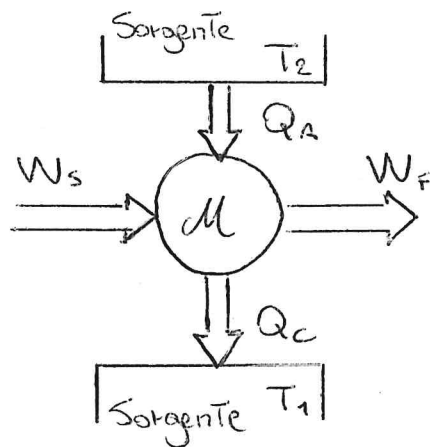
• Velocità Media

$$\bar{v} = \int_0^{\infty} dv v P(v) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} v_p = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}}$$

• Velocità quadratica
Media

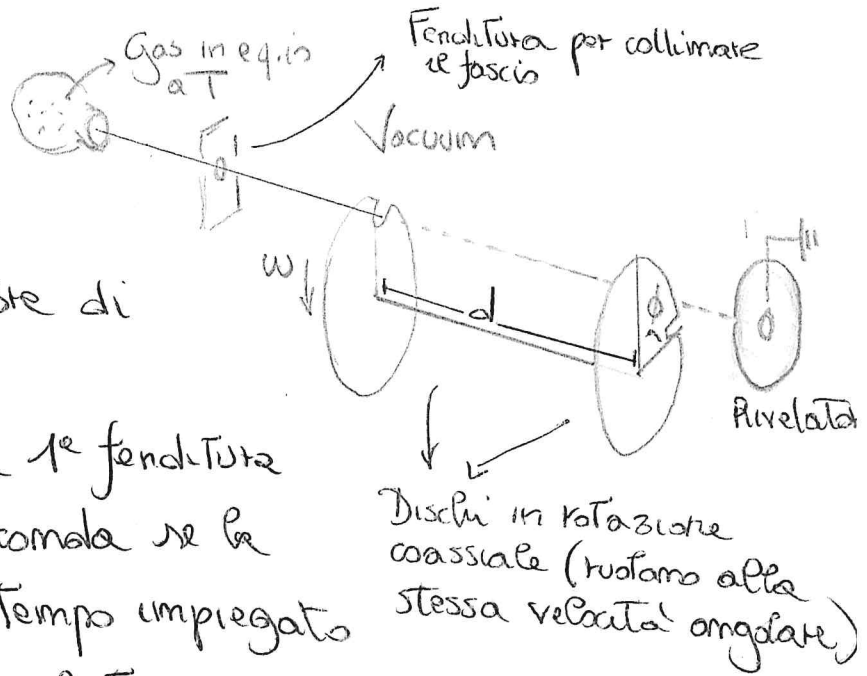
$$\bar{v}^2 = \left[\int_0^{\infty} dv v^2 P(v) \right]^{1/2} = \sqrt{\frac{3}{2}} v_p = \sqrt{\frac{3k_B T}{m}}$$

Rappresentazione Grafica Macchina Termica:



• Selettore di Velocità

- È possibile verificare sperimentalmente la distribuzione Maxwelliana delle velocità con un selettore di velocità.



Una molecola che supera la 1^a fenditura può attraversare anche la seconda se la sua velocità è tale che il tempo impiegato a percorrere "d" è uguale al tempo impiegato dai dischi per ruotare dell'angolo di "sfasamento" ϕ :

$$t = \frac{d}{v} = \frac{\phi}{\omega} \Rightarrow v = \frac{\omega d}{\phi} \Rightarrow \text{Velocità selezionata dal selettore}$$

• Trasformazioni Cicliche, Macchine Termiche & Rendimento

→ Una Trasformazione ciclica, o ciclo, è una Trasformazione in cui lo stato finale coincide con quello iniziale: $\Delta U = 0 \stackrel{\text{I.P.T.}}{\Rightarrow} Q = W$

• Macchina Termica: se nel ciclo la macchina assorbe calore ($Q > 0$) e produce lavoro ($W > 0$)

• Macchina Frigorifera: se nel ciclo la macchina assorbe lavoro dall'esterno ($W < 0$) per estrarre calore da una o più sorgenti fredde e cederselo a sorgenti calde.

→ Per un ciclo possiamo scrivere in genere:

$$\begin{array}{ccc}
 \begin{array}{l} \text{Calore} \\ \text{Totale} \\ \text{Scambiato} \end{array} \swarrow & Q = Q_A + Q_C & \searrow \\
 & \downarrow & \downarrow \\
 \begin{array}{l} \text{Calore} \\ \text{Assorbito} \\ (>0) \end{array} & & \begin{array}{l} \text{Calore} \\ \text{Ceduto} \\ (<0) \end{array}
 \end{array}
 \quad \& \quad
 \begin{array}{l} \text{Lavoro Totale scambiato} \\ W = W_F + W_S \\ \downarrow \qquad \qquad \downarrow \\ \text{Lavoro Compuito} \quad \text{Lavoro Subito} \\ (>0) \qquad \qquad (<0) \end{array}$$

e definire il rendimento come:

$$\eta = \frac{W}{Q_A} = \frac{Q_A + Q_C}{Q_A} = 1 + \frac{Q_C}{Q_A} = 1 - \frac{|Q_C|}{Q_A} \quad \left(\begin{array}{l} \text{Rendimento} \\ \text{Ciclo} \\ \text{Termico} \end{array} \right)$$

Quanto percentuale di calore assorbito che viene trasformato in lavoro

~> Sperimentalmente si osserva sempre:

$$0 \leq \eta < 1$$

ovvero:

$$W < Q_A, \quad |Q_C| < Q_A, \quad Q_C \neq 0$$

Solo una frazione del calore assorbito viene trasformata in lavoro, il resto viene sempre ceduto ($Q_C \neq 0$). Come vedremo queste "limitazioni" sono legate al II principio della Termodinamica.

• Per un ciclo frigorifero l'efficienza viene invece definita come:

$$\epsilon = \frac{Q_A}{|W|}$$

↗ Calore Assorbito dalla Sorgente Fredda
↘ Lavoro Assorbito dalla Macchina Frigo

per le macchine frigorifere abbiamo che:

$$|Q_C| > Q_A \Rightarrow W < 0$$

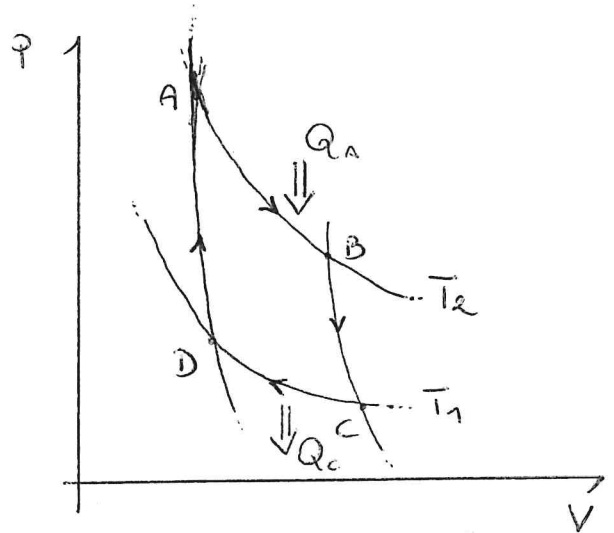
↙
Calore Ceduto alla
Sorgente Calda

ovvero bisogna fornire lavoro alla macchina perché avvenga il ciclo frigorifero → Anche questa "limitazione" rappresenta un aspetto del II principio.

• Ciclo di Carnot

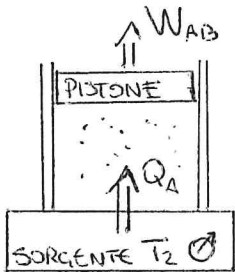
→ Costituito da 4 Trasformazioni Reversibili di un gas ideale:

- i) \overline{AB} : Espansione Isoterma Reversibile
- ii) \overline{BC} : Espansione Adiabatica Reversibile
- iii) \overline{CD} : Compressione Isoterma Reversibile
- iv) \overline{DA} : Compressione Adiabatica Reversibile



E.g. Si consideri contenitore con pistone:

• \overline{AB}



• Espansione Isoterma Reversibile:

$$\Delta U = 0 \Rightarrow W_{AB} = Q_A \rightarrow \text{Calore Assorbito dalla Sorgente}$$

$$W_{AB} = \int_A^B p dV = nRT_2 \ln \frac{V_B}{V_A} = Q_A$$

• \overline{BC}



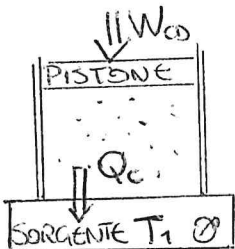
• Espansione Adiabatica Reversibile:

Tolgo il contenitore dalla sorgente e faccio espandere il gas fin tanto che raggiunge T_1

$$T_2 V_B^{\gamma-1} = T_1 V_C^{\gamma-1} ; \quad \Delta Q = 0$$

$$W_{BC} = -\Delta U_{BC} = nC_V (T_2 - T_1)$$

• \overline{CD}



• Compressione ~~Adiabatica~~ ^{Isoterma} Reversibile:

Metto il contenitore a contatto con la sorgente a T_1 , e comprimo il gas:

$$W_{CD} = Q_C = nRT_1 \ln \frac{V_D}{V_C} < 0$$

$$\therefore V_C/V_D = V_B/V_A$$

Per le 2 trasformazioni Adiabatiche abbiamo:

$$\begin{aligned} T_2 V_B^{\gamma-1} &= T_1 V_C^{\gamma-1} \\ T_2 V_A^{\gamma-1} &= T_1 V_D^{\gamma-1} \end{aligned} \rightarrow \begin{array}{l} \text{divido} \\ \text{membro a} \\ \text{membro} \end{array} \left(\frac{V_B}{V_A} \right)^{\gamma-1} = \left(\frac{V_C}{V_D} \right)^{\gamma-1} \rightarrow \frac{V_B}{V_A} = \frac{V_C}{V_D}$$

elevo a
 $\frac{1}{(\gamma-1)}$ i membri

$$\Rightarrow \frac{\ln(V_D/V_C)}{\ln(V_B/V_A)} = \frac{-\ln(V_C/V_D)}{\ln(V_B/V_A)} = -1$$

$$\left. \begin{aligned} Q_{AB} = W_{AB} = mRT_2 \ln(V_B/V_A) > 0 \\ Q_{CO} = W_{CO} = mRT_1 \ln(V_D/V_C) < 0 \end{aligned} \right\} \begin{array}{l} \text{Come nel} \\ \text{ciclo di Carnot} \end{array}$$

(*) Lungo le isocore \overline{BC} e \overline{DA} il gas cede/assorbe calore da una serie infinita di sorgenti (ovvero una sorgente a T variabile), il cosiddetto rigeneratore \rightarrow il fluido di lavoro si raffredda (\overline{BC}) cedendo calore al rigeneratore; il calore viene poi restituito dal rigeneratore al fluido lavoro nella fase di riscaldamento (\overline{DA})
Gli unici scambi di calore con sorgenti esterne avvengono lungo le trasformazioni ISOTERME

• \overline{DA}



• Compressione Adiabatica Reversibile
Tolgo il contenitore dalla sorgente a T_1
e comprimiamo il gas fino a raggiungere
le condizioni iniziali (T_2, p_A, V_A)

$$T_2 V_A^{\gamma-1} = T_1 V_D^{\gamma-1}$$

$$W_{DA} = -\Delta U_{DA} = m c_v (T_1 - T_2) = -W_{BC}$$

Complessivamente avremo:

$$Q = Q_A + Q_C = W = W_{AB} + W_{BC} + W_{CD} + W_{DA} = W_{AB} + W_{CD}$$

Il rendimento del ciclo sarà:

$$\eta = 1 + \frac{Q_C}{Q_A} = 1 + \frac{m R T_1 \ln(V_D/V_C)}{m R T_2 \ln(V_B/V_A)} = 1 - \frac{T_1}{T_2}$$

• Un ciclo di Carnot percorso in senso inverso costituisce un
esempio di ciclo frigorifero Reversibile; e' efficienza del
ciclo frigo sarà:

$$\epsilon = \frac{Q_{DC}}{|W|} = \frac{Q_{DC}}{|Q_{DC} + Q_{BA}|} = \frac{m R T_1 \ln(V_C/V_D)}{m R T_2 \ln(V_B/V_A) - m R T_1 \ln(V_C/V_D)} = \frac{T_1}{T_2 - T_1}$$

$V_B/V_A = V_C/V_D$

calore assorbito

lavoro speso sulla macchina frigo

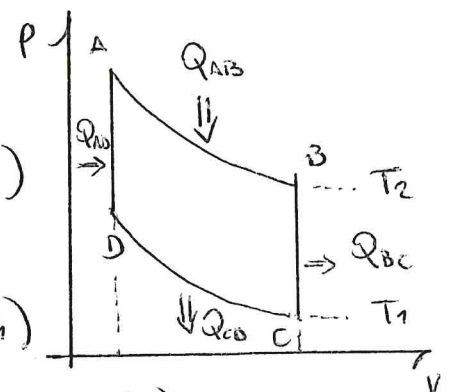
• Motore di Stirling (Ideale)

\overline{AB} : Espansione Isoterma Rev. (T_2)

\overline{BC} : Isocora Reversibile ($T_2 \rightarrow T_1$) $\Rightarrow Q_{BC} = \Delta U_{BC} = m c_v (T_1 - T_2)$

\overline{CD} : Compressione Isoterma (T_1)

\overline{DA} : Isocora Reversibile ($T_1 \rightarrow T_2$) $\Rightarrow Q_{DA} = \Delta U_{DA} = m c_v (T_2 - T_1)$



$Q_{BC} = -Q_{DA} \Rightarrow$ il calore scambiato e' solo Q_{AB} e $Q_{CD} \Rightarrow \eta_{St} = \eta_{Carnot}$ 58

Nota: Trasformazioni Reversibili & IRREVERSIBILI:

Quando viene compiuta una Trasformazione reversibile da uno stato A ad uno B, con scambio delle quantità Q_{AB} e W_{AB} tra sistema ed ambiente, è sempre possibile ripercorrerla in senso inverso, scambiando le quantità $-Q_{AB}$ e $-W_{BA}$, e tornando allo stato iniziale (sia SISTEMA che AMBIENTE).

Al contrario, quando avviene una Trasformazione IRREVERSIBILE non è possibile tornare allo stato iniziale (SISTEMA+AMBIENTE) senza modificare il resto dell'universo. Il sistema può essere riportato allo stato iniziale attraverso altre trasformazioni, ma l'ambiente subisce una modifica IRREVERSIBILE.