Recap:

Teoria Cinetica dei Gas:

$$p = \frac{Nm}{V} \frac{\overline{V^2}}{3}$$

(Equazione di Joule-Clausius-Kröning)

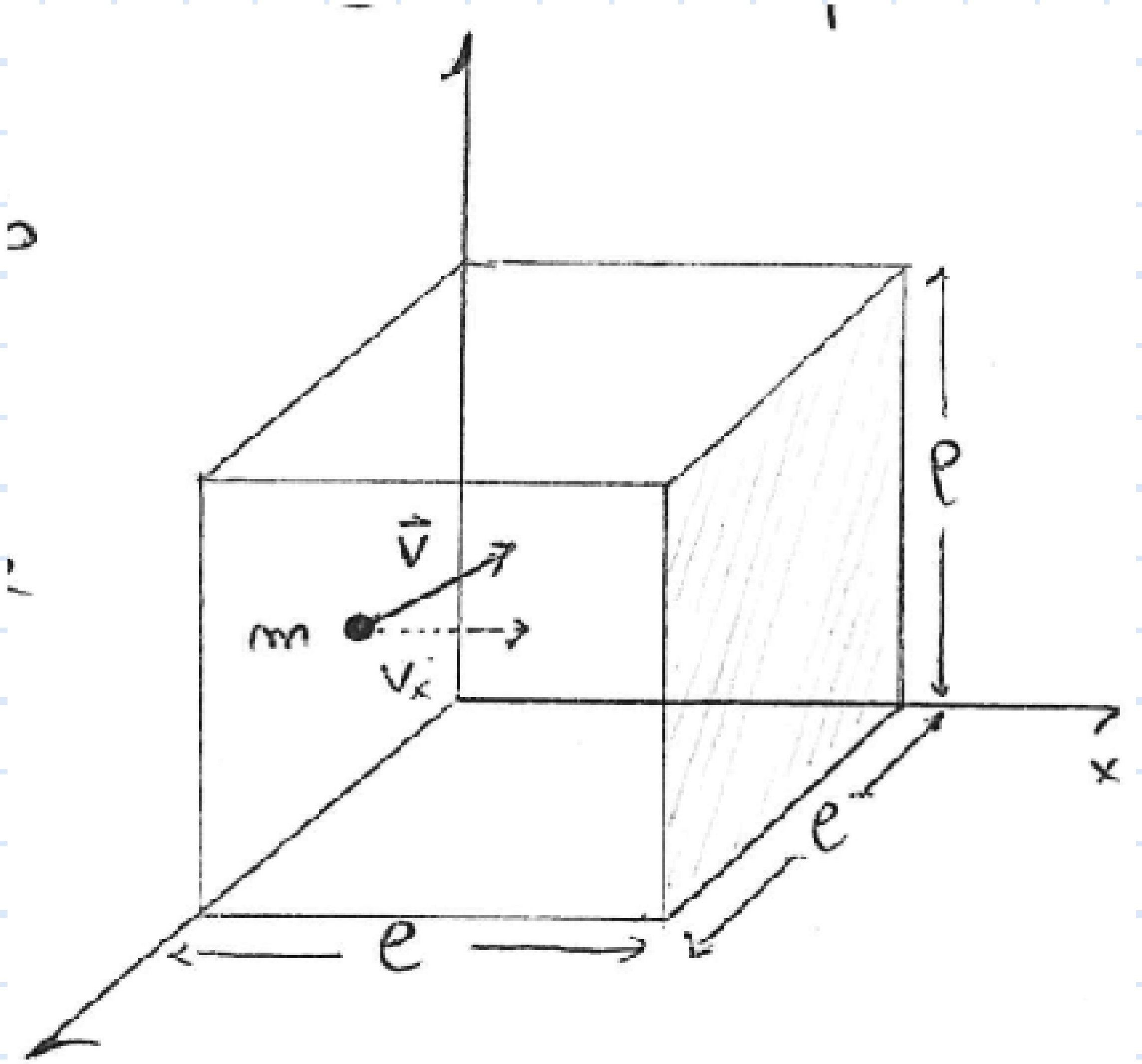
$$\overline{E}_K = \frac{3}{2} K_B T$$

Energia Cinetica Media Traslazionale di una molecola di gas ideale

$$\overline{V} = \sqrt{\frac{3K_BT}{m}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$$

$M \rightarrow$ massa molare

Velocità quadratica media per un gas ideale



Recap:

Teoria Cinetica dei Gas:

$$\bar{E}_k = \frac{\ell}{2} K_B T$$

(Equipartizione dell'energia)

$$\Rightarrow C_V = \frac{\ell}{2} R$$

Calore Specifico Molare a Volume Costante

→ Molecole Monoatomiche ($\ell = 3$) $\quad C_V = \frac{3}{2} R \quad \left(C_p = \frac{5}{2} R \right)$

usando $C_p - C_V = R$

→ Molecole Biatomiche ($\ell = 5$) $\quad C_V = \frac{5}{2} R \quad \left(C_p = \frac{7}{2} R \right)$

Cammino Libero Medio:
Distanza media percorsa da una molecola tra due collisioni

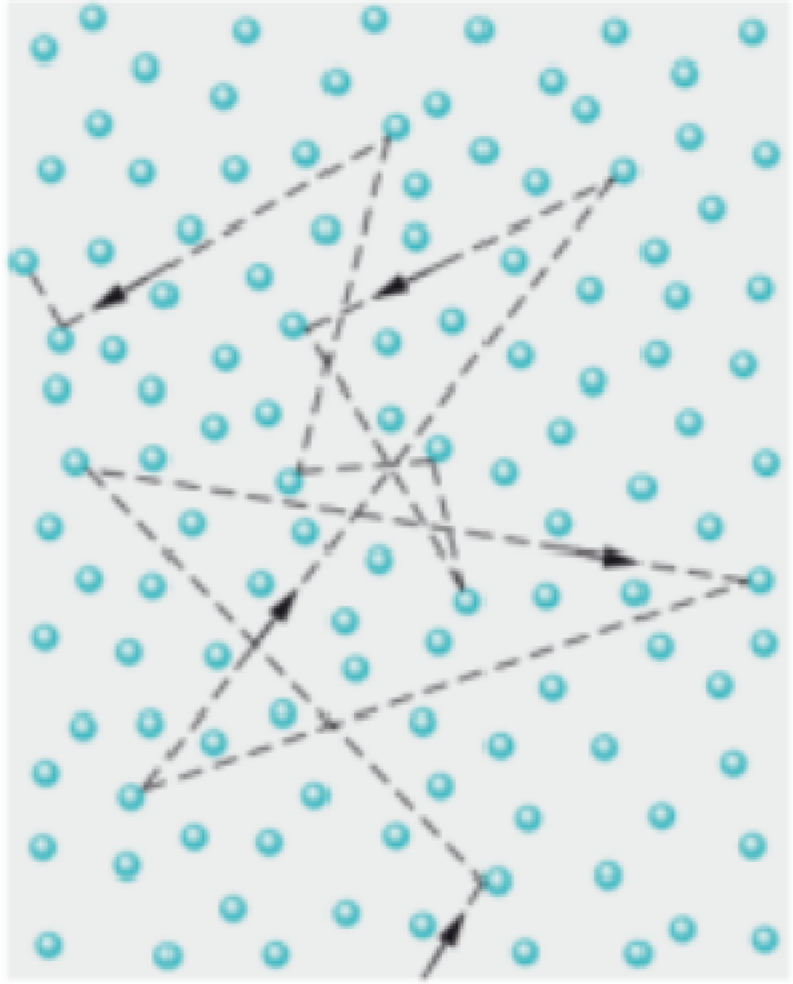
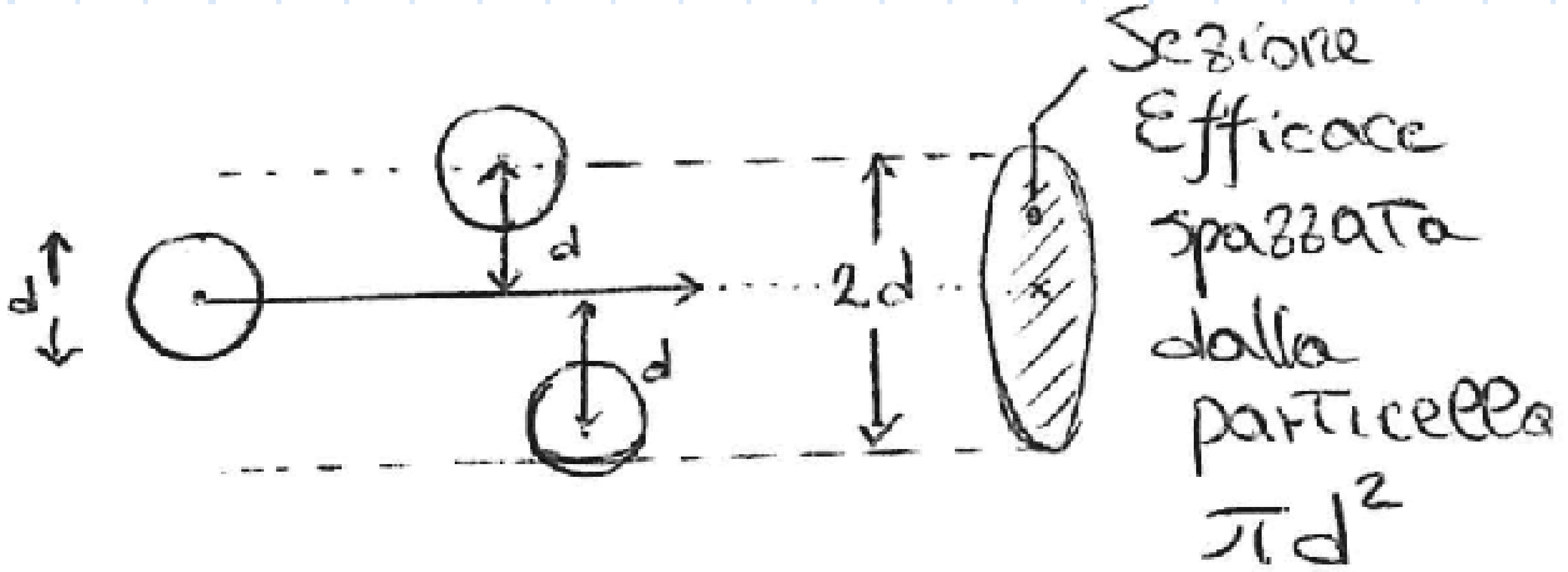


Figura 19.5 Una molecola in moto in un gas collide con altre molecole durante il suo percorso. Sebbene le altre molecole siano rappresentate in posizioni stazionarie, anch'esse sono in moto in modo simile.



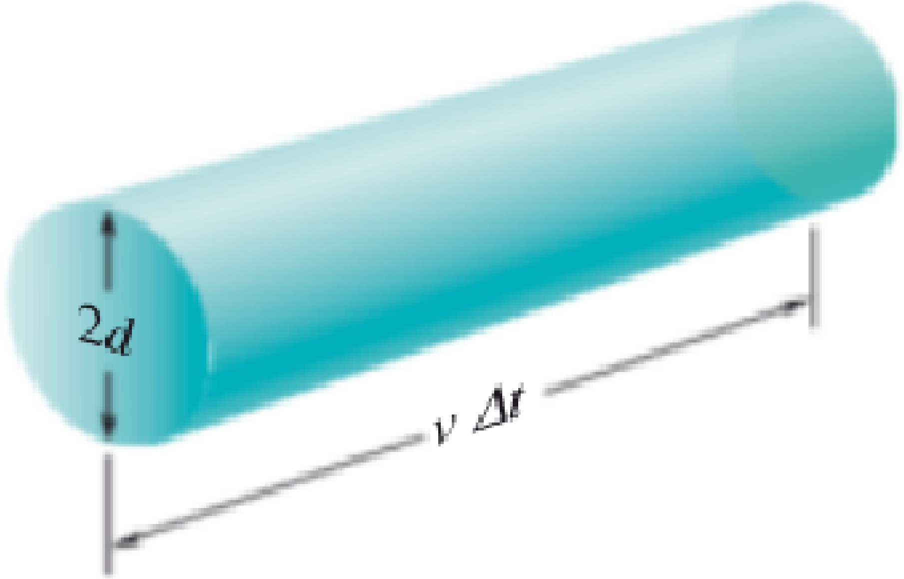
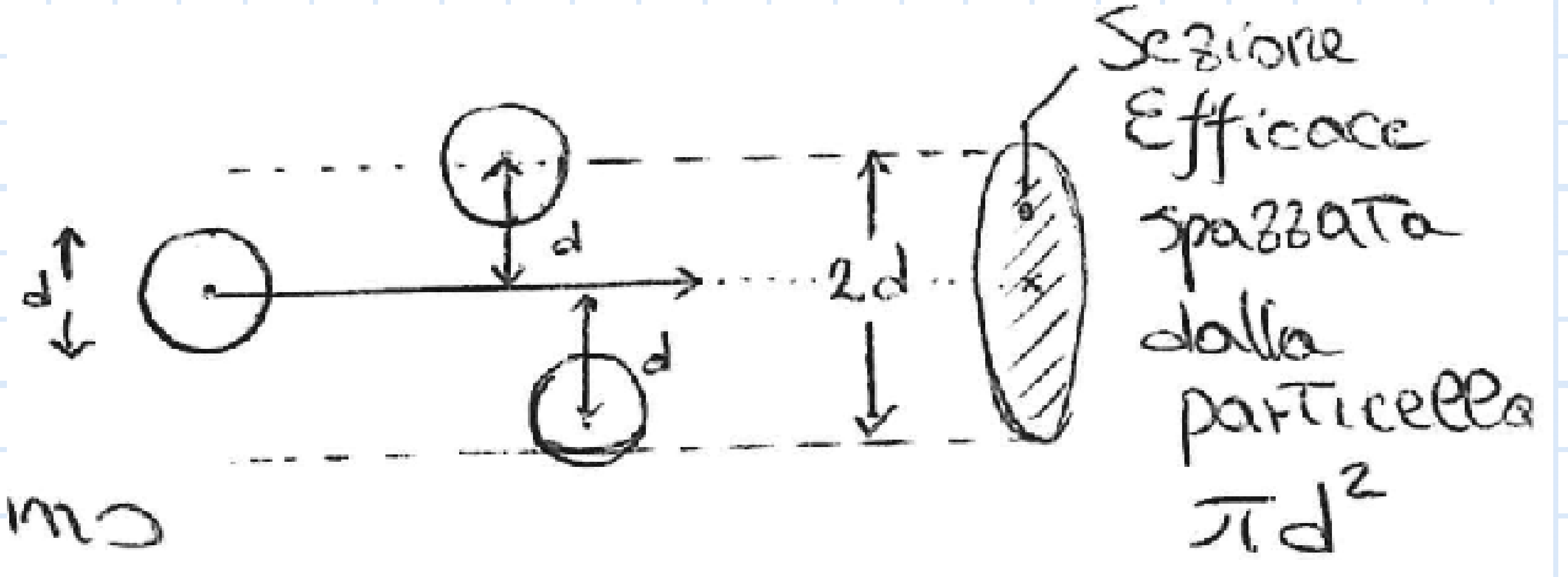


Figura 19.7 Nel tempo ΔT la molecola in moto percorre un cilindro di lunghezza $v\Delta t$ e raggio d. Il cilindro è mostrato rettificato per convenienza.

Cammino Libero Medio:
Distanza media percorsa da una molecola tra due collisioni

$$\underbrace{\pi d^2}_{\text{Sezione}} \cdot \underbrace{\overset{\text{Velocità}}{v}\Delta t}_{h} = V_{cilindro}$$



$$\rho = N / V_{Recipiente}$$

Numero di collisioni in $\Delta t = V_{cilindro}\,\rho$

Cammino Libero Medio

$$\lambda = \frac{v\Delta t}{V_{cilindro}\,\rho} = \frac{\cancel{v\Delta t}}{\pi d^2 \cancel{v\Delta t}\, N / V_{Rec}} = \frac{1}{\pi d^2 N / V}$$

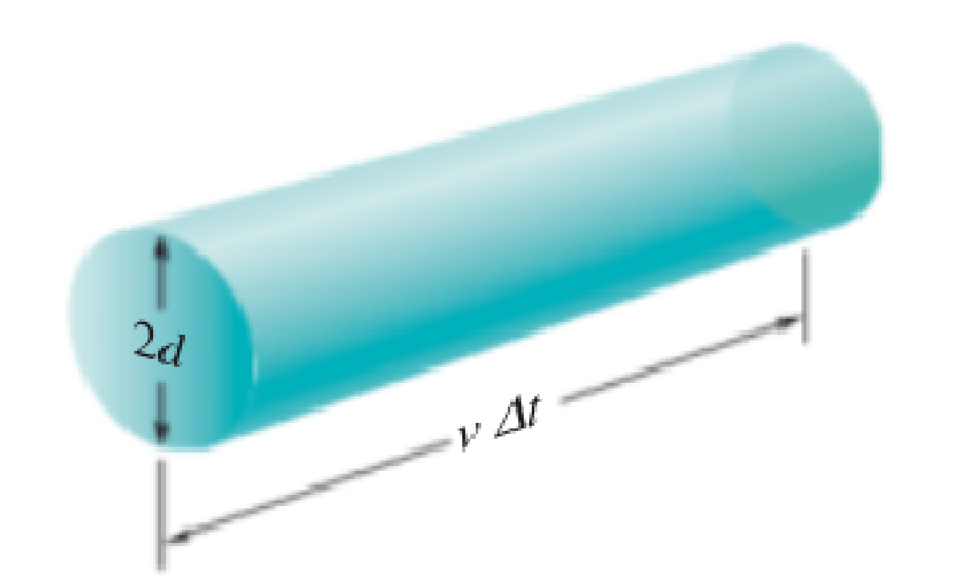
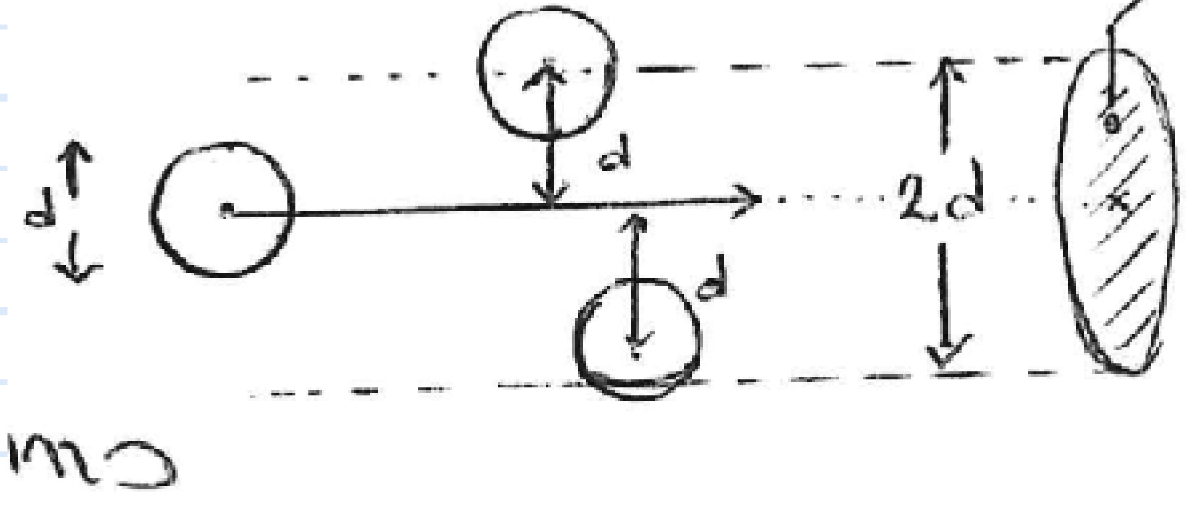


Figura 19.7 Nel tempo ΔT la molecola in moto percorre un cilindro di lunghezza $v\Delta t$ e raggio d. Il cilindro è mostrato rettificato per convenienza.

Cammino Libero Medio:
Distanza media percorsa da una molecola tra due collisioni

Se consideriamo anche il movimento delle altre molecole.



$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}\,\pi d^2 N/V} =$$

$$pV = nRT = Nk_BT \Rightarrow \frac{N}{V} = \frac{p}{k_BT}$$

k_B → Costante di Boltzmann

$$\lambda = \frac{k_BT}{\sqrt{2}\,p\pi d^2}$$

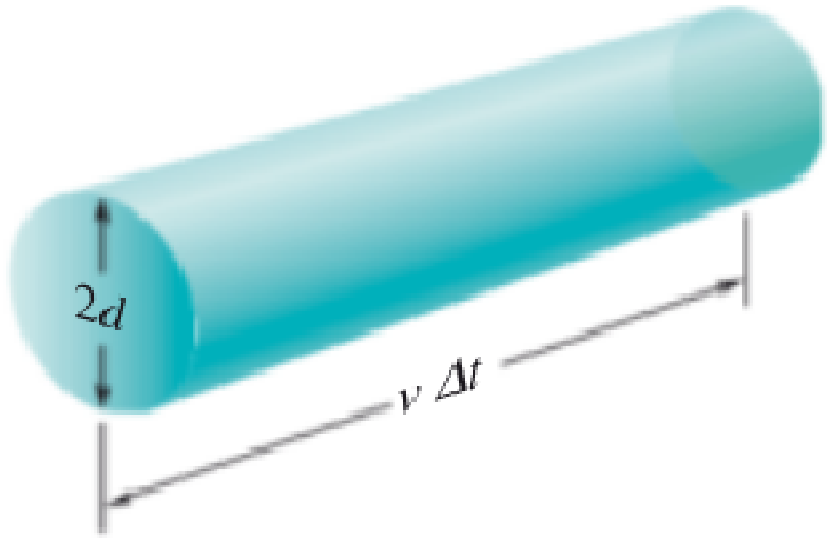


Figura 19.7 Nel tempo ΔT la molecola in moto percorre un cilindro di lunghezza $v\Delta t$ e raggio d. Il cilindro è mostrato rettificato per convenienza.

Esempio: Cammino Libero Medio e Frequanza Urti

Si consideri dell'ossigeno a T=300 K e p=1,01e05 Pa. Assumendo che il diametro delle molecole sia d=290pm, e la velocità media 450 m/s si stimi i) il cammino libero medio e ii) la frequenza degli urti tra molecole.

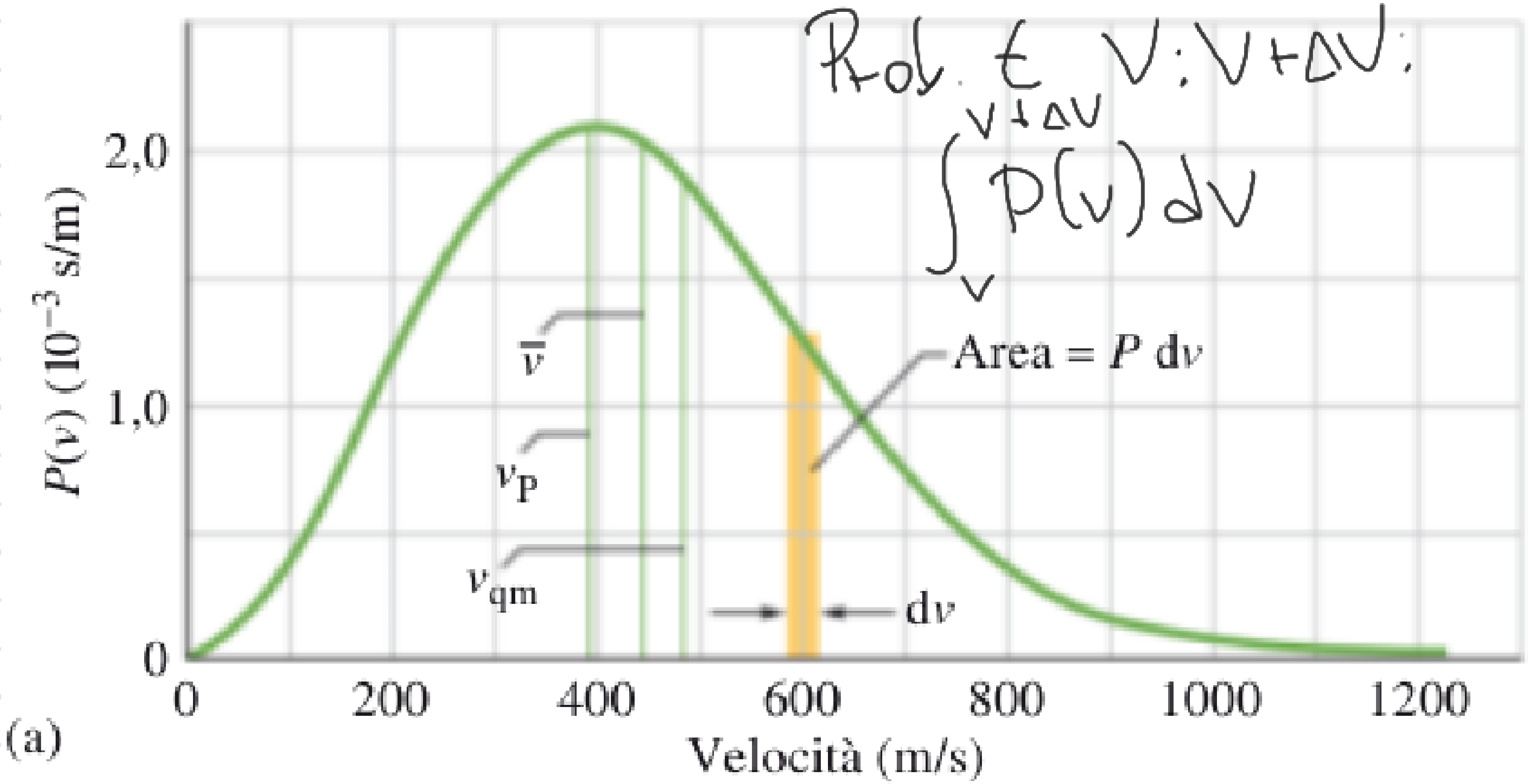
i) $\lambda = \dfrac{K_B T}{\sqrt{2}\pi d^2 p} \sim 10^{-7}\,m$

ii) Tempo che intercorre tra 2 urti:

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

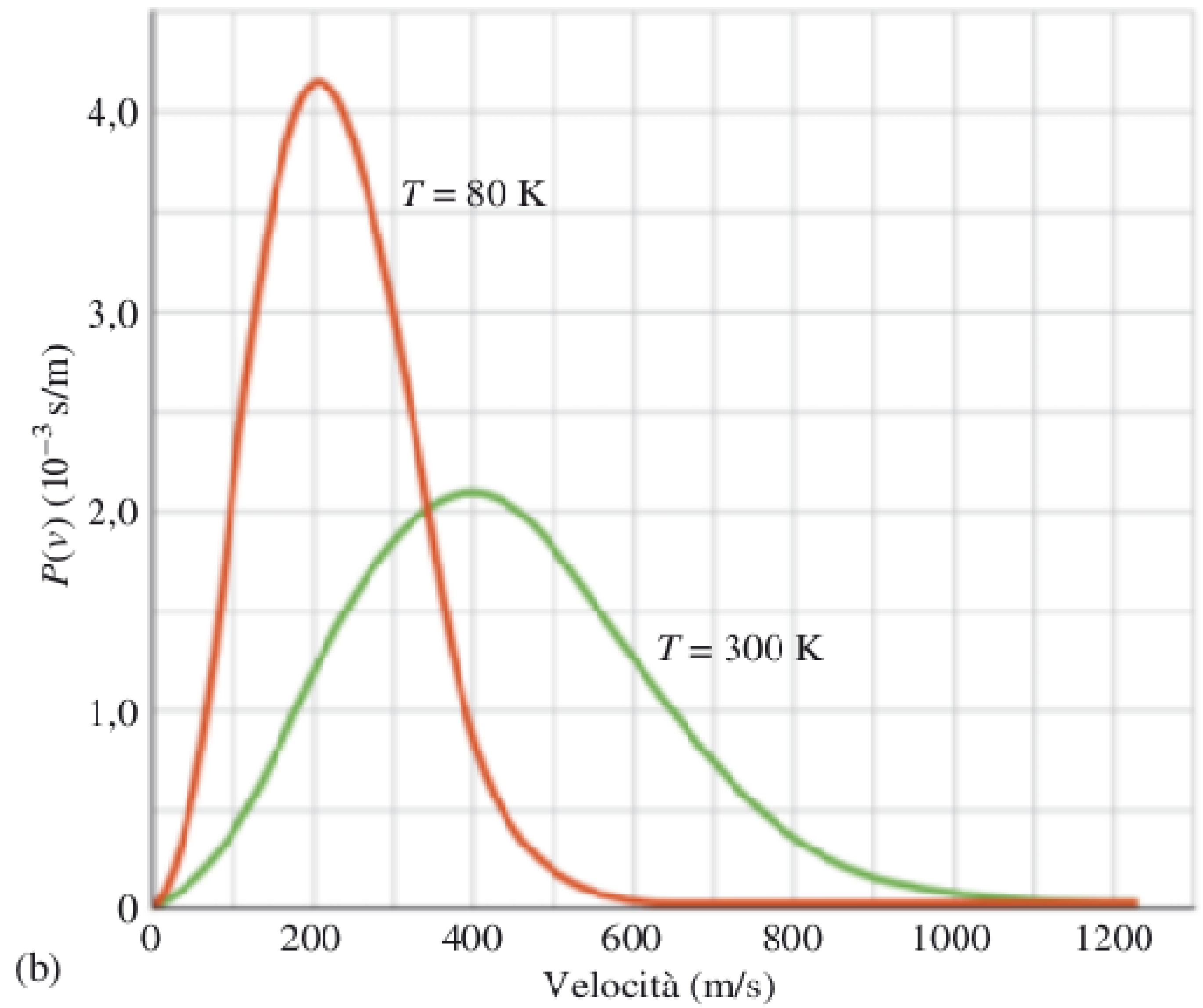
Quindi la frequenza sarà: $\nu = \dfrac{1}{t} = \dfrac{1}{2\cdot 10^{-10}\,s} \sim 5\cdot 10^{9}\,s^{-1}$

Distribuzione delle velocità molecolari:



Prob. $\in v : v+\Delta v$:

$$\int_v^{v+\Delta v} P(v)\,dv$$



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

(distribuzione delle velocità di Maxwell)

Distribuzione delle velocità molecolari:

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

Velocità più probabile

$$\frac{dP}{dv} = \text{cost} \cdot \left[2ve^{-Av^2} - v^2 2vAe^{-Av^2}\right] = 0$$

$$2ve^{-Av^2}\left[1 - v^2A\right] = 0 \quad \begin{cases} v = 0 \\ 1 - \frac{mv^2}{2k_BT} = 0 \rightarrow \end{cases}$$

$$v_p = \sqrt{\frac{2k_BT}{m}}$$

$$P(v) = \overbrace{4\pi\left(\frac{m}{2\pi k_b T}\right)^{3/2}}^{B} v^2 e^{-\underbrace{\frac{m v^2}{2 k_b T}}_{A}}$$

$$t = v^2 \qquad dt = 2v\,dv$$

Velocità Media: $\frac{1}{N}\sum_i^N v_i P_i$

$$\bar{v} = \int_0^\infty dv\, P(v)\, v = B\int_0^\infty dv\, v^3 e^{-Av^2} = B\int_0^\infty \frac{dt}{2\cancel{v}} v^{\cancel{3}\,2} e^{-At}$$

$$= \frac{B}{2}\int_0^\infty dt\, t e^{-At} = \frac{B}{2}\left[-\frac{t}{A}e^{-At} + \frac{e^{-At}}{A^2}\right]_0^\infty =$$

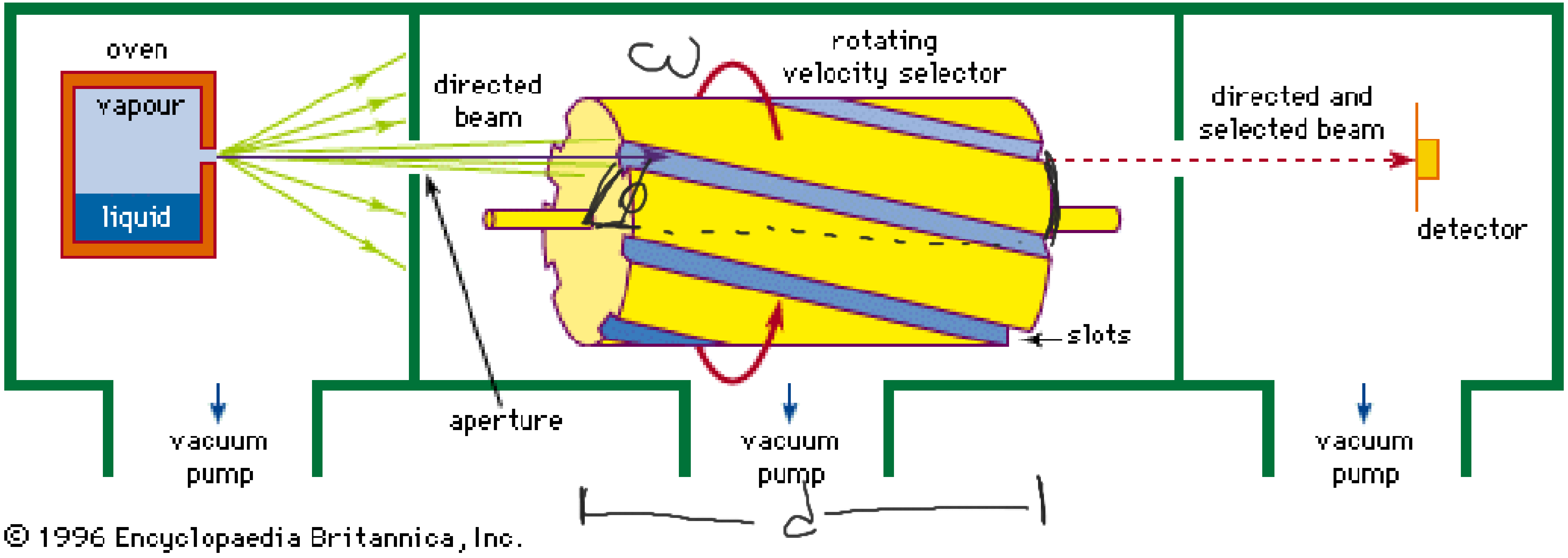
$$\bar{v} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} v_p = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}}$$

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

Velocità quadratica Media:

$$\bar{v}_{qm} = \left[\int dv\, P(v)\, v^2\right]^{1/2} = \sqrt{\frac{3}{2}}\, v_p = \sqrt{\frac{3K_BT}{m}}$$

Selettore di velocità:



$$t = \frac{d}{v} = \frac{\phi}{\omega} \Rightarrow v = \frac{\omega d}{\phi}$$

Velocità selezionata dal selettore

Trasformazioni Cicliche, Macchine Termiche e Frigorifere:

→ Una Trasformazione ciclica, o ciclo, e' una Trasformazione in cui lo stato finale coincide con quello iniziale: $\Delta U = 0 \overset{I\,p.T.}{\Longrightarrow} Q = W$

- 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 cederlo a sorgenti calde.

Rendimento di un ciclo termico:

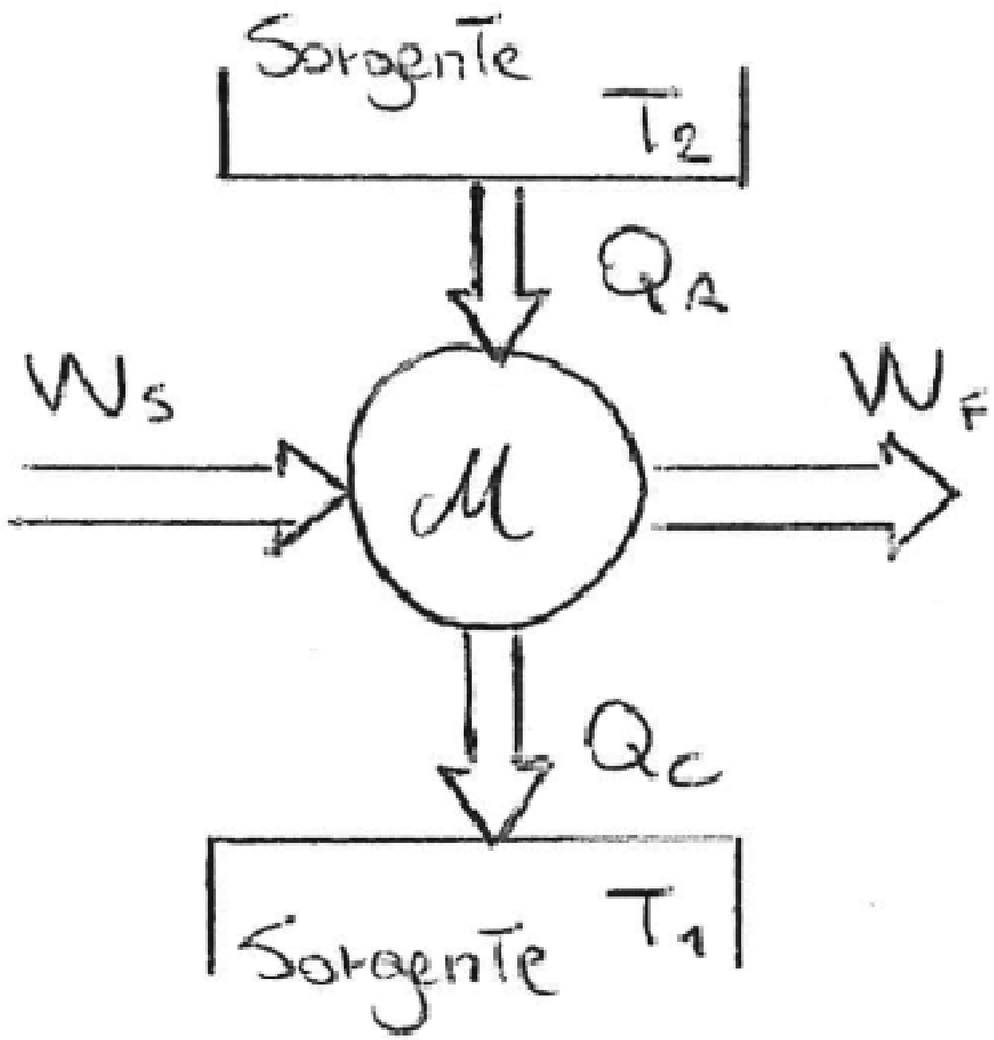
$$\underset{>0}{Q = Q_A} + \underset{<0}{Q_C} \quad \& \quad W = \underset{>0}{W_F} + \underset{<0}{W_S}$$

Rendimento di una M. Termica:

$$\eta = \frac{W}{Q_A} = \frac{Q_A + Q_C}{Q_A} = 1 + \frac{Q_C}{Q_A} = 1 - \frac{|Q_C|}{Q_A}$$

$$\Delta U = 0 \rightarrow W = Q$$

Sperimentalmente $0 \leq \eta < 1 \rightarrow Q_C \neq 0$

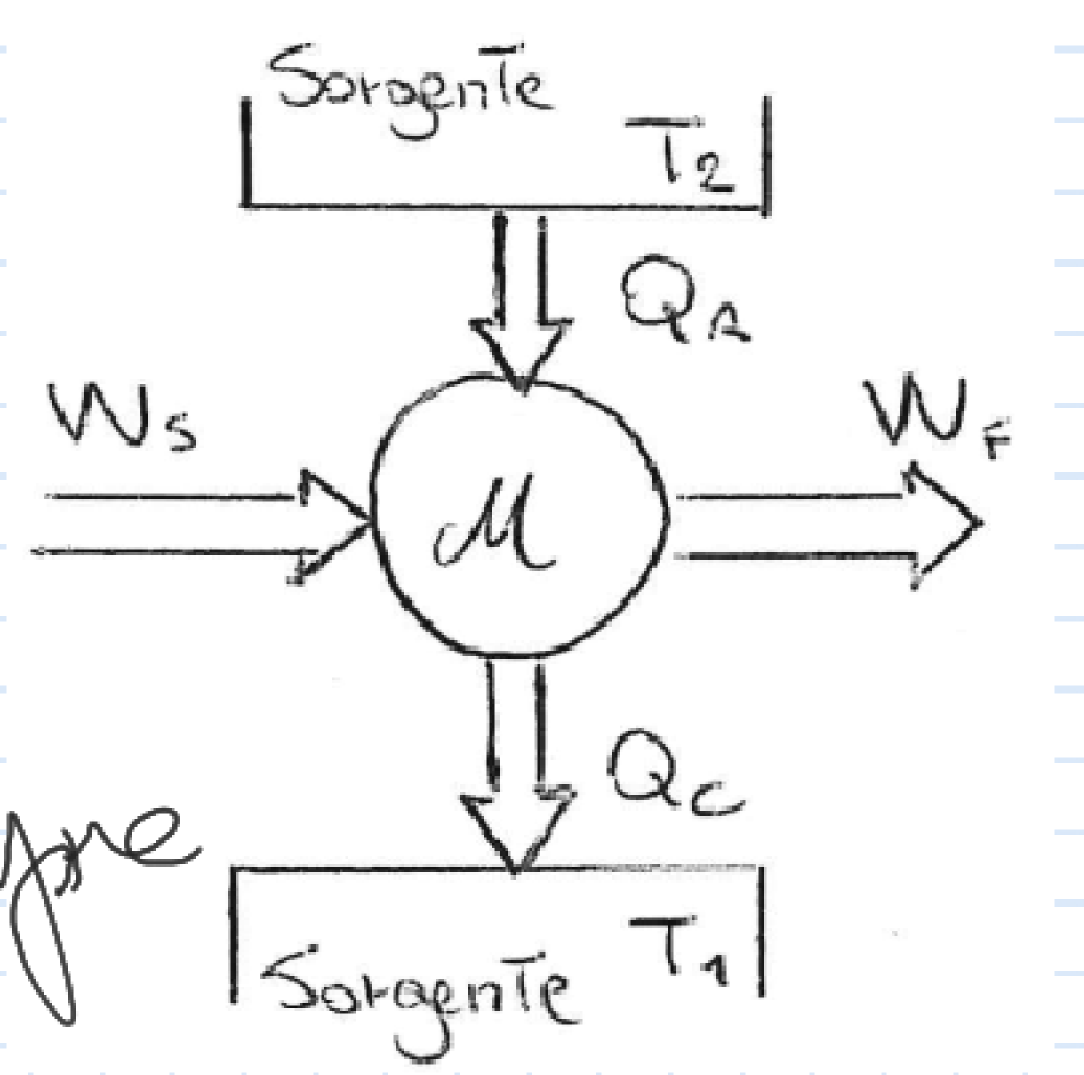


Efficienza di un ciclo frigorifero:

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

$Q_A \rightarrow$ Calore Assorbito dalla sorgente Fredda

$|W| \rightarrow$ Lavoro Assorbito o compiuto sulla macchina frigo



$$\underbrace{|Q_c|}_{\text{Calore Ceduto alla sorgente calda}} > Q_A \Rightarrow W < 0 \Rightarrow$$

Bisogna sempre fornire lavoro alla macchina perché avvenga il ciclo frigorifero

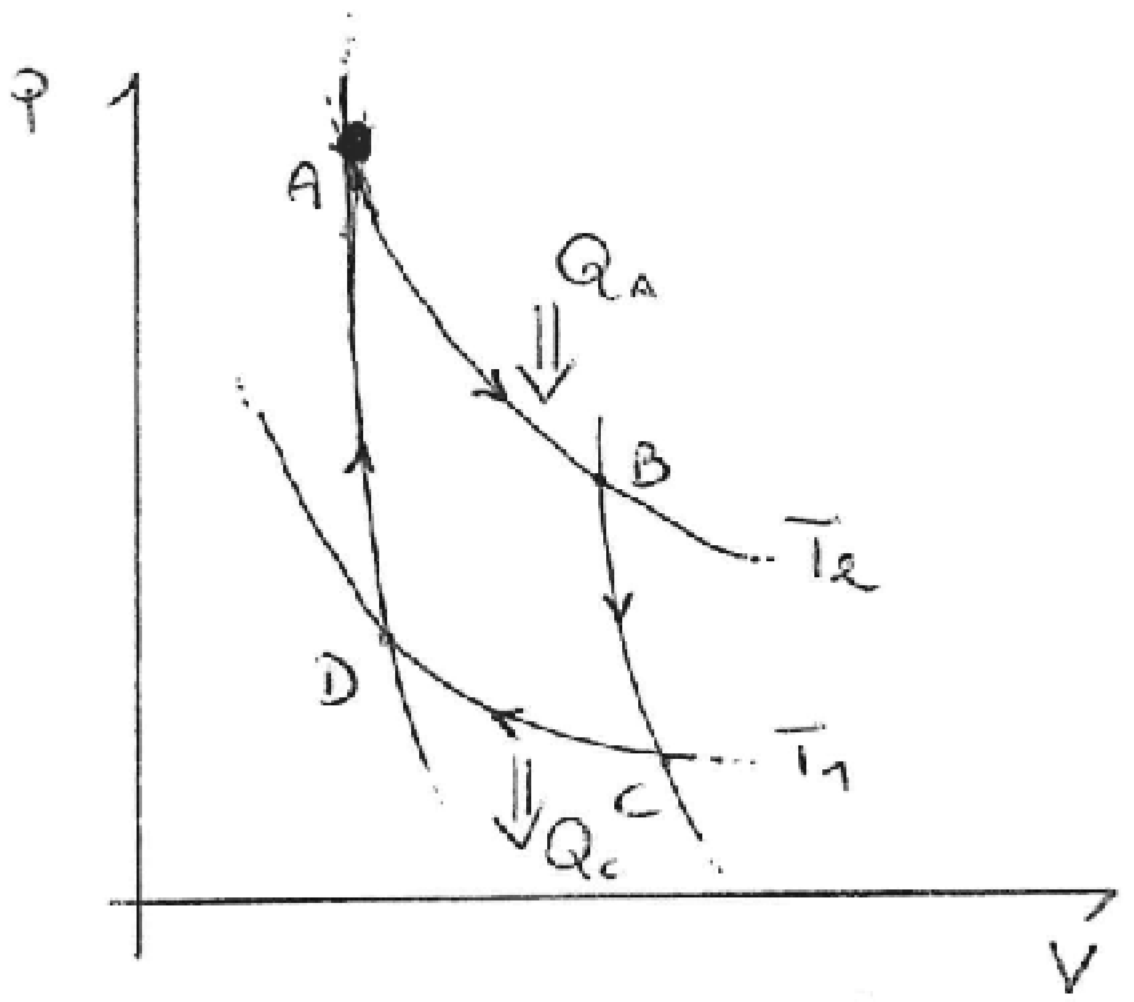
Ciclo di Carnot:

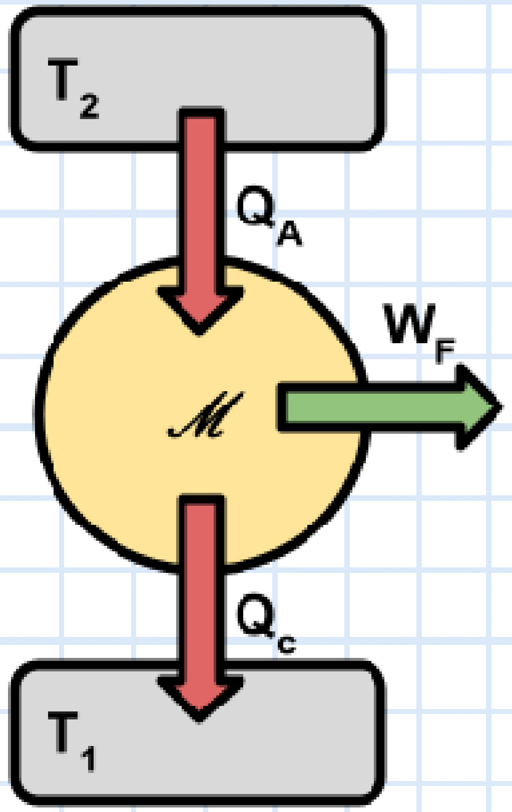
i) $\overline{AB}$: Espansione Isoterma Reversibile

ii) $\overline{BC}$: Espansione Adiabatica Reversibile

iii) $\overline{CD}$: Compressione Isoterma Reversibile

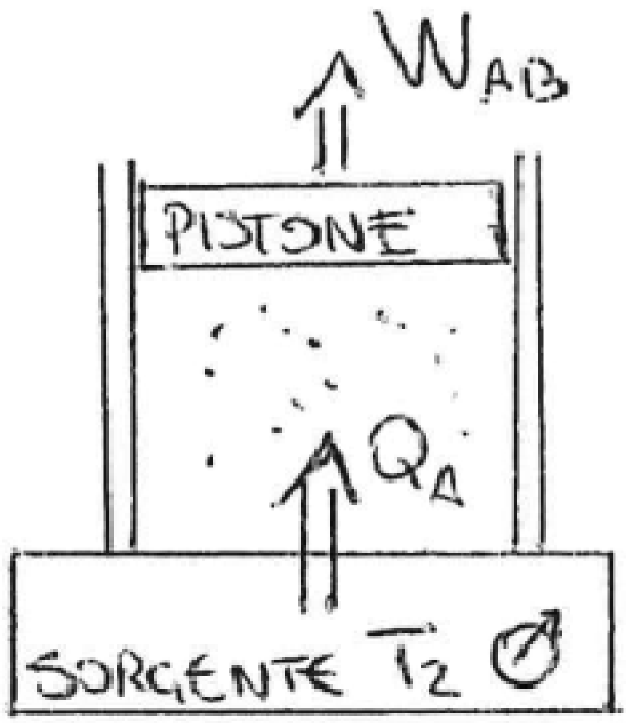
iv) $\overline{DA}$: Compressione Adiabatica Reversibile



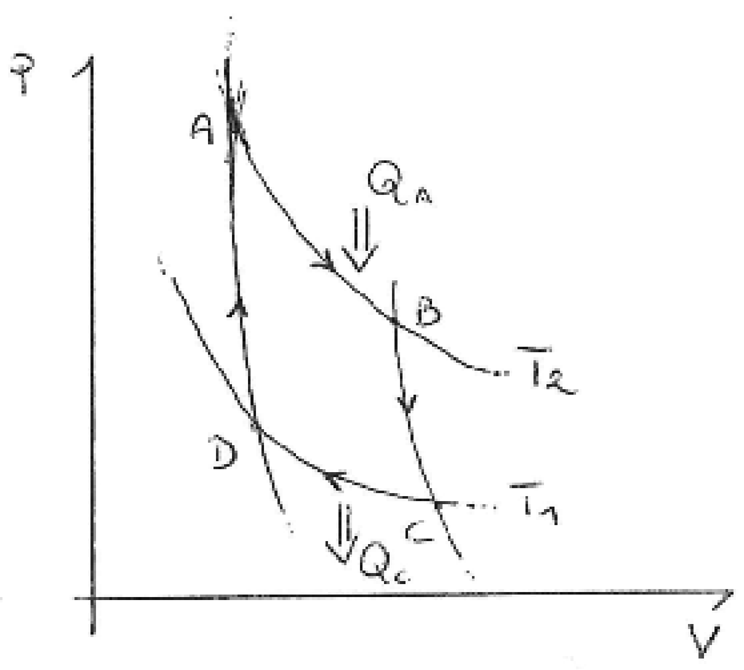


Ciclo di Carnot:

- $\overline{AB}$



Espansione Isoterma Rev.



$$\Delta U = 0 \Rightarrow W_{AB} = Q_A$$

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

$$p = \frac{nRT}{V}$$

- $\overline{BC}$

Espansione Adiabatica Rev.

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

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

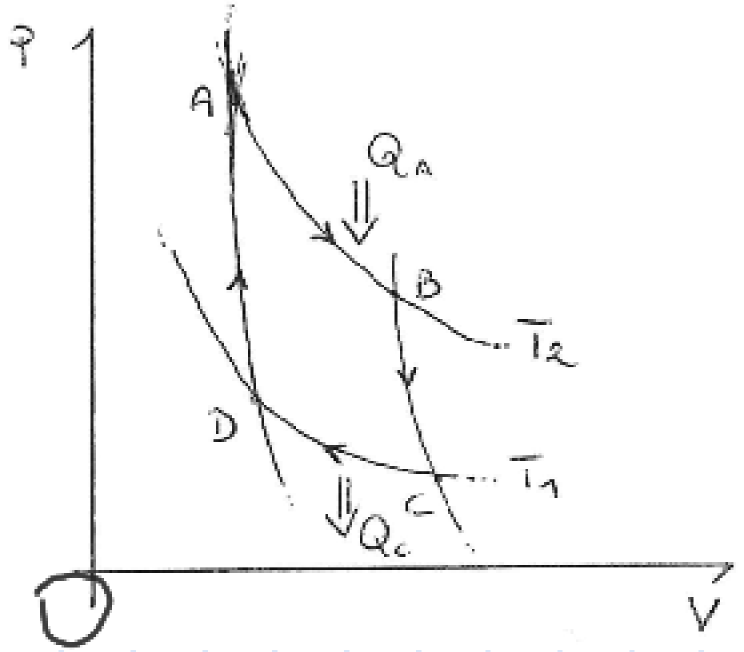
Ciclo di Carnot:

$\cdot\ \overline{CD}$

Compressione Isoterma

$$\Delta U = 0$$

$$W_{CD} = Q_C = mRT_1 \ln \frac{V_D}{V_C} < 0$$



$\cdot\ \overline{DA}$

Compressione Adiabatica

$$T_2 V_A^{\gamma-1} = T_1 V_D^{\gamma-1} \qquad Q = 0$$

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

Rendimento del ciclo di Carnot:

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

Rendimento Ciclo di Carnot:

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

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

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

i) $T_2 V_B^{\gamma-1} = T_1 V_C^{\gamma-1}$

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

$$\rightarrow \left(\frac{V_B}{V_A}\right)^{\gamma-1} = \left(\frac{V_C}{V_D}\right)^{\gamma-1} \Rightarrow \frac{V_B}{V_A} = \frac{V_C}{V_D} \xRightarrow{\ln}$$

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

efficienza ciclo di Carnot macchina frigorifera

$Q_{DC} \rightarrow$ Calore Assorbito dalla sorgente T_1

$$\xi = \frac{Q_{DC}}{|W|} = \frac{Q_{DC}}{|Q_{DC}+Q_{BA}|} = \frac{\cancel{nR}T_1 \cancel{\ln\left(V_C/V_D\right)}}{\cancel{nR}T_2 \cancel{\ln\left(V_B/V_A\right)} - \cancel{nR}T_1 \cancel{\ln\left(V_C/V_D\right)}}$$

$|W| \rightarrow$ Lavoro compiuto sulla macchina

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

$\Downarrow$

$$\frac{V_B}{V_A} = \frac{V_C}{V_D}$$

Motore di Stirling (ideale):

$\overline{AB}$: Espansione Isoterma Reversibile

$\overline{BC}$: Isocora Reversibile

$\overline{CD}$: Compressione Isoterma Reversibile

$\overline{DA}$: Isocora Reversibile

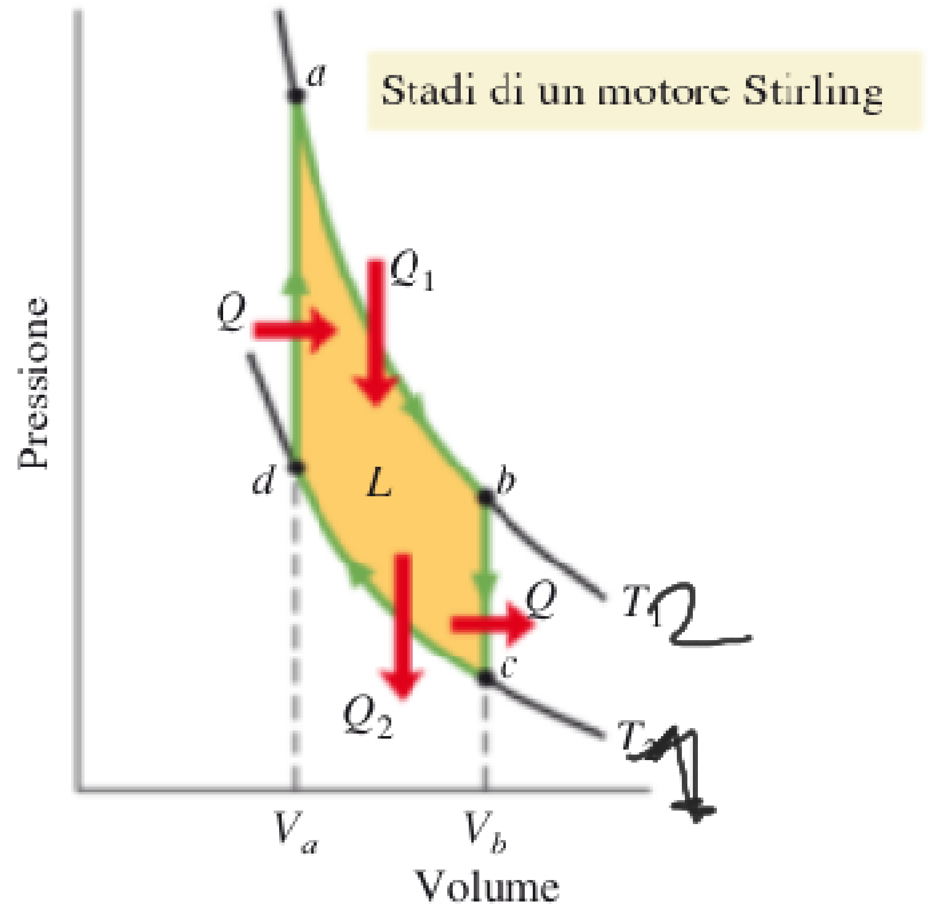


Figura 20.13 Diagramma p-V di un ciclo Stirling ideale, in cui il fluido motore si assume essere un gas perfetto.

$$Q_{AB} = W_{AB} = nRT_2 \ln\left(V_B / V_A\right) > 0$$

$$Q_{CD} = W_{CD} = nRT_1 \ln\left(V_D / V_A\right) < 0$$

$$Q_{BC} = Q_{DA} \Rightarrow Q_{AB} = Q_A \quad Q_C = Q_{CD} \Rightarrow \eta_S = \eta_C = 1 - \frac{|Q_C|}{Q_A}$$

$$= 1 - T_1 / T_2$$

$$\boxed{1 - \frac{|Q_C|}{Q_A} = 1 - \frac{Q_{BC} + Q_{CD}}{Q_{AB} + Q_{AD}} < \eta_C}$$