

NB) PROPRIETÀ DI UN SISTEMA

INTENSIVA: indipendente dal campione (ρ)

ESTENSIVA: DIPENDENTE del campione (S, V, m, \dots)

NB II) TIPI DI SISTEMA (Δ tra sist. e amb.)

APERTO: $\Delta m \neq 0, \Delta E \neq 0$

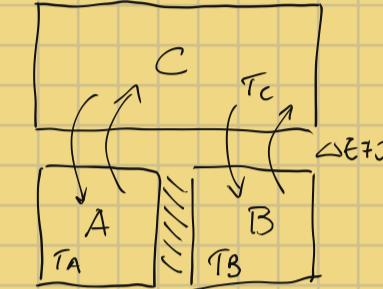
CHIUSO: $\Delta m = 0, \Delta E \neq 0$

ISOLATO: $\Delta m = \Delta E = 0$

PRINCIPIO Δ

3 sistemi A, B, C; A isolato da B, A e B chiavi risp. a C.

$$\begin{cases} T_B = T_C \\ T_A = T_C \end{cases} \Rightarrow T_A = T_B$$



L'equilibrio termico è una RELAZIONE D'UGUAGLIANZA fra le T dei sistemi. ΔE legato a T

DILATAZIONE TERMICA

l lunghezza di un corpo monodimensionale Solido, $l \equiv l(T)$. In gen.

$$l(T) = l_0 + \sum_{n=1}^{\infty} \alpha_n (T_f - T_i)^n. \quad \alpha_n \in \mathbb{R}, \text{ intenzivi}$$

$\Delta T \ll 1$

$$l(T) = (1 + \alpha \Delta T) l_0 + o(\Delta T^2)$$

$\alpha \rightarrow$ dil. termica lineare ($\alpha \geq 0$, vedi α_0 è simile con $\alpha < 0$).

$$V(T) = l^3(T) = (1 + \alpha \Delta T)^3 l_0^3 + o(\Delta T^2) \quad (l_0^3 = V_0)$$

$$V(T) = V_0 (1 + 3\alpha \Delta T) + o(\Delta T^2) \quad (3\alpha = \alpha_p)$$

α_p è comprattività volumica. N.B. (ρ, V, T) non ind.

$$V(T) = V_0 (1 - \alpha_p \Delta T)$$

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dT = \alpha_p V_0 dT$$

$$\therefore \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = -\alpha_p V_0 \Rightarrow -\frac{1}{V_0} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \alpha_p = \beta$$

$$\text{Prezzo } V \equiv V(\rho, T) \quad dV = \left(\frac{\partial V}{\partial \rho} \right)_T d\rho + \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_\rho dT$$

$$V(\rho) = V_0 (1 + \alpha_r \Delta P) + o(\Delta P^2) \Rightarrow dV = (-K_T d\rho + K_\rho dV) V = V_K d\rho + V_\beta dV$$

$$d \log V = \beta dV - K \rho d\rho$$

Nota Thm Dim

$f(\rho, V, T); \nabla f \neq 0; \rho(V, T), V(\rho, T), T(\rho, V)$

$$\left(\frac{\partial \rho}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial \rho} \right)_T^{-1}$$

$$\left(\frac{\partial \rho}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_\rho = - \left(\frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_V$$

Dim +1 pg

$$\text{Defin } f(p, V, T) = 0$$

$$\begin{cases} dp = \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dT \\ dV = \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T dp + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dT \\ dT = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V dp + \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p dV \end{cases} \rightarrow dp = \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \left[\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T dp + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dT \right] + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dT \rightarrow \left[\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T - 1 \right] dp + \left[\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \right] dT = 0$$

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T dp + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dT$$

$$dT = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V dp + \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p dV$$

$$\left[1 - \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \right] dp = \left[\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \right] dT$$

$$1) dT = 0 \Rightarrow \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = 1 \quad \left\{ \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \alpha_p \quad \left\{ \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = \frac{1}{V \alpha_p} \quad \Rightarrow \left\{ V \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{1}{\alpha_p} \right. \right. \right.$$

$$2) dp = 0 \Rightarrow \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = - \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \quad \left\{ \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = - \alpha_T \quad \left\{ \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{1}{V \alpha_p} \quad \left. \left. \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{\alpha_T}{\alpha_p} \right) \right. \right. \right.$$

$$\therefore \begin{cases} dV = -V \alpha_T dp + V \alpha_p dT \\ dp = \frac{1}{V \alpha_p} dV + \frac{\alpha_T}{\alpha_p} dT \end{cases}$$

GAS IDEALI

GAY-LUSSAC I

$$p = \text{const} , \quad V(T) = V(1 + \alpha \Delta T) , \quad \alpha = (273.15 \text{ K})^{-1} = T_0$$

$$V(T) = V_0 \left(1 + \frac{1}{T_0} (T - T_0) \right) = \frac{V_0}{T_0} T$$

GAY-LUSSAC II

$$V = \text{const} , \quad p(T) = p_0 (1 + \alpha \Delta T)$$

$$p(T) = \frac{p_0}{T_0} T$$

BOY LE

$$T = \text{const} \rightarrow pV = \text{const}$$

$$p(T)V(T) = p_0 V_0$$

$$I + II + B$$

$$pV = \frac{p_0 V_0}{T_0} T$$

EQUAZIONE DI STATO

$$n = \frac{N}{N_A} , \quad V_0 \propto n \Rightarrow pV = nRT = N \frac{R}{N_A} T = N k_B T \quad \left\{ \begin{array}{l} R = 8.314 \text{ J/mol} \\ k_B = 1.381 \cdot 10^{-23} \text{ J/K} \\ N_A = 6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} \end{array} \right.$$

CALORE

$$Q \rightarrow \text{Energy} \propto \Delta T$$

$$Q = C \Delta T$$

$$\delta Q = C dT$$

$$\therefore \frac{\delta Q}{dT} = C = nc$$

$$p \text{ const} \rightarrow \left(\frac{\delta Q}{dT}\right)_p = C_p = nc_p$$

$$V \text{ const} \rightarrow \left(\frac{\delta Q}{dT}\right)_V = C_V = nc_V$$

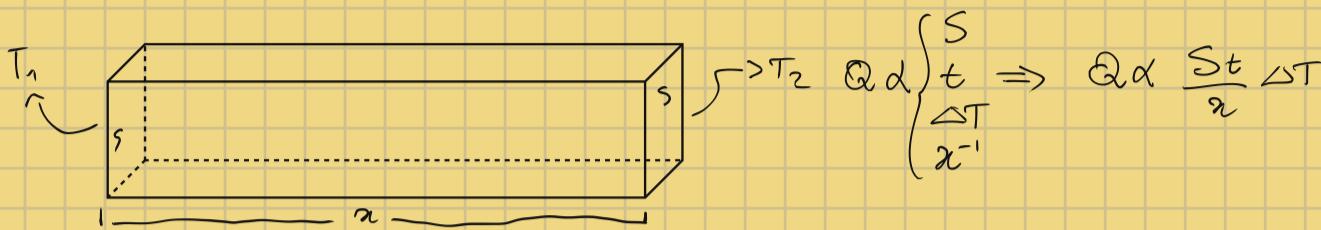
Solido (Dulong - Petit)

$$C = 3R$$

TRANSIZIONI DI FASE

$Q_{TF} = m \lambda$, λ costante (dipende da transizione [fusione, sublimazione, ...]); T è costante

CONDUZIONE DEL CALORE



$$\therefore Q = k \left(\frac{S \Delta T}{a} \right) \Delta T \rightarrow \text{Flusso } Q \rightarrow \underline{q} = (q_x, q_y, q_z) = \frac{1}{S} \frac{\partial Q}{\partial t}$$

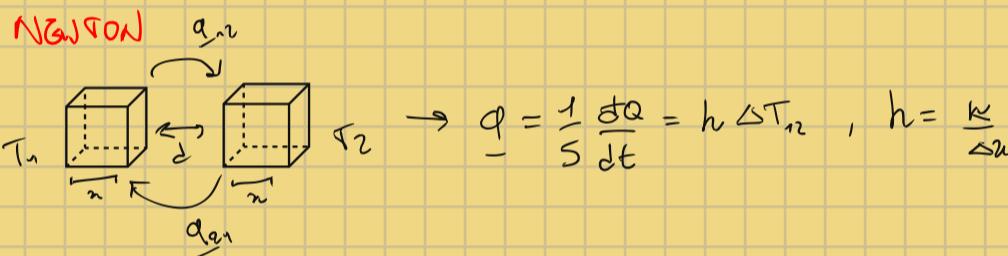
FOURIER

$$\frac{1}{S} \frac{\partial Q}{\partial t} = \underline{q} = -k \nabla T \quad (k \text{ conduttività termica})$$

Se isotropico

$$\underline{q} = \frac{\partial T}{\partial t} \Rightarrow \frac{\partial T}{\partial t} = -k \nabla T$$

NEWTON



IRRADIAMENTO

$$\frac{1}{S} \frac{dE}{dt} = \sigma \varepsilon T^4 \quad \begin{cases} \varepsilon \text{ emissività (EM)} \\ \sigma \text{ Stefan-Boltzmann} \end{cases}$$

$$Q \propto \sigma \varepsilon_1 \varepsilon_2 (T_1^4 - T_2^4)$$

CALORIMETRIA

$$1) Q = mc \Delta T, Q_{pc} = m \lambda$$

CALORIMETRI DELLE MESCOLANZE

Corpo solido non interagente con H_2O , isoluto termico (e ≈ 0 per i puri organici, ≈ 0 diverso con il liquido isolante)

$$\text{Nota } m_{H_2O}, C_{H_2O}, \text{ misura } \Delta T = T_{eq} - T_{H_2O}$$

MISURA DEL CALORE SPECIFICO

→ corpo estremo a temperatura T_x , fornisce Q_x fino a quando $T_{H_2O} = T_x = T_{eq}$

$$\begin{cases} Q_{H_2O} = m_{H_2O} C_{H_2O} (T_{eq} - T_{H_2O}) \\ Q_x = m_x C_x (T_{eq} - T_x) \end{cases}$$

\downarrow
 H_2O riceve
 \uparrow
 x calore a H_2O

$$Q_{H_2O} = m_{H_2O} (T_{eq} - T_{H_2O}) = -m_x C_x (T_{eq} - T_x)$$

$$\therefore C_x = \frac{m_{H_2O} C_{H_2O} (T_{eq} - T_{H_2O})}{m_x C_x (T_x - T_{eq})}$$

MASSA EQUIVALENTE

Nel calore metro con H_2O :

$$\begin{cases} C_{tot} = C_o + C_{H_2O} \\ C_c = m^* C_{H_2O} \end{cases} \rightarrow m^* \rightarrow \text{massa equivalente in } H_2O$$

\therefore Il calore metro delle misurazioni con $m_1 H_2O + m^*$ a T_1 ; aggiungo m_2 acqua a T_2

$$Q_1 = -Q_2 \Rightarrow (m_1 + m^*) C_{H_2O} (T_{eq} - T_1) = -m_2 C_{H_2O} (T_{eq} - T_2)$$

$$\therefore m^* C_{H_2O} (T_{eq} - T_1) = m_1 C_{H_2O} (T_1 - T_{eq}) + m_2 C_{H_2O} (T_2 - T_{eq})$$

$$m^* = \frac{m_1 (T_1 - T_{eq}) + m_2 (T_2 - T_{eq})}{T_1 - T_2} = m_2 \frac{T_2 - T_{eq}}{T_{eq} - T_1} + m_1 \quad \boxed{m^*}$$

MISURA DEL CALORE LATENTE (FUSIONE)

$$\begin{cases} Q_s = m_s C_s (T_{fus} - T_s) \rightarrow Q \text{ del solido} (m_s \text{ massa solida}) \\ Q_{fus} = m_s \lambda_f \rightarrow Q \text{ della fusione} \end{cases}$$

$$Q_l = m_l C_l (T_{eq} - T_{fus}) \rightarrow Q \text{ del liquido} (m_l \text{ massa liquida} = m_s)$$

$$Q_c = (m_{H_2O} + m^*) C_{H_2O} (T_{eq} - T_{H_2O}) = Q_s + Q_{fus} + Q_l$$

$$(m_{H_2O} + m^*) C_{H_2O} (T_{eq} - T_{H_2O}) = m_s C_s (T_{fus} - T_s) + m_s \lambda_{fus} + m_l C_l (T_{eq} - T_{fus})$$

Fusione totale ($m_l = m_s$)

$$m_s \lambda_{fus} = (m_{H_2O} + m^*) C_{H_2O} (T_{eq} - T_{H_2O}) - m_s C_s (T_{fus} - T_s) - m_s C_l (T_{eq} - T_{fus})$$

$$\therefore \lambda_{fus} = \frac{1}{m_s} (m_{H_2O} + m^*) C_{H_2O} (T_{eq} - T_{H_2O}) - C_s (T_{fus} - T_s) - C_l (T_{eq} - T_{fus})$$

Se solido è ghiaccio $T_{fus} = T_s$, $C_l = C_{H_2O}$

$$\therefore \lambda_{fus} = \frac{C_{H_2O}}{m_s} \left[(m_{H_2O} + m^*) (T_{eq} - T_{H_2O}) - m_s (T_{eq} - T_{fus}) \right]$$

CALORIMETRI ISOTERMICI

CALORIMETRO DI LAVOISIER

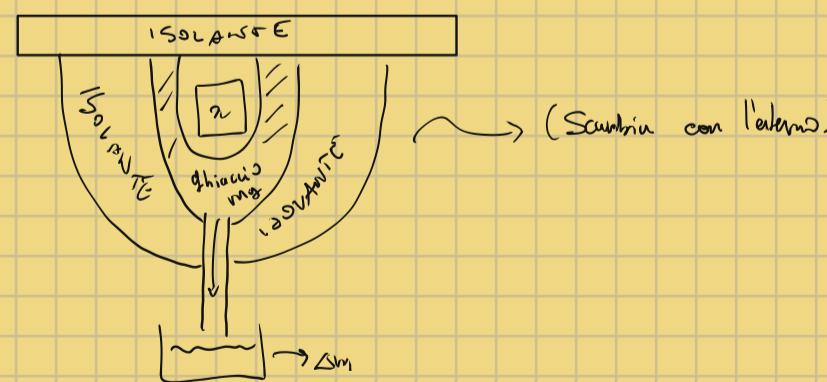
Usa fusione del ghiaccio per le misure

$$Q_g = -Q_w$$

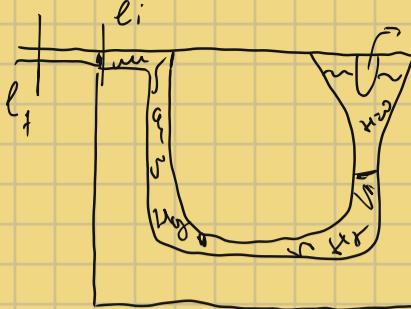
$$m_g \lambda_{fus} = m_w C_w (T_w - T_{fus})$$

$$m - \Delta m = m - V_p \Delta t$$

$$V_p = \frac{\Delta m}{\Delta t} \rightarrow \text{Velocità di perdita}$$



CALORIMETRO BUNSEN



Inserisco sostanza frigorifera per formare ghiaccio su proiettile. A sciacquo: $V_{H_2O}(t_2) > V_{H_2O}(t_1)$
Mercurio viene spinto a nuovo livello nel capillare

TERMOMETRI A

Termometro: Sostanza termometrica + proprietà termometriche
(1)

(1) Dil. lineare α , R elettrica, E emissività ϵ_M , I intensità luminosa

(2_a)

- Sensibile per ΔT piccoli
- Precisione (affidabilità)
- Prontezza
- Rapido duratubile

TERMOMETRO A DILATAZIONE (solidi)

$l = l_0(1 + \alpha \Delta T)$. Cerco κ piccolo per evitare perturbazioni

TERMOMETRO BINMETALLICO \rightarrow 2 lumini metallici saldati, $\alpha \sim 10^{-6} K^{-1}$

Sfrutta d_1, d_2 , $d_1 \neq d_2$ per creare deformazione

su spirale. Variazione di angolo $\alpha \Delta T$

- Non sensibile
- Non riproducibile
- Non preciso
- Non rapido



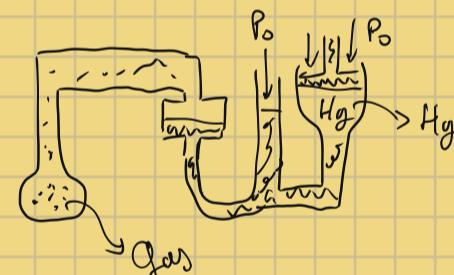
TERMOMETRO A GAS

Misura ΔV di un gas

Imponiamo che, tramite compressione

$$\Delta V_{gas} = 0$$

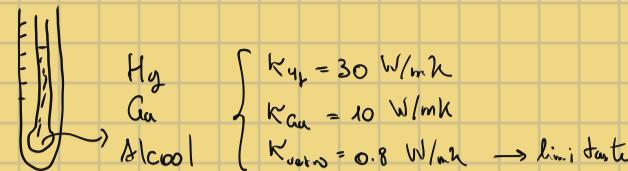
$$\rightarrow V = \text{cost}, P \propto T \Rightarrow \begin{cases} T_1 = C P_1 \\ T_2 = C P_2 \end{cases} \quad \begin{cases} P_1 = P_0 + \rho g h_1 \\ P_2 = P_0 + \rho g h_2 \end{cases}$$



- Altamente preciso
- Sensibilità dipende da diam. capillare
- Facilmente riproducibile
- Poco veloce
- Funzionamento ad immersione totale

TERMOMETRO A DILATAZIONE (liquido)

→ Misura ΔV di un liquido, necessita contattore trasparente con esp. termica ≈ 0



Sensibilità dipende da quantità liquido

$$V = V_0(1 + \alpha \Delta T), \quad \left[\frac{\Delta V}{\Delta T} = \alpha V_0 \Rightarrow \frac{\Delta h}{\Delta T} = \alpha \frac{V_0}{S} \quad (S \text{ costante, non varia}) \right]$$

\hookrightarrow stimolo / risposta

COSTANTE DI TEMPO

$$\frac{1}{S} \frac{dQ}{dt} = k \frac{\Delta T}{d} \Rightarrow \frac{dQ}{dt} = k S \left(T_1 - T(t) \right) = C \frac{dT(t)}{dt}; \quad \delta = \frac{k S}{d} \text{ condutibilità termica}$$

Ho eq. calore

$$C \frac{dT}{dt} = \delta (T_1 - T(t))$$

$$\frac{dT}{T_1 - T(t)} = \frac{\delta}{C} dt = \frac{1}{C} dt$$

$$\ln \left(\frac{T_1 - T(t)}{T_1 - T(0)} \right) = -\frac{t}{C} \Rightarrow \frac{T_1 - T(t)}{T_1 - T(0)} = e^{-\frac{t}{C}}$$

$$\therefore T_1 - T(t) = (T_1 - T(0)) e^{-\frac{t}{C}}$$

$$[T(t) = T_1 - (T_1 - T(0)) e^{-\frac{t}{C}}]$$

$$\ln(T) = \frac{t}{C} - \ln(T_1 - T(0)) \Rightarrow T(t) = T_1 - e^{\frac{t}{C}} (T_1 - T(0)) \quad \{ t \rightarrow \text{tempo di e-folding di } T(t) \}$$

NEL CALORIMETRO $C \rightarrow \infty$

TERMOMETRO RESISTIVO

Resistenza elettrica $R_c \propto R_0(1 + S \Delta T)$ in conduttori (e.g. Platino, vetro, rame $k \neq 0$) $\} \Delta T \in [-200^\circ C, 600^\circ C]$

$$R_{sc} = R_0 \exp \left(\frac{\Delta E}{3k_B T} \right) \text{ nei semiconduttori (Termistori)}$$

Molto precisi, sensibili e riproducibili

TERMOMETRI A DDP

TERMOMETRO DI VOLTA: 2 metalli saldati diversi $\Rightarrow \exists V$ tra estremi

THOMPSON: Filo metallico con $\angle ST$ ai estremi, $\angle ST \Rightarrow V \neq 0$

SEE BECK: 2 metalli diversi saldati, $\angle ST$ sui saldati $\Rightarrow V$ varia

PELTIER: Scaldare da saldato con generatore Crear ΔT locale (CELLA DI PELTIER)

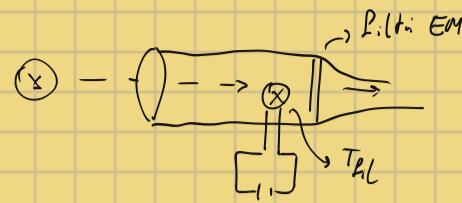
PIROMETRI

Termometri ad irraggiamento

$$\left\{ \begin{array}{l} Q_x = \sigma \epsilon_x T_x^4 \\ Q_p = \sigma \epsilon_p T_p^4 \\ Q_T = \sigma \epsilon_T T_T^4 \end{array} \right. \Rightarrow Q_p = Q_x + Q_T \Rightarrow T_x = (a T_p^4 - b T_T^4); \quad a, b \text{ parametri strutturali}$$

TERMO METRO OTTICO

→ Mostrare calori diversi per T diverse. Si considera $T_{P_{\text{il}}}$ da $P = RI^2$



I^{mo} PRINCIPIO

1) Cambio lo stato del sistema in maniera adiabatica ($\delta Q = 0$)

$$\therefore \Delta U = W_{\text{ad}}$$

2) alse

$$\Delta U \neq W$$

\Rightarrow Definisco calore energeticamente: $Q = \Delta U + W$ (I LEGGE)

In applicazioni:

$$\Delta E_{\text{TOT}} = \Delta U - W - Q = 0 \quad (1)$$

$$\exists U(p, V, T) : dU \text{ è un potenziale} \quad (2)$$

$$Q \text{ è una forma di energia, } Q \propto T \quad (3) \quad \left. \begin{array}{l} \text{Joule} \\ \text{I, II} \end{array} \right\}$$

FORMA DIFFERENZIALE DEL I^{mo} PRINCIPIO

$$dU = \delta Q - \delta W \quad (\delta \rightarrow \text{insolito, dipende dal cammino di integrazione})$$

SENZA FORZE EST. : $\delta W = \delta W_{\text{frattino}} = pdV$, pertanto

$$dU = \delta Q - pdV$$

$N \gg 0$.

$$dU \text{ indef. } \left. \begin{array}{l} \{ dU(p, V), dU(V, T), dU(T, p) \} \end{array} \right.$$

$$\left. \begin{array}{l} dU(p, V) = \left(\frac{\partial U}{\partial p} \right)_V dP + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_P dV = dU_1 \end{array} \right.$$

$$\left. \begin{array}{l} dU(V, T) = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV + \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT = dU_2 \end{array} \right.$$

$$\left. \begin{array}{l} dU(T, p) = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial U}{\partial P} \right)_T dP = dU_3 \end{array} \right.$$

Avendo $\delta W \propto dV$, $\delta Q \propto dT$ salgo $dU_2(V, T)$

$$\delta Q = dU_2(T, V) + \delta W$$

$$\delta Q = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV + \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + pdV = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] dV + \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT$$

$$\text{Per def. } C = \frac{\delta Q}{dT}$$

$$\therefore C = \frac{\delta Q}{dT} = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] \frac{dV}{dT}$$

I^{ma} LEGGE DIFFERENZIALE (pt 2)

$$\frac{\partial Q}{\partial T} = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P \right] \frac{\partial V}{\partial T}$$

a) Scalo trasformazione isocoro:

$$\left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = C_V$$

b) Scalo trasformazione isobara:

$$\left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_P = C_V + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

$$\text{Ma: } dV = \beta V dT - \kappa V dp \Rightarrow (dV)_P = V \beta dT$$

Pertanto

$$\left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_P = C_V + V \beta \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P \right] = C_P \text{ perturb. } \quad \left. \begin{array}{l} \frac{\partial Q}{\partial T} = C_d T \\ \end{array} \right\}$$

$$V \beta \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P \right] = C_P - C_V$$

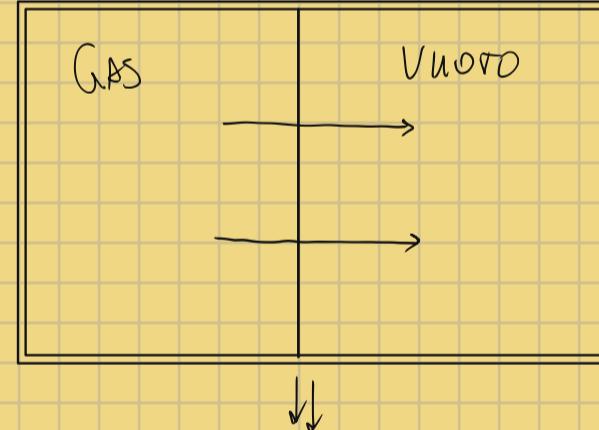
$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = \frac{C_P - C_V}{V \beta} - P$$

Pertanto:

$$dU_2(V, T) = C_V dT + \left(\frac{C_P - C_V}{V \beta} - P \right)_P dV$$

GAS IDEALI

Esempio: {Scalo II} Contenitore abitabile con due stanze: Stanza 1 con gas, Stanza 2 vuota, separata da sportello



A t=0 si apre lo sportello, ESPANSIONE LIBERA

$Q=0, W=0$ implica

$$dU = \frac{\partial Q}{\partial T} - \frac{\partial W}{\partial T} = 0 \Rightarrow dU = 0$$

$$dU(V, T) = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV + \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT = 0$$

$$\frac{\partial Q}{\partial T} = 0 \Rightarrow dT = 0, \text{ allora}$$

$$dU(V, T) = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV = 0 ! \quad (U \text{ non dipende da } V)$$

Scalo

$$dU(P, T) = \left(\frac{\partial U}{\partial P} \right)_T dP + \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_P dT \Rightarrow \left(\frac{\partial U}{\partial P} \right)_T = 0 \quad (U \text{ non dipende da } P)$$

Sappiamo quindi che in un'ESPANSIONE LIBERA ($\delta Q = \delta W = 0$)

$$\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0 \Rightarrow dU = \frac{dU}{dT} dT \quad \{ U = U(T) \}$$

ESPERIMENTO DI ROSSINI - FRANSEN

La misura di ΔT in un'espansione libera (Soul II) è difficile \rightarrow Possiamo misurare $\frac{1}{n} \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T$

Prendo una bombola con gas (B) e predispongo espansione ISOTERMA per il gas ($\delta W \neq 0$, $\delta Q \neq 0$)

Le n moli di gas nella bombola sono a bagno di termosifone a pressione P , comunicando con l'ambiente attraverso una lunga spirale e l'acqua è a $T_{H_2O} = T_{atm}$.

Vieno aperta la valvola lentamente e x moli di gas vengono emessi in atmosfera.

Detto V_B il volume della bombola e $V_0 = \frac{1}{n} V(P_{atm}, T_{atm})$ si ha

$$W_{gas} = P_{atm} (nV_0 - V_B) \quad (nV_0 > V_B)$$

Se $u(p, T) = \frac{1}{n} U(p, T)$, e $u(P_{atm}, T_{atm})$ è energia interna molaria a (P_{atm}, T_{atm}) , allora dal I^{mo} principio

$$\Delta u = \frac{1}{n} (Q - W) \Rightarrow u(P_{atm}, T) - u(p, T) = \frac{1}{n} (Q - W)$$

Si trova che:

$$\left(\frac{\partial u}{\partial p}\right)_T = f(T) \quad (\text{Non dipende da } p)$$

$$\therefore u(p, T) = p f(T) + f(T) \quad \{ \text{CON GAS REALI} \}$$

Precisione del bagno isotermico $\frac{\delta T}{T} \approx 2.5\%$

DEFINIZIONE GAS IDEALE COME GAS DOVE:

1) VALE Gay-Lussac I, II & BOYLE

$$PV = nRT$$

2) $\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T = 0 \Rightarrow$ In cambi di stato isotermici $U = U(T)$

In generale

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT \quad e \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T$$

1) Sappiamo assumere $\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T = 0$, ho

$$P(V) = \frac{nRT}{V} \rightarrow \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = - \frac{nRT}{V^2} = - \frac{P}{V}$$

$$\therefore \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = - \frac{P}{V} \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T$$

Poiché $(\partial_P U)_T = 0$ ho $(\partial_V U)_T = 0$

GRADO.

$$dU_1 = dU_2 = \frac{dU}{dT} dT, \quad \& \quad U = U(T) \quad (\text{SEMPRE})$$

I° PRINCIPIO IDEALE

a) $\delta W = p \delta V = \delta W_{\text{demon}} \quad (F_{\text{ext}} = 0)$

$$\delta Q = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + p dV$$

b) $\delta Q = C dT \Rightarrow (\delta Q)_V = C_V dT$

$V = \text{cost}$

$$\therefore \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = C_V dT$$

PGRITANTO

I^{mo}) $\delta Q = C_V dT + p dV$

MA

$$p dV = d(pV) - V dp = nR dT - V dp$$

$$\Rightarrow \delta Q = n(C_V + R) dT - V dp$$

Se $p = \text{cost}$

$$\left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_p = C_V + nR = C_p$$

I^{mo} $\begin{cases} \delta Q = C_p dT + p dV \\ \delta Q = C_p dT - V dp \end{cases}$

PROCESSI ADIABATICI

Per i sistemi differenziali preceduti, se ho un processo adiabatico (quasi-statico) ho $\delta Q = 0$

$$\begin{cases} V dp = C_p dT \\ p dV = -C_V dT \end{cases} \Rightarrow \frac{V}{P} \frac{dp}{dV} = -\frac{C_p}{C_V}$$

Definisco $\gamma = \frac{C_p}{C_V} = \frac{\alpha}{\beta}$

$$\therefore \frac{V}{P} \frac{dp}{dV} = -\gamma \Rightarrow \int \frac{1}{P} dp = -\gamma \int \frac{1}{V} dV$$

$$\therefore \log(P) = \log(V^{-\gamma}) + \text{cost.} \Rightarrow \log(PV^\gamma) = \text{cost.}$$

$$\Rightarrow PV^\gamma = \text{cost.}$$

LAVORO

$$\delta W = p(V) dV, \quad p(V) = \text{cost.} V^{-\gamma} = k V^{-\gamma}$$

Tra stato A e stato B

$$W_{\text{hyp}} = \int_A^B k V^{-\gamma} dV = \frac{k}{1-\gamma} (V_B^{1-\gamma} - V_A^{1-\gamma}), \quad k = P V^\gamma$$

$$W_{\text{hyp}} = \frac{1}{1-\gamma} (P_B V_B^\gamma V_B^{1-\gamma} - P_A V_A^\gamma V_A^{1-\gamma}) = \frac{1}{1-\gamma} (P_B V_B - P_A V_A) = \frac{nR}{1-\gamma} (T_B - T_A)$$

Posso immaginare $T_B - T_A < \epsilon \Rightarrow \delta W = \frac{nR}{1-\gamma} dT$, ma $dU = -\delta W \Rightarrow nC_V dT = \frac{nR}{1-\gamma} dT \Rightarrow C_V = \frac{R}{1-\gamma}$ (Mayer)

TRANSFORMAZIONI GENERALI

$pV^\alpha = k$ (Politropiche), α indice della politropica

a) $\alpha=1 \rightarrow pV=k=nRT$ (isoterme)

b) $\alpha=\frac{C_p}{C_v}=\gamma \rightarrow pV^\gamma=k$ (adiabatiche)

c) $\alpha=0 \rightarrow p=k$ (isobastiche)

Caso d ($\alpha \in \mathbb{R}, \alpha \neq \gamma, 1, 0$)

Se $\alpha \neq 1, \gamma, 0 \Rightarrow$ Dal I^{mo} principio $dU = dQ - dW$ ($dQ \neq 0, dW \neq 0$)

1) $dU = nC_v dT$ (sempre vero)

2) Trovo W

$$dW = p(V) dV = k V^{-\alpha} dV \Rightarrow W_{AB} = \int_A^B k V^{-\alpha} dV = \frac{k}{1-\alpha} (V_B^{1-\alpha} - V_A^{1-\alpha}); \quad k = pV^\alpha$$

$$W_{AB} = \frac{1}{1-\alpha} \left(P_B V_B^\alpha V_B^{1-\alpha} - P_A V_A^\alpha V_A^{1-\alpha} \right) = \frac{1}{1-\alpha} (P_B V_B - P_A V_A) = \frac{nR}{1-\alpha} (T_B - T_A)$$

$\Delta h \rightarrow nC_v dT = dQ - dW \Rightarrow dQ = nC_v dT + dW$. provo $(T_B - T_A) \rightarrow 0$ ho:

$$nC_v dT + \frac{nR}{1-\alpha} dT = dQ$$

Ergo:

$$dQ = n \left(C_v + \frac{R}{1-\alpha} \right) dT = nC_\alpha dT$$

DETALLI SU IRREVERSIBILITÀ

1) $\alpha=0 \rightarrow p=k$ Necessita ∞ sorgenti per essere rev.

2) $V=k \rightarrow$ Necessita ∞ sorgenti

3) $\alpha=1 \rightarrow$ Basta 1 sorgente

4) $\alpha=\gamma \rightarrow$ NON necessita sorgenti

II^{mo} PRINCIPIO

MACHINE TERMICHE

Dal I^o si ha $dU = dQ - dW \rightarrow$ è possibile prendere W da Q.

E.g. pren. transf. isoterma $pV=k \Rightarrow dU=0$ poiché $dT=0$, perciò $dQ=dW \rightarrow 100\% \text{ conversione!}$

Possiamo usare **CICLO TERMO DINAMICO** dove

•) Prendo $Q_{ass} > 0$ da sorgente calda a $T_H > T_L$

•) Emetto $Q_{ced} < 0$ a sorgente fredda a $T_L < T_H$

Se $|Q_{ass}| > |Q_{ced}| \& |W| \neq 0$ ho una MACHINA TERMICA

Dal I^{mo} principio:

$$\begin{cases} \Delta U = Q_{ass} - W_{cor} \\ \text{N.B. } dU \text{ differenziale esatto} \Rightarrow \Delta U = \int dU = \int dQ - \int dW = 0 \Rightarrow \int dQ = Q_{ass} = W_{cor} = \int dW \\ Q_{cor} = |Q_{ass}| - |Q_{ced}| \end{cases}$$

Q e W inversi!! \Rightarrow in un ciclo $\int dQ$ e $\int dW$ possono essere $\neq 0$, $\Delta U = 0$ in TUTTI i cicli

Definisco pertanto l'efficienza come

$$W>0, \eta = \frac{W}{Q_{ass}} = \frac{Q_{ass} + Q_{ced}}{Q_{ass}} = 1 + \frac{Q_{ced}}{Q_{ass}}$$

Dove Q_{ass} è il calore assorbito e Q_{ced} il calore rilasciato. N.B. $\eta=1$ se esiste se $Q=W$, ergo $Q_{ced}=0$

Se $W<0$ la macchina è detta FRIGORIFERO. Nota che posso definire il coefficiente di prestazione come

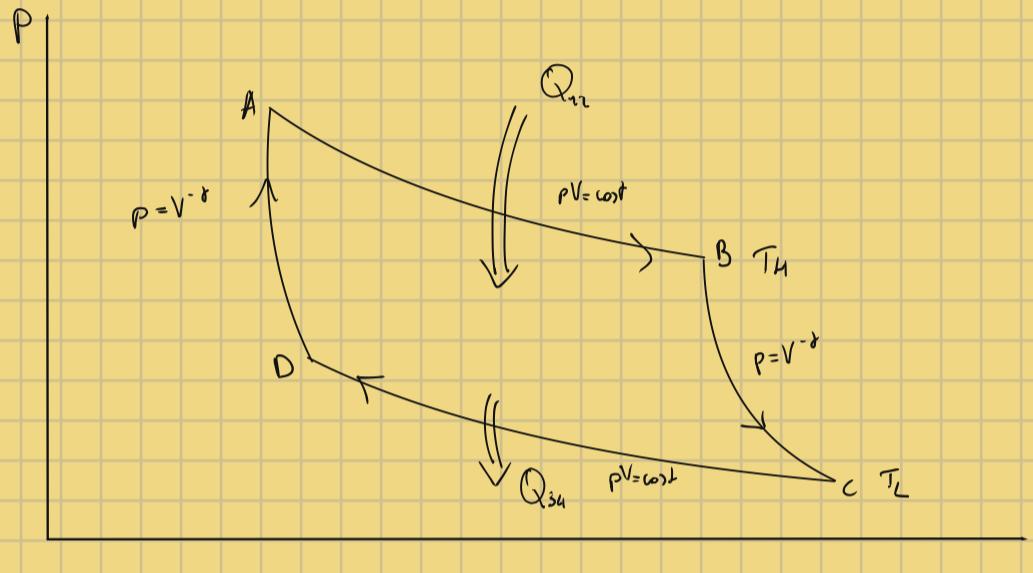
$$W<0 \quad COP_f = \frac{Q_{ass}}{|W|} \quad (\text{Efficienza di rimozione di calore da } T_L)$$

$$W<0 \quad COP_p = \frac{|Q_{ced}|}{|W|} = 1 + COP_f \quad (\text{Efficienza di riscaldamento da } T_H)$$

MACCHINA DI CARNOT

Ciclo termodinamico più semplice di tutti.

2 sorgenti. $T_H > T_L$, ciclo con 2 isoterme + 2 adiabatiche



Nota che

$$\left\{ \begin{array}{l} dU_{12} = dU_{34} = 0 \\ dQ_{23} = dQ_{41} = 0 \end{array} \right\} \Rightarrow \left\{ \begin{array}{l} dQ_{12} = dW_{12}, dQ_{34} = dW_{34} \\ \oint dW = \oint dQ \end{array} \right\} ; \quad \left\{ \begin{array}{l} W_{12} = \int_A^B \frac{nRT_4}{V} dV = nRT_4 \log\left(\frac{V_B}{V_A}\right) = Q_{ass} \\ W_{34} = \int_C^D \frac{nRT_L}{V} dV = nRT_L \log\left(\frac{V_D}{V_C}\right) = Q_{ced} \end{array} \right.$$

Pertanto

$$\eta_c = \frac{W_c}{Q_{ass}} = 1 + \frac{Q_{ced}}{Q_{ass}} = 1 + \frac{T_L}{T_H} \frac{\log\left(\frac{V_B}{V_A}\right)}{\log\left(\frac{V_D}{V_C}\right)}$$

Poiché $4 \rightarrow 1, 2 \rightarrow 3$ ad rev

$$\left\{ \begin{array}{l} P_i V_i^\gamma = P_j V_j^\gamma \Rightarrow T_i V_i^{\gamma-1} = T_j V_j^{\gamma-1} \Rightarrow T_H V_B^{\gamma-1} = T_L V_C^{\gamma-1} \\ P_i V_i = nRT_i \end{array} \right. \quad \left\{ \begin{array}{l} T_H V_B^{\gamma-1} = T_L V_C^{\gamma-1} \\ T_L V_D^{\gamma-1} = T_H V_A^{\gamma-1} \end{array} \right. \Rightarrow \frac{T_L}{T_H} = \left(\frac{V_A}{V_D}\right)^{\gamma-1} = \left(\frac{V_B}{V_C}\right)^{\gamma-1}$$

$$\text{Pertanto } V_A = \frac{V_B}{V_C} V_D \rightarrow \frac{V_A}{V_B} = \frac{V_D}{V_C} = r$$

$$\eta_c = 1 + \frac{T_L}{T_H} \frac{\log(r)}{\log(1/r)}$$

$$\eta_c = 1 - \frac{T_L}{T_H} \quad (!) \quad \eta_c = \eta_c(T_L, T_H), \text{ dipende SOLO dalle temperature.}$$

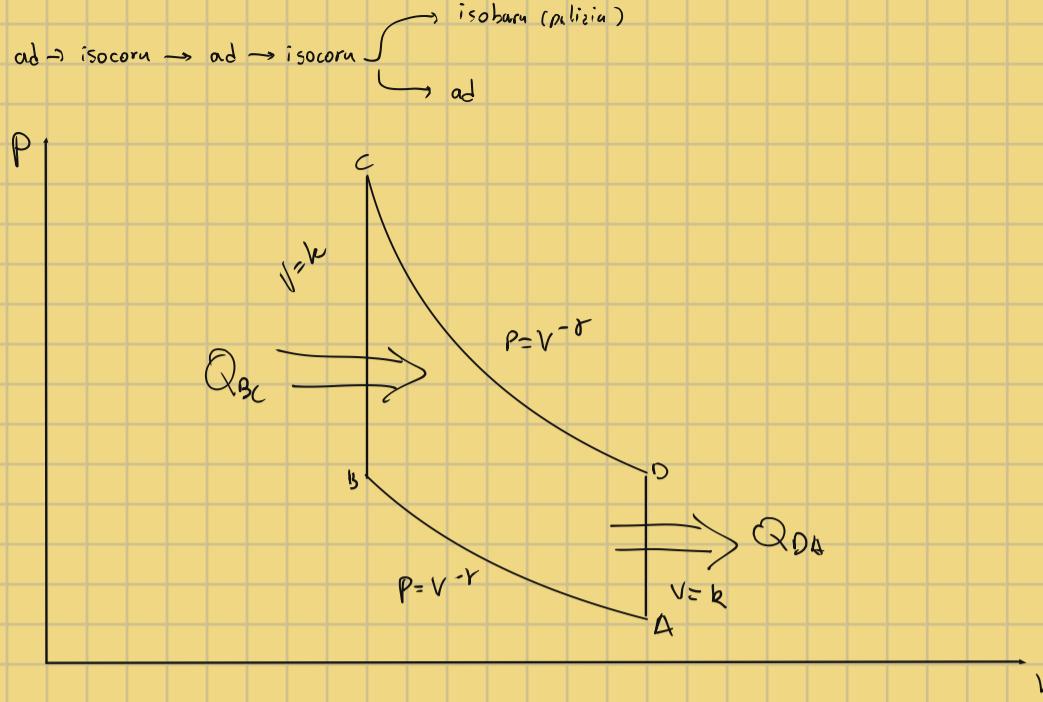
CARNOT FRIGORIFERO

Se viene percorso in senso opposto, ha

$$COP_f = \frac{T_L}{T_H - T_L}, \quad COP_p = 1 + COP_f = \frac{T_H}{T_H - T_L}$$

MACCHINA DI OTTO

Macchina che compie ciclo ad → isocora → ad → isocora



Per il ciclo Otto

$$\eta_0 = \frac{Q_{BC} + Q_{DA}}{Q_{BC}} = 1 + \frac{Q_{DA}}{Q_{BC}} = 1 - \frac{nCV \Delta T_{DA}}{nCV \Delta T_{BC}} = 1 + \frac{T_A - T_D}{T_C - T_B}$$

N.B.

$$\begin{cases} T_C V_C^{r-1} = T_D V_D^{r-1} \\ T_A V_A^{r-1} = T_B V_B^{r-1} \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} \frac{T_C}{T_D} = \left(\frac{V_D}{V_C}\right)^{r-1} \\ \frac{T_B}{T_A} = \left(\frac{V_A}{V_B}\right)^{r-1} \end{cases} \quad \begin{cases} V_A = V_D \\ V_B = V_C \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} \frac{T_D}{T_C} = \left(\frac{V_A}{V_B}\right)^{r-1} \\ \frac{T_B}{T_A} = \left(\frac{V_A}{V_B}\right)^{r-1} \end{cases}$$

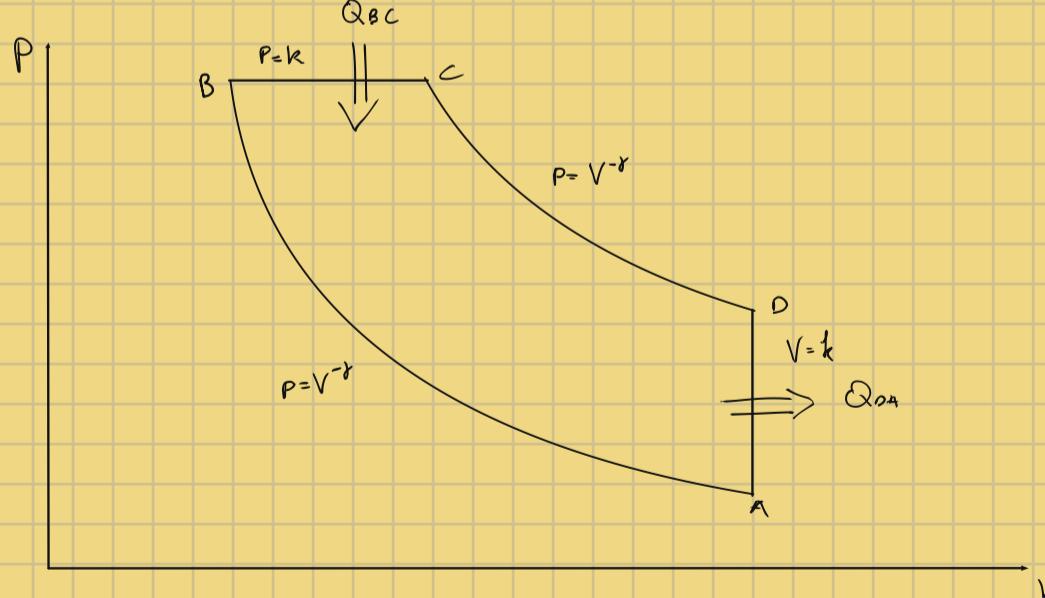
$$\text{ratio } r = \frac{V_A}{V_B} \rightarrow \frac{T_C}{T_D} = \frac{T_B}{T_A} = r^{r-1} \quad \frac{T_D}{T_A} = \frac{T_C}{T_B}$$

$$\therefore T_C = \frac{T_B}{T_A} T_D, \quad T_D = \frac{T_A}{T_B} T_C \quad \frac{T_C}{T_B} = \frac{T_D}{T_A}$$

$$\eta_0 = 1 + \left(T_A - \frac{T_A}{T_B} T_C \right) / \left(\frac{T_B}{T_A} T_D - T_B \right) = 1 + \frac{T_A \left(1 - \frac{T_C}{T_B} \right)}{\frac{T_B}{T_A} \left(\frac{T_D}{T_A} - 1 \right)} = 1 + \frac{T_A}{T_B} \frac{\left(1 - \frac{T_D}{T_A} \right)}{\left(\frac{T_D}{T_A} - 1 \right)}$$

$$\therefore \eta_0 = 1 - \frac{T_D}{T_A} = 1 - \frac{1}{r^{r-1}}$$

MOTORE DIESEL



Ciclo ad → isoburn → ad → isocora

$$\eta_D = \frac{Q_{BC} + Q_{DA}}{Q_{BC}} = 1 + \frac{nCP(T_A - T_D)}{nCP(T_C - T_B)} = 1 - \frac{1}{r} \frac{T_D - T_A}{T_B - T_C} = 1 - \frac{T_A}{T_B} \left(\frac{T_B - T_A}{T_C - T_B} \right) / \left(\frac{T_C - T_A}{T_B - T_A} \right)$$

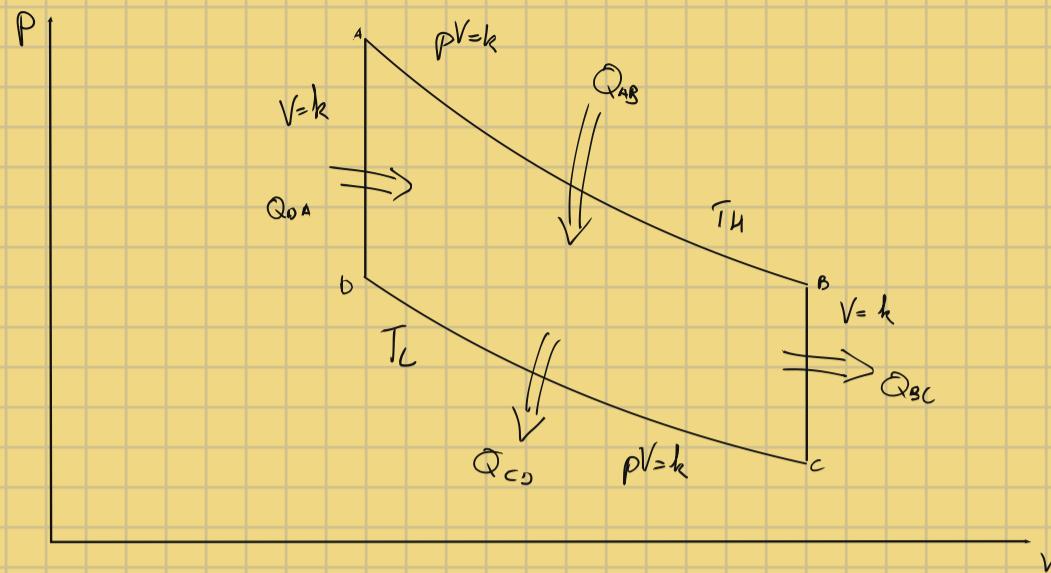
$$\begin{cases} T_A V_A^{r-1} = T_B V_B^{r-1} \\ T_C V_C^{r-1} = T_D V_D^{r-1} \end{cases} \quad \begin{cases} \frac{T_A}{T_B} = \left(\frac{V_B}{V_A}\right)^{r-1} \\ \frac{T_C}{T_D} = \left(\frac{V_D}{V_C}\right)^{r-1} \end{cases}, \quad \text{dallo ratio } r_c = \frac{V_C}{V_B} \quad \text{il rapporto di combustione ha } \frac{V_C}{V_B} = \frac{T_C}{T_D} = \frac{T_C}{T_B} \quad \text{Dallo ratio } r = \frac{V_A}{V_B} = \left(\frac{T_B}{T_A}\right)^{\frac{1}{r-1}}$$

$$\eta_0 = 1 - \frac{1}{r^{r-1}} \left(\frac{r_c^{r-1} - 1}{r_c - 1} \right)$$

$$V = \frac{n R T}{P}$$

MACCHINA DI STIRLING

Ciclo con isoterma \rightarrow isocora \rightarrow isoterma \rightarrow isocora



$$\eta_S = \frac{Q_{AB} + Q_{DA}}{Q_{AB} + Q_{DA}} = 1 + \frac{Q_{BC} + Q_{CD}}{Q_{AB} + Q_{DA}}$$

$$Q_{BC} = nC_V(T_L - T_H), \quad Q_{CD} = nR\bar{T}_L \log(V_D/V_C)$$

$$Q_{AB} = nR\bar{T}_H \log(V_B/V_A), \quad Q_{DA} = nC_V(\bar{T}_H - \bar{T}_L) \Rightarrow \eta_S = 1 + \frac{nC_V(\bar{T}_L - \bar{T}_H) + nR\bar{T}_L \log(V_D/V_C)}{nC_V(\bar{T}_H - \bar{T}_L) + nR\bar{T}_H \log(V_B/V_A)}$$

MOTORE BRAYTON

a \rightarrow isobara \rightarrow a' \rightarrow isobara

$$\eta_B = 1 - r_p^{-\frac{T_2}{T_1}} \text{ con } r_p = \frac{P_{max}}{P_{min}}$$

FORMULAZIONE DEL II^o PRINCIPIO

KELVIN-PLANCK

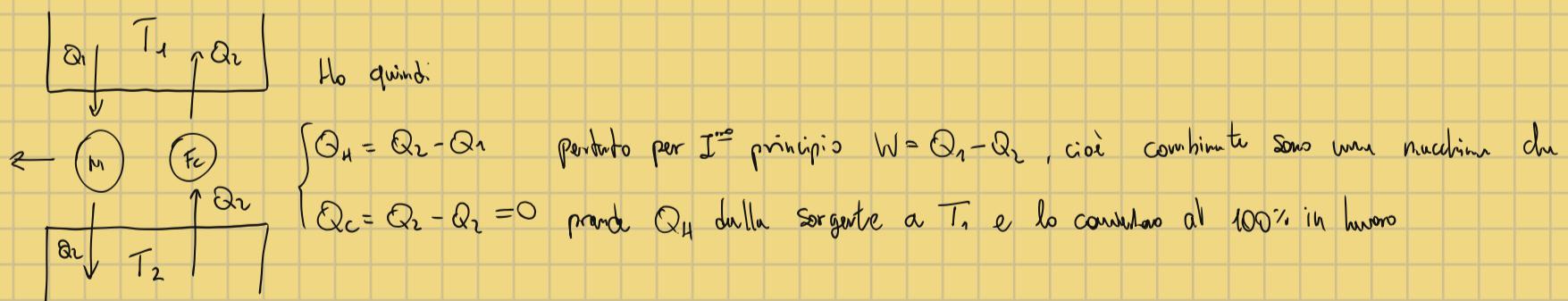
Non è possibile costruire una macchina termica per cui $W = Q > 0$

CLAUSIUS

Non è possibile costruire un frigorifero che trasferisce calore da $T_2 < T_1$ a T_1 (senza lavoro)

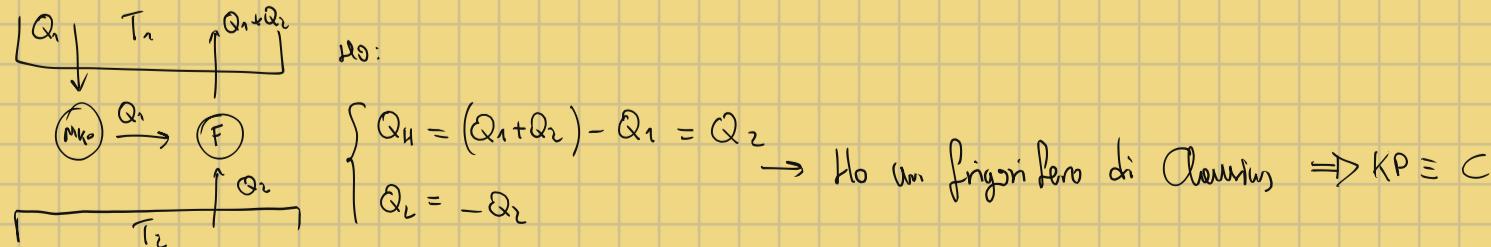
EQUIVALENZA

Supponiamo che esista il frigo di Clausius F_C , per cui $W=0$. Supponiamo che una macchina termica trasferisca Q_2 alla sorgente fredda



I.e. è una macchina di Kelvin-Planck

Supponiamo che esista la macchina di KP



TEOREMA DI CARNOT

Sia η_C l'efficienza di una macchina di Carnot reversibile equivalente

Dim.

Sia η_I l'efficienza di una macchina di Carnot irreversibile, che lavora tra T_H e T_L che utilizza W lavoro

$$\eta_C = \left| \frac{W}{Q_H} \right|, \quad \eta_I = \left| \frac{W}{Q'_H} \right|$$

Supponiamo $\eta_I > \eta_C$, allora

$$\left| \frac{W}{Q_H} \right| < \left| \frac{W}{Q'_H} \right| \Rightarrow |Q_H| > |Q'_H|$$

Invertendo la macchina reversibile ed utilizzando il W generato dalla macchina irreversibile ho che

$$\begin{cases} Q_L^R = |Q_H| - |W| \\ Q_L^I = |Q'_H| - |W| \end{cases} \rightarrow Q_L^R - Q_L^I = |Q_H| - |Q'_H| > 0 \quad (> 0 \text{ per II° principio})$$

Ottieniamo però che $Q_H = |Q_H| - |Q'_H|$, quindi ho costruito un frigorifero di Carnot $\left\{ \downarrow \right\}$

$$\eta_C \geq \eta_I$$

ENTROPIA

Sia G una macchina generica e C una macchina di Carnot, che lavorano tra due sorgenti T_L e T_H , $T_H > T_L$

Se η_G è l'efficienza della macchina generica, ho

$$\eta_G = 1 + \frac{Q_L}{Q_H} \leq 1 - \frac{T_L}{T_H} = \eta_C$$

Pertanto

$$\frac{Q_L}{Q_H} \leq -\frac{T_L}{T_H} \Rightarrow \frac{Q_L}{T_L} + \frac{Q_H}{T_H} \leq 0$$

Generalizzando con infinite sorgenti, posso dire che in un ciclo

$$\oint \frac{\partial Q}{T} \leq 0$$

Definisco l'Entropia S come

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

Pur def., è ESTENSIVA, e ho

$$\int_{rev} dS = 0, \quad \int_{irr} dS < 0$$

Definita ΔS_{amb} la variazione d'entropia dell'ambiente circostante ho:

$$\Delta S_{tot} = \Delta S_{amb} + \Delta S_g \geq 0$$

Con ΔS_{tot} l'entropia del universo (sis. + amb.)

Nota che

$$\int_{rev} dS = - \int_{rev} dS_{amb} = 0, \quad \int_{irr} dS = - \int_{irr} dS_{amb} < 0 \Rightarrow \Delta S_{amb} \geq 0$$

TEMPI RISTURA ASSOLUTA

Dal II^o principio + Carnot posso definire una scala di temperatura assoluta.

$$\text{Ho che } \eta_C = 1 - \left| \frac{Q_L}{Q_H} \right| = 1 - \frac{T_C}{T_H} = \varphi(T_C, T_H)$$

Dove φ è una funzione gerarchica delle due temperature. Posso quindi dire

$$\left| \frac{Q_H}{Q_L} \right| = \frac{1}{1 - \varphi(T_H, T_C)} = f(T_H, T_C)$$

Dove f è un'altra funzione gerarchica.

Siamo $T_1 > T_2 > T_3$ tra sorgenti dove lavorano 3 macchine di Carnot., allora

$$\begin{cases} f(T_1, T_2) = \left| \frac{Q_1}{Q_2} \right| \\ f(T_2, T_3) = \left| \frac{Q_3}{Q_2} \right| \Rightarrow f(T_1, T_2) = \frac{f(T_1, T_3)}{f(T_2, T_3)} \Rightarrow \left| \frac{Q_1}{Q_2} \right| = \frac{\psi(T_1)}{\psi(T_2)} \\ f(T_1, T_3) = \left| \frac{Q_1}{Q_3} \right| \end{cases}$$

Prem $\psi(T) = T$ ho una nuova scala termometrica assoluta

In questa scala $T_{\text{ref}} = 273.16 \text{ K}$, quindi la funzione termometrica può essere scritta così

$$T = (273.16 \text{ K}) \left| \frac{Q}{Q_{\text{ref}}} \right|$$

TEORIA CINETICA

POSTULATI

$G_{\text{un}} \rightarrow N$ particelle

1. N grande

2. $V_{\text{mol}} \approx 0$

3. No interazione

4. Moto caotico (isotropo)

5. $V_{\text{vol}} \approx 0 \Rightarrow$ corpi puntiformi

6. $\Delta E_{\text{int},i} \neq 0 \quad \Delta E_{\text{tot}} = 0$

7. Urto elastici con punti

$$G_{\text{un}} \text{ ideale} \Rightarrow pV = nRT = \frac{N}{N_A} RT = Nk_B T$$

L'energia di singola particella è

$$E_i = \frac{1}{2} m v_i^2 \Rightarrow E_{\text{rot}} = \sum_{i=1}^N E_i = \frac{1}{2} N_m \sum_{i=1}^N v_i^2 = \frac{1}{2} N_m \overline{v^2} = \overline{E}(v^2)$$

DISTRIBUZIONE DELLE VELOCITÀ

$$P(dv_x) = \text{pdf}(v_x) dv_x \rightarrow \text{probabilità di trovare una particella con } v_x \in [v_x, v_x + dv_x]$$

$$\text{Per df } \int_R \text{pdf}(v_x) dv_x = 1, \text{ pdf}(v_x) \text{ è una densità di probabilità}$$

Prem una singola molecola con velocità v_x , si ha che dopo un urto con una parete

$$\Delta P = -2m v_x \Rightarrow F = \frac{\Delta P}{\Delta t} = \frac{2m v_x v_x}{2\ell}, \text{ dove } \ell \text{ è il cammino percorso in } \Delta t$$

Se S è la sezione d'urto, $S = \ell^2 / l_0$ quindi, con V il volume sperimentato

$$P = \frac{F}{S} = \frac{m v_x^2}{\ell \cdot S} = \frac{m v_x^2}{V} = \frac{N k_B T}{V}$$

perpendendo, premo il vol. attorno

$$pV = Nm \mathbb{E}(v_x^2) = Nk_B T \Rightarrow \mathbb{E}(v_x^2) = \sqrt{\frac{k_B T}{m}}$$

Pertanto, detta V_{q_m} la vol. attorno medio ha:

$$\left[V_{q_m} = \sqrt{\mathbb{E}(v_x^2)} = \sqrt{\frac{k_B T}{m}} \right]$$

poiché $\mathbb{E}(v^2) = 3 \mathbb{E}(v_x^2)$ ha

$$\mathbb{E}(v^2) = \frac{3k_B T}{m}$$

e

$$V_{q_m} = \sqrt{\mathbb{E}(v^2)} = \sqrt{\frac{3k_B T}{m}} = \sqrt{3} V_{q_m, x}$$

Poiché pure

$$pV = Nm \mathbb{E}(v^2) = \frac{1}{3} Nm \mathbb{E}(v^2)$$

possiamo scrivere

$$pV = \frac{2}{3} N \left(\frac{1}{2} m \mathbb{E}(v^2) \right) = \frac{2}{3} N \mathbb{E}(\epsilon)$$

E. dunque p_N la densità numerica $p_N = \frac{N}{V}$

$$p = \frac{2}{3} p_N \mathbb{E}(\epsilon) = p_N k_B T$$

$$\therefore \mathbb{E}(\epsilon) = \frac{3}{2} k_B T$$

Notiamo che abbiamo solo 3 gradi di libertà [(x,y,z) puntiforme]. Per molecole con f gradi di libertà, ha

$$\mathbb{E}(v^2) = f \mathbb{E}(v_i^2)$$

$$\therefore \mathbb{E}(\epsilon_f) = \frac{f}{2} k_B T$$

IN 3D

μ_0 dura

$$P(d^3V) = \text{pdf}(\underline{v}) d^3V$$

poiché il moto è isotropo e casuale

$$P(d^3V) = \prod_{i=1}^3 \text{pdf}(v_i) dv_i = \text{pdf}(\underline{v}) d^3V$$

Prendo il logaritmo, ha

$$\log(\text{pdf}(\underline{v})) = \sum_{i=1}^3 \log(\text{pdf}(v_i))$$

e, pure

$$\frac{\partial}{\partial v_i} (\log(\text{pdf}(\underline{v}))) = \frac{d \log(\text{pdf}(v_i))}{dv_i}$$

dunque $\underline{v} = \|\underline{v}\| \underline{v}$ ha:

$$\frac{\partial}{\partial v_i} = \frac{\partial}{\partial \underline{v}} \frac{\partial \underline{v}}{\partial v_i} = \frac{v_i}{\|\underline{v}\|} \frac{\partial}{\partial \underline{v}}$$

$$\therefore \frac{v_i}{\|\underline{v}\|} \frac{\partial}{\partial \underline{v}} \log(\text{pdf}(\underline{v})) = \frac{d}{d \underline{v}} \log(\text{pdf}(\underline{v}))$$

$$\int \frac{1}{\|\underline{v}\|} \frac{\partial}{\partial \underline{v}} \log(\text{pdf}(\underline{v})) = -b$$

$$\int \frac{1}{v_i} \frac{d}{d v_i} \log(\text{pdf}(v_i)) = -b$$

Risolvo l'Eo

$$\log(pdf(v_i)) = -\frac{b}{2}v_i^2 + c$$

$$\therefore pdf(v_i) = c \exp\left(-\frac{b}{2}v_i^2\right)$$

Cerco le costanti

$$1) \int_{-\infty}^{\infty} pdf(v_i) dv_i = 1 \Rightarrow c \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{b}{2}v_i^2\right) dv_i = 1 \Rightarrow c \sqrt{\frac{2\pi}{b}} = 1 \Rightarrow c = \sqrt{\frac{b}{2\pi}}$$

$$2) \text{ da } \mathbb{E}(v_i^2) = \sqrt{\frac{b}{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} v_i^2 \exp\left(-\frac{b}{2}v_i^2\right) dv_i = \frac{k_B T}{m}$$

posto $d = \frac{b}{2}$ ho

$$\sqrt{\frac{b}{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} v_i^2 \exp\left(-\frac{b}{2}v_i^2\right) dv_i = -\sqrt{\frac{b}{2\pi}} \frac{\partial}{\partial d} \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{d}{2}v_i^2\right) dv_i = \sqrt{\frac{b}{2\pi}} \frac{\partial}{\partial d} \sqrt{\frac{\pi}{d}} = \sqrt{\frac{b}{2}} \frac{d^{-\frac{3}{2}}}{2} = \frac{1}{2} \frac{\sqrt{b}}{d^{\frac{3}{2}}} = \frac{1}{2} \frac{b^{\frac{1}{2}}}{d^{\frac{3}{2}}} = \frac{1}{2} \frac{b^{\frac{1}{2}}}{b^{\frac{3}{2}}} = \frac{1}{2} = \frac{k_B T}{m} \Rightarrow b = \frac{m}{k_B T}$$

$$\therefore pdf(v_i) = \sqrt{\frac{m}{2\pi k_B T}} \exp\left(-\frac{m v_i^2}{2k_B T}\right)$$

per trovare $pdf(v)$ moltiplichiamo $pdf(v_i)$ per $i=1,2,3$

$$pdf(v) = \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{m}{2k_B T} v^2\right) \quad (\text{Coordinate cartesiane, } v^2 = \sqrt{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2})$$

Per trovare $pdf(v)$ invece passiamo a coordinate sferiche, cioè

$$\int_{R^3} pdf(v) d^3v = \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{\frac{3}{2}} \int_{R^3} \exp\left(-\frac{1}{2} \frac{m}{k_B T} (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)\right) d^3v = \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{\frac{3}{2}} \int_{R^3} v^2 \exp\left(-\frac{1}{2} \frac{m}{k_B T} v^2\right) dv \int_{R^2} d\sigma = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{\frac{3}{2}} \int_{R^3} v^2 \exp\left(-\frac{1}{2} \frac{m}{k_B T} v^2\right) dv$$

Pertanto

$$pdf(v) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{1}{2} \frac{m}{k_B T} v^2\right) v^2$$

La velocità media è allora

$$\mathbb{E}(v) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{\frac{3}{2}} \int_{R^3} \exp\left(-\frac{1}{2} \frac{m}{k_B T} v^2\right) v^3 dv = k \int_{R^3} \exp\left(-\frac{1}{2} \frac{m}{k_B T} v^2\right) v^3 dv$$

$$d = \frac{m}{2k_B T} \Rightarrow \int_{R^3} v^3 \exp\left(-\frac{1}{2} \frac{m}{k_B T} mv^2\right) dv = \int_{R^3} v \frac{\partial}{\partial d} \exp\left(-\frac{1}{2} \frac{m}{k_B T} mv^2\right) dv = \int_{R^3} \left(\frac{\partial}{\partial d} \left(v \exp\left(-\frac{1}{2} \frac{m}{k_B T} mv^2\right) \right) - \exp\left(-\frac{1}{2} \frac{m}{k_B T} mv^2\right) \frac{\partial v}{\partial d} \right) dv = \frac{\partial}{\partial d} \int_{R^3} v \exp\left(-\frac{1}{2} \frac{m}{k_B T} mv^2\right) dv = \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial d} \int_{R^3} \exp(-d\lambda) d\lambda$$

$$\int_{R^3} v^3 \exp\left(-\frac{1}{2} \frac{m}{k_B T} mv^2\right) dv = \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial d} \int_{R^3} \exp(-d\lambda) d\lambda = -\frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial d} \left[\frac{1}{d} (1 - e^{-d}) \right] = \frac{1}{2d^2} = \frac{1}{2} \left(\frac{2k_B T}{m} \right)^2 = 2 \left(\frac{k_B T}{m} \right)^2$$

$$\therefore \mathbb{E}(v) = 8\pi \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{k_B T}{m}\right)^2 = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}}$$

La velocità più probabile (moda) la trovo mettendo $P(v)$

$$\frac{\partial}{\partial v} P(v) = 0 \Rightarrow \frac{\partial}{\partial v} pdf(v) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{\frac{3}{2}} \left[2v - \frac{mv^3}{k_B T} \right] \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right) = 0 \Rightarrow 2v - \frac{mv^3}{k_B T} = 0 \Rightarrow v \left(2 - \frac{mv^2}{k_B T} \right) = \frac{k_B T}{m} v \left(\frac{2k_B T}{m} - v^2 \right) \Rightarrow \begin{cases} v=0 \\ v=\sqrt{\frac{2k_B T}{m}} \end{cases}$$

Poiché $v > 0$ ho

$$v_{\text{moda}} = \sqrt{\frac{2k_B T}{m}}$$

PGRTANTO

$$pdf_{1D}(v_i) = \sqrt{\frac{m}{2\pi k_B T}} e^{-\frac{mv_i^2}{2k_B T}}$$

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

$$\mathbb{E}(v) = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}}$$

$$\max_v \{P(v)\} = v_{\text{moda}} = \sqrt{\frac{2k_B T}{m}}$$

DISTRIBUZIONE DELLE ENERGIE

Nota che l'energia di singola particella è

$$E = \frac{1}{2} m v^2 \Rightarrow v = \sqrt{\frac{2E}{m}}$$

Inserendo nella distribuzione di Maxwell-Boltzmann $p_{\text{df},3D}(v)$ ha

$$p_{\text{df},3D}(E) = 4\pi \left(\frac{1}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} e^{-\frac{E}{k_B T}} \sqrt{2E}$$

ESPERIMENTO DI STERN

Forno con CS con un foro e uno schermo alluminato, rivoltatore sui filamenti calcolato

→ Trova v compatibili con $p_{\text{df},3D}(v)$

ESPERIMENTO DI ZARTMAN

Forno con BS, foro (indurito), rivoltatore cilindrico con foro, alluminato con foro. Se il cilindro gira con $\omega \sim 10^2$ Hz entra poche molecole con v diverse, colpendo la palla in punti diversi

SEZIONE D'URTO

$$\rho_N = \frac{N}{V} \cdot \text{Avogadro}, \text{ al secondo Ze uerti}$$

$$Z_1 = \frac{N}{V} \langle E(v) \pi d^2 \rangle \quad d \rightarrow \text{diametro molecolare}$$

Nota che va tenuta in mindre ridotta di 2 molecole, i.e.

$$\mu = \frac{m}{2}$$

Distribuisce quindi

$$\langle E(v_{\text{rel}}) \rangle = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi \mu}} = \sqrt{2} \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi}} = \sqrt{2} \langle E(v_{\text{rel}}) \rangle$$

i.e.

$$Z_1 = \sqrt{2} \rho_N \langle E(v) \pi d^2 \rangle$$

Distribuisce il CAMMINO LIBERO MEDIO come la distanza media / secondo chiuso Z_e , i.e.

$$Z_e = \frac{1}{2} \langle E(v) \rangle = \frac{\langle E(v) \rangle}{\sqrt{2} \rho_N \langle E(v) \pi d^2 \rangle} = \frac{1}{\sqrt{2} \rho_N \pi d^2} = \frac{V}{\sqrt{2} N \pi d^2} = \frac{N k_B T}{\sqrt{2} \rho_N \pi d^2} = \frac{k_B T}{\sqrt{2} \mu \pi d^2}$$

GAS REALI

Inizio a considerare interazioni molecolari.

L'interazione è descritta (empiricamente) dal potenziale di LENNARD-JONES

$$U_{LJ}(r) = U_0 \left[d_1 \left(\frac{1}{r} \right)^{12} - d_2 \left(\frac{1}{r} \right)^6 \right]$$

Nota che

1) Le molecole hanno un volume $\neq 0$

$$V_R = (V - n b)$$

2) Il potenziale porta attirazione maggiore verso il centro

$$P_2 = P + a \left(\frac{n}{V} \right)^2$$

$$\begin{cases} a \\ b \end{cases} \quad \text{parametri di Van der Waals}$$

VAN DER WAALS

posso quindi scrivere

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

- Descrive bene stati ad 1 FASE

PUNTI CRITICI

Cerco i punti (P_c, V_c, T_c) di flusso

$$1) P(V) = \frac{nRT}{V-nb} - a \left(\frac{n}{V} \right)^2$$

$$2) \frac{dP}{dV} = - \frac{nRT}{(V-nb)^2} + 2a \left(\frac{n^2}{V^3} \right) = 0$$

$$3) \frac{d^2P}{dV^2} = \frac{2nRT}{(V-nb)^3} - 6a \left(\frac{n^2}{V^4} \right) = 0$$

... trovo

$$P_c = \frac{a}{27b^2}$$

$$V_c = 3nb$$

$$T_c = \frac{8a}{27bR}$$

TRANSIZIONI DI FASE DEL I^o ORDINE

CLAUSIUS-CLAYEYRON

Considero due isoterme critiche di un gas reale. Prendo $T_1 = T$ e $T_2 = T - \delta T$ posso definire un ciclo fra T_1 e T_2 ($T_1 > T_2$), con

$$\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1} = 1 - \frac{T - \delta T}{T} = \frac{\delta T}{T} = \frac{\Delta V}{Q_{\text{ass}}} = \frac{\Delta P \Delta V}{m\lambda}$$

Assumo:

•) $\Delta P \approx dP$

•) $V_2 \gg V_1 \rightarrow V_2 - V_1 \approx V$ ($V_2 = V_{\text{gas}}$)

Ponendo:

$$\frac{V \frac{dP}{dT}}{m\lambda} = \frac{dP}{T} \Rightarrow \frac{dP}{dT} = \frac{m\lambda}{TV} = \frac{m\lambda}{nRT^2} P \Rightarrow \frac{d \log P}{dT} = \frac{m\lambda}{nRT^2}$$

InTEGRANDO trovo

$$P(T) = P_0 e^{-\frac{m\lambda}{nR} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right)}$$

-) DESCRIVE IN GENERALE COESISTENZA TRH FASI

-) Coesistenza liquido-gas & solido-gas

Per liquido-solido

$$\frac{dP}{dT} = \frac{m\lambda}{T \Delta V} \Rightarrow P(T) = \frac{m\lambda}{\Delta V} \log \left(\frac{T}{T_0} \right) + P_0$$

POTENZIALI TERMODINAMICI

All' equilibrio ha p, V, T, S costanti

.) Dal I^{mo} principio

$$dU = \delta Q - pdV$$

.) Dal II^{do} principio

$$\delta Q = TdS$$

Pertanto

$$dU = TdS - pdV \rightarrow dU = dU(S, T) \quad (S, T) \text{ variabili naturali di } U$$

Siccome ha 4 variabili termodinamiche, con le trasformate di Legendre posso trovare altri 4 potenziali

ENTALPIA (H)

$$dH = dU + d(pV) = TdS - pdV + d(pV) = TdS + Vdp$$

ENERGIA LIBERA DI HESSOLTÀ

$$dF = dU - d(TS) = TdS - d(TS) - pdV = -SdT - pdV$$

ENERGIA LIBERA DI GIBBS

$$dG = dH - d(TS) = TdS - d(TS) + Vdp = Vdp - SdT$$

Note:

.) A $p = \text{cost}$ $\rightarrow dH = TdS = \delta Q$

.) In trans. di fase ($T = \text{cost}, p = \text{cost}$) $\rightarrow dG = 0$

Dal I^{mo} e II^{do}

$$TdS \geq \delta Q = dU + pdV \rightarrow pdV \leq TdS - SdT + SdT - dU = -d(U-TS) - SdT$$

Pertanto $pdV \leq -dF - SdT \Rightarrow F$ indica W_{\max} a $T = \text{cost}$

.) In trans. di fasi

$$dG = 0 \Rightarrow dG_1 = dG_2 \Rightarrow S_1 dT - V_1 dp = S_2 dT - V_2 dp \Rightarrow \frac{dp}{dT} = \frac{S_1 - S_2}{V_2 - V_1}$$

$$\therefore dG = 0 \Rightarrow \frac{dp}{dT} = \frac{T \Delta S}{T(V_2 - V_1)} = \frac{\Delta}{T \Delta V} \quad (\text{CLAUSIUS-CLAPÉYRON})$$

RELAZIONI DI MAXWELL

Potenziali \rightarrow forme differenziali esatte

$$dU = TdS - pdV \Rightarrow \left(\frac{\partial \sigma}{\partial S}\right)_T = -\left(\frac{\partial \sigma}{\partial V}\right)_P$$

$$dH = TdS + Vdp \Rightarrow \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_T = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V$$

$$dF = -SdT - pdV \Rightarrow \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_S = \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_V$$

$$dG = -SdT + Vdp \Rightarrow \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T$$

EQUAZIONI TDS

Ho dS differenziabile esatto

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT$$

$$TdS = T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV + T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT$$

Ho:

$$1) T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_V = nC_V$$

$$2) \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$$

$$TdS \text{ I}) \quad TdS = nC_V dT + T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dV$$

Risolvendo

$$TdS = T \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T dP + T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P dT$$

$$\cdot) T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_P = nC_P$$

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

$$TdS \text{ II}) \quad TdS = nC_P dT - T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT$$

TRANSIZIONI DI FASE DEL II^o ORDINE

Dal energia di Gibbs ho

$$dG = Vdp - SdT \Rightarrow \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V, \quad \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S$$

Transizione del I^o ordine

$$\cdot) V_1 \neq V_2$$

$$\cdot) S_1 \neq S_2$$

$\Rightarrow \nabla G$ discontinuo \rightarrow ho $Q = n\lambda$ (cambiamento fisico)

Transizione del II^o ordine

$\cdot)$ discontinuità in $\partial^2 G$, i.e.

$$T \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_P = -T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = -C_P$$

$\Rightarrow C_{P_1} \neq C_{P_2}$ (cambiamento delle proprietà / nuovi gradi di libertà)

e.g. ${}^3\text{He} \rightarrow {}^4\text{He}$ (Transizione a λ)

$\cdot)$ Ogni transizione ha un "parametro d'ordine"

FENOMENI DI TRASPORTO

-) Di materia (Legge di Fick, ΔP_N)
-) Di energia (Legge di Fourier, ΔT)
-) Di momento (Legge di Newton, Δp)

Glossario

Autodiffusione: caso particolare di diffusione, con pressione di vuoto

Effusione: diffusione tramite foro sottile ($\sim \lambda_{\text{Fick}}$)

LEGGI

Graham: La perdita $f_p \propto M^{-1/2}$ con M massa molecolare

$$\text{Nota: } E(v) = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} \rightarrow f_p \propto E(v)$$

Detto \underline{J} il vettore densità di "corrente" n :

Legge di Fick: $\underline{J}_{\text{mat}} = -D \nabla P_N$ { D coeff. di diffusione}

Legge di Fourier: $\underline{J}_Q = -k \nabla T$ { k coeff. di condutibilità}

Legge di Newton $\underline{J}_p = -\eta \nabla \underline{v}$ { η viscosità}

LEGGE DI FICK

Lungo l'asse x prendo punti distanti Δ_{esp} . Ho che per il moto unidimensionale

$$\text{lungo } -x: n - \lambda \frac{dn}{dx}$$

$$\text{lungo } +x: n + \lambda \frac{dn}{dx}$$

$$\text{In media: } \frac{n}{3} \text{ lungo } x, \frac{n}{6} \text{ lungo } x > 0$$

Voglio il flusso \dot{N} di molecole

$$\dot{N}(n) = \frac{1}{6} \left[n - \lambda \frac{dn}{dx} - \left(n + \lambda \frac{dn}{dx} \right) \right] = -\frac{1}{3} \Delta_{\text{esp}} \frac{dn}{dx}$$

Per la legge di Fick

$$D = \frac{1}{3} \Delta_{\text{esp}} E(v) = \frac{1}{3} \Delta_{\text{Fick}} \sqrt{\frac{8K_B T}{\pi M}} = \frac{1}{3} \frac{1}{P_N \sqrt{2\pi k_B^2}} \sqrt{\frac{8K_B T}{\pi M}} \rightarrow D \text{ cresce con } p \text{ e con } T$$

Stesso ragionamento con Fourier e Newton

$$\begin{cases} D = \frac{1}{3} E(v) \Delta_{\text{Fick}} \\ k = m P_N C v D = \eta C v \\ \eta = \frac{1}{3} m P_N E(v) \Delta_{\text{Fick}} C v \\ \eta = \frac{1}{3} m P_N E(v) \Delta_{\text{Fick}} \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} k = m P_N C v D = \eta C v \\ \eta = m P_N D \end{cases} \rightarrow \text{INVERSIONE INSISTE}$$

VUOTO

Sistemi a basso vuoto

•) Isolto perfetto

•) T bassa risulta vuoto

•) Usato in medicina, fis. part., informatica, preparazione di pietre preziose pure

$\text{L} \rightarrow p_N \in \rightarrow p_{\text{bar}} \left\{ \begin{array}{l} \text{ridotto} \in \\ \text{ridotto } p_N \end{array} \right.$

UNITÀ DI MISURA

$$1 \text{ atm} = 760 \text{ Torr} = 1000 \text{ mbar}$$

REGIMI DI VUOTO

$$1 \text{ bar} \rightarrow 1 \text{ mbar} \quad \text{VUOTO PRELIMINARE}$$

$$1 \text{ mbar} \rightarrow 10^{-3} \text{ mbar} \quad \text{BASSO VUOTO}$$

$$10^{-3} \text{ mbar} \rightarrow 10^{-6} \text{ mbar} \quad \text{ALTO VUOTO}$$

$$10^{-6} \text{ mbar} \rightarrow 10^{-8} \text{ mbar} \quad \text{ALTO VUOTO SPINTO}$$

$$10^{-8} \text{ mbar} \rightarrow \underbrace{10^{-12} \text{ mbar}}_{\text{limite tech}} \quad \text{ULTRA ALTO VUOTO}$$

Stesse leggi dei gas perfetti:

REGIME DI FLUSSO (FENOMENI DI TRASPORTO)

$K_n \rightarrow$ numero di Knudsen

$$K_n = \frac{\lambda_{\text{Fond}}}{d}, \quad d \rightarrow \text{diametro particella}$$

$K_n < 0.01 \rightarrow$ piccolo, $Z \gg 1$ REGIME VISCOSO

$0.01 < K_n < 0.5$ REGIME EFFUSIVO / MISTO / DI KNUDSEN

$K_n > 0.5$ REGIME MOLECOLARE (no interazioni, no urti)

NUMERO DI REYNOLDS

$$R = \frac{p_n E(v) d}{\eta} \quad \left\{ \begin{array}{ll} R < 2200 & \text{Flusso laminare} \\ 2200 < R < 2400 & \text{Flusso misto} \\ R > 2400 & \text{Flusso turbolento} \end{array} \right.$$

EVAPORATORI EFFUSIVI (DI KNUDSEN)

Vapori di metallo rannino attraverso foro con $d \approx \lambda_{\text{Fond}}$ \rightarrow deposizione controllata su substrati

Usati per applicazioni a film sottili per dispositivi elettronici

CARATTERISTICHE DI UN SISTEMA DA VUOTO

1) Velocità di pompatore (portata volumetrica)

$$S_n = \frac{dv}{dt} \quad (\text{flusso all'ingresso})$$

$$2) P_{\text{lim}}, \text{ da } DV = nRT = \frac{nRT}{M}$$

$$2) \text{ Flusso di massa } Q = \frac{d(pV)}{dt}. \text{ N.B. } Q \propto \Delta p \Rightarrow Q = C \Delta p. \text{ Nota che } Q = p S_n.$$

$$\Delta p = \frac{Q}{C} \Rightarrow \frac{Q}{S_{\text{eff}}} - \frac{Q}{S_n} = \frac{Q}{C} \Rightarrow \frac{1}{C} = \left(\frac{1}{S_{\text{eff}}} - \frac{1}{S_n} \right).$$

$$\left\{ \begin{array}{l} Q = pS = \frac{nk_b T}{V} S \\ Q = \frac{1}{C} (pV) = n \cdot \frac{1}{C} \frac{dV}{dt} \end{array} \right.$$

$$\frac{dN}{N} = \frac{S}{V} dt \Rightarrow \frac{dp}{p} = - \frac{S}{N} dt \Rightarrow p(t) = p_0 e^{-\frac{t}{\tau}}, \text{ con } \tau = \frac{V}{S_{\text{eff}}}$$