

UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI ROMA

“LA SAPIENZA”

Facoltà di Scienze Matematiche Fisiche e Naturali

Corso di Laurea in Fisica

Tesi di Laurea Triennale

# **Il moto di oscillazione del pistone adiabatico**

Laureando

**Marco Manzardo**

Relatore

Prof. **Giancarlo Ruocco**

Correlatore

Dr. **Tullio Scopigno**

Anno Accademico 2006-2007

# Indice

<b>1</b>	<b>Introduzione</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Il pistone adiabatico</b>	<b>3</b>
2.1	Definizione del problema . . . . .	3
2.1.1	Ricerca dell'equilibrio da principi primi . . . . .	4
2.1.2	Una analogia meccanica . . . . .	5
<b>3</b>	<b>L'equazione del moto</b>	<b>7</b>
3.1	Trasformazioni adiabatiche reversibili . . . . .	7
3.2	Un modello cinetico per la determinazione dell'equilibrio . . . . .	9
<b>4</b>	<b>Fluttuazioni</b>	<b>15</b>
4.1	Fluttuazioni all'equilibrio: un esempio di moto browniano . . . . .	15
4.1.1	Il pistone adiabatico . . . . .	15
4.1.2	Il pistone diatermico . . . . .	21
4.2	Violazione del secondo principio della termodinamica nel regime mesoscopico . . . . .	23
4.3	Prospettive di ricerca . . . . .	24
<b>A</b>	<b>Equazione del moto dai principi della termodinamica</b>	<b>26</b>
<b>B</b>	<b>Estrazione di lavoro da un'unica sorgente di calore</b>	<b>29</b>
	<b>Bibliografia</b>	<b>31</b>

# Capitolo 1

## Introduzione

In questo lavoro ci proponiamo di esaminare l'evoluzione temporale verso l'equilibrio di un pistone adiabatico che può scorrere senza attrito lungo un cilindro adiabaticamente chiuso e contenente gas perfetto. In particolare evidenzieremo come attraverso una analisi termodinamica degli stati di equilibrio non sia possibile determinare univocamente lo stato finale del sistema poiché le temperature finali nei due sottosistemi risultano completamente indeterminate.

Questa indeterminazione, tuttavia, può essere superata utilizzando un opportuno modello cinetico, che consiste nel considerare la velocità finita del pistone nel calcolo dell'impulso trasferito dalle molecole del gas e attraverso il quale si ricava una equazione deterministica per il moto del pistone. Tale equazione permette di definire completamente lo stato di equilibrio termodinamico, una volta noto lo stato iniziale del sistema, per esempio i valori iniziali della posizione del pistone e delle temperature nei due sottosistemi. Raggiunto il suddetto stato di equilibrio, le fluttuazioni stocastiche della posizione istantanea  $X(t)$  del pistone sono studiate introducendo nella equazione del moto un termine  $A(t)$  che simula un rumore bianco gaussiano, risultante dagli urti tra pistone e molecole del gas.

Ponendo il pistone nella posizione centrale del sistema  $X = L/2$  mostreremo, sotto alcune ipotesi *ad hoc*, che la variabile  $x = X - L/2$  obbedisce a una equazione di Newton che descrive il moto browniano di una particella in un campo di forze armonico. In particolare, dall'esame delle sue soluzioni, si

ricava che l'entità delle fluttuazioni asintotiche cui è sottoposta la variabile  $x(t)$  risulta pari a  $\Delta X = \sqrt{\langle x \rangle_{as}^2} = \sqrt{\frac{M}{2M_g} \frac{L}{2}}$ , indicando con  $M$  la massa del pistone,  $M_g$  la massa del gas e con la condizione che  $M/M_g \ll 1$ . La scala dei tempi caratteristica per cui la posizione quadratica media  $\langle x \rangle_{as}^2$  viene raggiunta è fornita dal tempo asintotico  $t_{as} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \frac{L}{v_0} \frac{M}{M_g} N$ , dove  $v_0$  è la velocità più probabile del gas.

Questo risultato ci porta a concludere che il pistone adiabatico non si arresta in uno stato di equilibrio termodinamico ma continua a oscillare indefinitamente contrariamente al caso diatermico in cui le fluttuazioni sono molto più piccole e valgono precisamente  $\Delta X_{th} = \frac{1}{\sqrt{N}} \frac{L}{2}$ . Queste oscillazioni sono di fatto osservabili solo nel regime *mesoscopico*, caratteristico per sistemi termodinamici di dimensioni lineari di qualche  $\mu\text{m}$ , in cui  $t_{as} \simeq 10^{-2}$  s e sono inoltre responsabili di una variazione negativa di entropia del sistema tale da considerare violata la seconda legge della termodinamica.

Per un sistema macroscopico, invece, la scala dei tempi caratteristica delle fluttuazioni diviene talmente grande ( $t_{as} \approx 10^6$  anni) da renderle praticamente inosservabili.

Concluderemo evidenziando come la possibilità di un *moto perpetuo* di seconda specie rappresenti attualmente un interessante argomento di dibattito sulla validità o meno dei principi della termodinamica in molti regimi mesoscopici come quello biologico in cui la scala tipica delle lunghezze è quella cellulare ed il numero delle molecole è sufficientemente elevato da consentire una descrizione termodinamica.

## Capitolo 2

# Il pistone adiabatico

### 2.1 Definizione del problema

Un sistema isolato costituito da un cilindro separato da un setto adiabatico in due comparti, contenente ciascuno uno stesso numero  $n$  di moli di un gas perfetto, è presentato in Fig. 2.1.

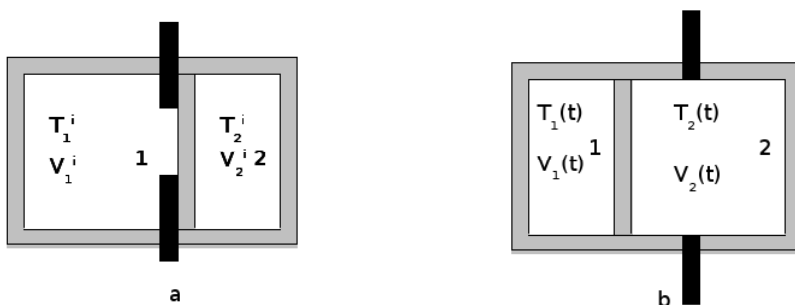


Figura 2.1: Il pistone adiabatico. (a) Pistone al tempo  $t = 0$ . (b) Pistone ad un generico tempo  $t$ .

Il sistema è mantenuto all'istante  $t = 0$  in uno stato di equilibrio vincolato e lo stato dei due gas definito dalle temperature, volumi e pressioni iniziali  $T_1^i, V_1^i, T_2^i, V_2^i$  e  $P_1^i \neq P_2^i$  è noto. Una volta lasciato libero, il pistone si muove verso il sistema a pressione minore compiendo quindi una serie di oscillazioni. Tali oscillazioni sono smorzate oltre che per l'attrito del pistone con le pareti del cilindro (che è al limite nullo nel caso ideale) per l'effetto

stesso del gas come mostreremo in seguito. Percui, il pistone continuerà ad oscillare fino a che non avrà raggiunto lo stato di equilibrio. In questa condizione le pressioni dei due sottosistemi sono ovviamente uguali mentre non si possono predire i valori finali delle temperature.

La conservazione dell'energia impone:

$$T_1^i + T_2^i = T_1^f + T_2^f, \quad (2.1)$$

mentre, dalla equazione di stato dei gas perfetti  $PV = nRT$ , l'uguaglianza delle pressioni si riduce a:

$$\frac{T_1^f}{V_1^f} = \frac{T_2^f}{V_2^f}, \quad (2.2)$$

avendo indicato come  $T_1^f, T_2^f$  e  $V_1^f, V_2^f$  le temperature ed i volumi finali. Utilizzando ora la 2.2 e l'equazione di stato otteniamo la seguente espressione per la pressione finale:

$$P^f = n \frac{RT_1^f}{V_1^f} = nR \frac{T_1^f(1 + T_2^f/T_1^f)}{V_1^f(1 + V_2^f/V_1^f)} = nR \frac{T_1^f + T_2^f}{V_1^f + V_2^f} = nR \frac{T_1^i + T_2^i}{V_1^i + V_2^i}, \quad (2.3)$$

dove abbiamo considerato chiaramente:  $V_1^i + V_2^i = V_1^f + V_2^f$ . Percui la pressione di equilibrio può essere predetta univocamente in quanto dipende dallo stato iniziale del sistema mentre nulla si può dire sulle temperature finali  $T_1^f, T_2^f$  (e di conseguenza sui volumi  $V_1^f, V_2^f$ ) che restano quindi indeterminate come è mostrato dalla 2.1.

### 2.1.1 Ricerca dell'equilibrio da principi primi

Supponiamo ora che il sistema possa raggiungere l'equilibrio attraverso delle trasformazioni quasi-statiche. In questa ipotesi possiamo cercare di determinare il problema dell'equilibrio nella rappresentazione dell'entropia che per il sistema complessivo si scrive:

$$S = S_1(U_1, V_1) + S_2(U_2, V_2). \quad (2.4)$$

Inoltre, poiché il volume totale non varia possiamo scrivere:

$$V = V_1 + V_2 = \text{cost}. \quad (2.5)$$

Notiamo ora che data la adiabaticità del vincolo i due sottosistemi possono scambiare energia solamente sotto forma di lavoro quasi-statico, non essendo possibile alcuno scambio di calore. Dal primo principio della termodinamica, per trasformazioni quasi-statiche otteniamo quindi:

$$dU_1 = -P_1 dV_1 \quad dU_2 = -P_2 dV_2. \quad (2.6)$$

Dal secondo principio sappiamo invece che per un sistema isolato all'equilibrio l'entropia assume un massimo e quindi deve ivi risultare:

$$dS = dS_1 + dS_2 = 0. \quad (2.7)$$

Differenziando ora la 2.4 otteniamo:

$$dS = \frac{dU_1}{T_1} + \frac{P_1}{T_1} dV_1 + \frac{dU_2}{T_2} + \frac{P_2}{T_2} dV_2 \quad (2.8)$$

e sostituendo in questa le relazioni 2.6 si trova che  $dS$  è identicamente nullo. Di conseguenza la procedura di porre  $dS = 0$  all'equilibrio perde evidentemente di significato lasciando le temperature finali del sistema completamente indeterminate.

Facendo uso, adesso, della prima delle equazioni 2.6 e considerando che dalla 2.5  $dV_1 = -dV_2$ , possiamo riscrivere la 2.8 nella forma seguente:

$$dS = (P_1 - P_2) dV_1 / T_2, \quad (2.9)$$

per cui ponendo  $dS = 0$  e considerando che  $dV_1$  è arbitrario, otteniamo che  $P_1 = P_2$ . Il principio di massimo quindi è in grado di fornire solamente una condizione necessaria, l'equilibrio delle pressioni, ma non sufficiente per la completa determinazione dello stato di equilibrio.

### **2.1.2 Una analogia meccanica**

La determinazione dello stato di equilibrio di un sistema fisico sia esso termodinamico o meccanico si presenta sempre formalmente come la ricerca del punto di massimo o di minimo di una particolare funzione di stato che descrive il sistema. Nel caso termodinamico, ad esempio, tale ruolo è assolto dall'entropia ed i parametri dell'equilibrio non sono altro che la variabili del sistema che rendono massima tale funzione. Del resto questo risulta del

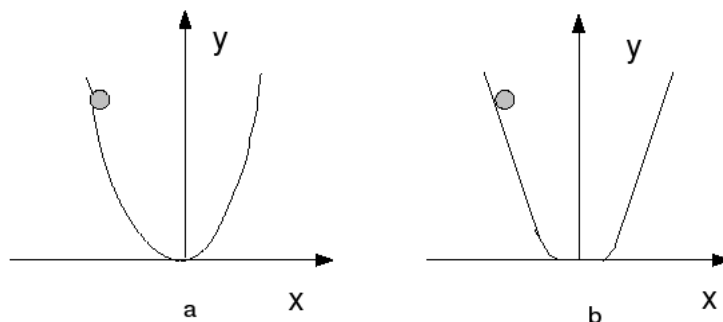


Figura 2.2: Pallina che rotola sotto l'azione di forze di attrito viscoso

tutto analogo alle condizioni di equilibrio di un sistema meccanico per cui occorre determinare un minimo della energia potenziale. Non sempre, tuttavia, le leggi della statica permettono di determinare in maniera univoca la posizione di equilibrio verso cui tende un sistema soggetto a forze di attrito viscoso. Ad esempio, per il sistema meccanico in Fig. 2.2 (a) il principio di minimo fornisce  $x = y = 0$  mentre per l'altro lo stesso principio ci indica la sola soluzione parziale  $y = 0$ . La posizione di equilibrio può essere comunque determinata in maniera univoca risolvendo le equazioni del moto. Tornando ora alla termodinamica, risulta più chiaro come il problema della indeterminazione dello stato di equilibrio sia da sottoscrivere unicamente ad una analisi termostatica del sistema. Analogamente all'esempio meccanico discusso, quindi, la determinazione delle equazioni del moto con cui il pistone evolve verso l'equilibrio divengono condizione necessaria e sufficiente per l'unicità della soluzione.



## Capitolo 3

# L'equazione del moto

### 3.1 Trasformazioni adiabatiche reversibili

Come abbiamo osservato nel precedente capitolo una analisi termodinamica degli stati di equilibrio non permette la determinazione delle temperature e dei volumi finali dei due sottosistemi. Facciamo nuovamente riferimento al sistema presentato in Fig. 2.1. I due sottosistemi 1 e 2, contenenti ciascuno  $n$  moli di gas perfetto, presentano una energia interna  $U = nC_vT$  e la velocità quadratica media delle particelle lungo la direzione  $X$  è fornita da  $v_{rms}^2 = \frac{k_B T}{m}$ . Ora, al fine di determinare una equazione del moto per il pistone è necessario richiedere che le temperature  $T_1$  e  $T_2$  dei due sottosistemi (e quindi la posizione del pistone) siano definite ad ogni istante  $t$  ovvero che la trasformazione sia quasi-statica. Stimiamo con  $t_{th} = \frac{L}{v_{rms}} \frac{L}{\lambda}$ , dove  $\lambda$  è il libero cammino medio delle molecole del gas, la scala dei tempi affinché il gas si riporti in un nuovo stato di equilibrio a seguito di una sollecitazione meccanica indotta dal pistone e  $t_p = L/\dot{X}$  quella relativa alla trasformazione. Affinché sia soddisfatta la condizione di moto quasi-statico deve ovviamente valere la disuguaglianza  $t_{th} \ll t_p$  ovvero:

$$\dot{X} \ll v_{rms} \left( \frac{L}{\lambda} \right). \quad (3.1)$$

Ora, per il sistema presentato l'energia si scrive:

$$E = nC_vT_1 + nC_vT_2 + \frac{1}{2}M\dot{X}^2 \quad (3.2)$$

dove  $M$  è la massa del pistone. Inoltre per i due sottosistemi valgono chiaramente:

$$P_1V_1 = nRT_1, \quad P_2V_2 = nRT_2. \quad (3.3)$$

Essendo definiti gli stati intermedi di equilibrio possiamo derivare la 3.2 rispetto al tempo ottenendo:

$$\frac{dE}{dt} = nC_v \frac{dT_1}{dt} + nC_v \frac{dT_2}{dt} + Mv\dot{v} = 0. \quad (3.4)$$

Del resto per il primo principio della termodinamica abbiamo ancora:

$$dE_1 = nC_v dT_1 = -P_1 dV_1, \quad dE_2 = nC_v dT_2 = -P_2 dV_2 \quad (3.5)$$

che inserite nella 3.4 assieme alle 3.3 forniscono la equazione del moto del pistone:

$$M\dot{v} = \frac{nRT_1}{X} - \frac{nRT_2}{L-X}. \quad (3.6)$$

Notiamo ora che facendo uso dell'equazione di stato dei gas perfetti le 3.5, una volta derivate rispetto al tempo, si riducono a:

$$\frac{dE_1}{dt} = nC_v \frac{dT_1}{dt} = -\frac{nRT_1}{X} \frac{dX}{dt} \quad (3.7)$$

$$\frac{dE_2}{dt} = nC_v \frac{dT_2}{dt} = \frac{nRT_2}{L-X} \frac{dX}{dt} \quad (3.8)$$

e che integrate forniscono:

$$T_1 X^{\gamma-1} = cost, \quad T_2 (L-X)^{\gamma-1} = cost, \quad (3.9)$$

dove  $\gamma = \frac{c_p}{c_v}$  è il rapporto tra il calore specifico a pressione e volume costante. Le 3.9 altro non sono altro che le equazioni di una trasformazione adiabatica reversibile come era lecito aspettarsi. Tali trasformazioni sono responsabili di un moto periodico del pistone in cui la forza cui esso è sottoposto risulta proporzionale alla differenza delle pressioni nei due sottosistemi, come si vede dalla 3.6.

È utile, ora, riscrivere le precedenti equazioni differenziali ricavate per le temperature e la posizione del pistone in forma adimensionale:

$$\dot{\theta}_1 = -(\gamma - 1)\theta_1 \frac{\dot{\xi}}{\xi} \quad (3.10)$$

$$\dot{\theta}_2 = (\gamma - 1)\theta_2 \frac{\dot{\xi}}{1 - \xi} \quad (3.11)$$

$$\ddot{\xi} = \frac{\theta_1}{\xi} - \frac{\theta_2}{1 - \xi} \quad (3.12)$$

dove  $\theta_{1,2} = \frac{T_{1,2}}{T_a}$  con  $T_a = T_1 + T_2$ ,  $\xi = \frac{X}{L}$ ,  $\tau = \frac{t}{t_a}$  con  $t_a = \left(\frac{ML^2}{nRT_a}\right)^{\frac{1}{2}}$  e osservando ora che la derivata temporale rispetto è rispetto a  $\tau$ . Poniamo ora:  $\theta_1 \xi^{\gamma-1} = \theta_{10} \xi_0^{\gamma-1} = c_1$  e  $\theta_2 (1-\xi)^{\gamma-1} = \theta_{20} (1-\xi_0)^{\gamma-1} = c_2$  e sostituiamo le nuove spresioni di  $\theta_1$  e  $\theta_2$  nella equazione del moto 3.12. Alla fine, quindi, otteniamo:

$$\ddot{\xi} = \frac{c_1}{\xi^\gamma} - \frac{c_2}{(1 - \xi)^\gamma}, \quad (3.13)$$

equazione che descrive il moto di una particella in un campo di forza conservativo, le cui soluzioni sono funzioni periodiche di  $\tau$ .

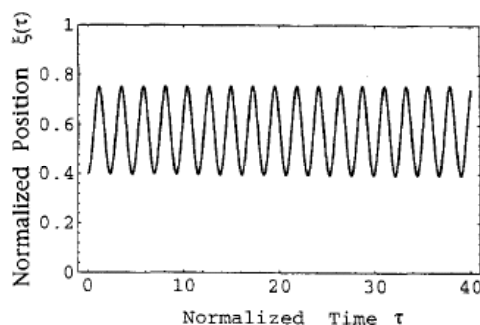


Figura 3.1:  $\xi(\tau)$  con  $\theta_1(0) = 0.7, \theta_2(0) = 0.3, \xi(0) = 0.4$

### 3.2 Un modello cinetico per la determinazione dell'equilibrio

Come mostra la Fig. 3.1, la soluzione trovata lascia ancora indeterminato il problema in quanto il pistone non raggiungerà mai uno stato di equilibrio. Questo è chiaramente contrario all'esperienza in quanto, come detto in precedenza, anche trascurando l'attrito tra pistone e cilindro, il sistema si

porta comunque all'equilibrio termodinamico.

Il risultato ottenuto deriva, in effetti, dal non aver considerato la velocità finita del pistone  $v_p = \frac{dX}{dt}$  nella variazione della quantità di moto delle molecole del gas a seguito degli urti contro le pareti del pistone. Supponiamo infatti che una molecola del gas contenuto ad esempio nella sezione 1 e di velocità  $v_x$  lungo l'asse  $X$  del cilindro, urti la parete dopo aver percorso un tratto  $x = v_x \Delta t$ . Per un pistone fisso, il numero di urti delle molecole del gas aventi velocità compresa tra  $v_x$  e  $v_x + dv_x$  sarà:

$$\frac{N}{SX} S v_x \Delta t f(v_x) dv_x, \quad (3.14)$$

dove  $S$  è la sezione del pistone e

$$f(v_x) = \left( \frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{mv_x^2}{2k_B T}} \quad (3.15)$$

è la funzione di distribuzione delle velocità di Maxwell-Boltzmann lungo la direzione  $X$ . La variazione della quantità di moto a seguito di un urto molecolare risulta chiaramente  $\Delta p = -2mv_x$ ; per cui la variazione totale di impulso nel sottosistema 1 sarà ottenuta moltiplicando  $\Delta p$  per il numero di urti dato dalla 3.14 e integrando sulle velocità positive:

$$\begin{aligned} \Delta p_T^1 &= -2m \frac{N}{SX} S \Delta t \int_0^{+\infty} f(v_x) v_x^2 dv_x = -2m \frac{N}{SX} S \Delta t \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} f(v_x) v_x^2 dv_x = \\ &= -2m \frac{N}{SX} S \Delta t \frac{1}{2} \langle v_x^2 \rangle_1 = -2m \rho_1 S \Delta t \frac{1}{2} \langle v_x^2 \rangle_1, \end{aligned} \quad (3.16)$$

mentre per il sottosistema 2 le stesse considerazioni portano a

$$\Delta p_T^2 = 2m \frac{N}{S(L-X)} S \Delta t \frac{1}{2} \langle v_x^2 \rangle_2 = 2m \rho_2 S \Delta t \frac{1}{2} \langle v_x^2 \rangle_2. \quad (3.17)$$

dove  $\langle v_x^2 \rangle_{1,2} = \frac{K_B T_{1,2}}{m}$  e avendo usato  $\rho_1 = \frac{N}{SX}$  e  $\rho_2 = \frac{N}{S(L-X)}$ , densità numeriche dei due sottosistemi. Ora, il lavoro infinitesimo esercitato dal gas

sarà semplicemente  $dL = FdX = \frac{dp_T}{dt}dX$ . Quindi otteniamo in conclusione:

$$\frac{dE_1}{dt} = -\frac{dL_1}{dt} = -2m\langle v_x^2 \rangle_1 \frac{\rho_1}{2} S \frac{dX}{dt} \quad (3.18)$$

e

$$\frac{dE_2}{dt} = -\frac{dL_2}{dt} = 2m\langle v_x^2 \rangle_2 \frac{\rho_2}{2} S \frac{dX}{dt}. \quad (3.19)$$

È facile verificare che la 3.18 e la 3.19 corrispondono alle equazioni 3.7 e 3.8 rispettivamente.

Tuttavia nel nostro sistema il pistone si muove con una velocità  $v_p = \frac{dX}{dt}$ ; pertanto il numero di urti risulta ora:

$$\frac{N}{SX} S \Delta t f(v_x) (v_x - v_p) dv_x. \quad (3.20)$$

Considerando inoltre che la variazione della quantità di moto per urto molecolare è adesso  $\Delta p^1 = -2m(v_x - v_p)$  e  $\Delta p^2 = 2m(v_x + v_p)$ , con gli stessi passaggi utilizzati in precedenza ricaviamo alle fine le nuove espressioni del lavoro svolto dal gas sul pistone:

$$\begin{aligned} nC_v dT_1 &= dE_1 = & (3.21) \\ -dL_1 &= -2m \left\langle \left[ |v_x| - \frac{dX}{dt} \right]^2 \right\rangle \frac{\rho_1}{2} S \frac{dX}{dt} dt \\ &= -m\rho_1 S \frac{dX}{dt} \left[ \langle v_x^2 \rangle_1 - 2\langle |v_x| \rangle_1 \frac{dX}{dt} + \left( \frac{dX}{dt} \right)^2 \right] dt \\ &= -\frac{nRT_1}{X} \frac{dX}{dt} dt + \sqrt{\frac{8nRM_g}{\pi} \frac{\sqrt{T_1}}{X}} \left( \frac{dX}{dt} \right)^2 dt \\ &\quad - m\rho_1 S \left( \frac{dX}{dt} \right)^3 dt, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} nC_v dT_2 = dE_2 = -dL_2 &= \frac{nRT_2}{L-X} \frac{dX}{dt} dt + \sqrt{\frac{8nRM_g}{\pi} \frac{\sqrt{T_2}}{L-X}} \left( \frac{dX}{dt} \right)^2 dt \\ & (3.22) \\ & \quad + m\rho_2 S \left( \frac{dX}{dt} \right)^3 dt, \end{aligned}$$

dove abbiamo utilizzato  $C_v$  calore molare a volume costante,  $E_{1,2}$  le energie interne dei due sottosistemi,  $L_{1,2}$  il lavoro effettuato dal gas sul

pistone,  $m = \frac{M_g}{N}$  la massa di singola particella,  $\langle |v_x| \rangle_{1,2} = \sqrt{\frac{2K_B T_{1,2}}{\pi m}}$  velocità media delle particelle lungo  $X$  e  $\langle v_x^2 \rangle_{1,2} = \frac{K_B T_{1,2}}{m}$  velocità quadratica media. Facendo ora riferimento alla 3.2, differenziando ambo i membri rispetto al tempo, e sostituendo le nuove espressioni del lavoro  $dL_1$  e  $dL_2$  esercitato dal gas contenuto nei due sottosistemi sul pistone, otteniamo la nuova equazione del moto:

$$M\ddot{X} = \left( \frac{nRT_1}{X} - \frac{nRT_2}{L-X} \right) - \sqrt{\frac{8nRM_g}{\pi}} \left( \frac{\sqrt{T_1}}{X} + \frac{\sqrt{T_2}}{L-X} \right) \frac{dX}{dt} \quad (3.23)$$

$$+ M_g \left( \frac{1}{X} - \frac{1}{L-X} \right) \left( \frac{dX}{dt} \right)^2.$$

Osserviamo immediatamente che mantenendo solamente il primo ordine in  $\frac{dX}{dt}$  nelle 3.21 e 3.22 ritroviamo le equazioni per una trasformazione adiabatica reversibile già discusse precedentemente. Consideriamo ora l'equazione del moto 3.23 e notiamo come l'aver introdotto la velocità del pistone  $\frac{dX}{dt}$  nella conservazione della quantità di moto porti a due termini aggiuntivi il primo dei quali svolge il ruolo di una forza d'attrito essendo proporzionale alla velocità del pistone. Abbiamo ricavato, quindi, un risultato fondamentale ai fini della determinazione del problema dell'equilibrio. In effetti, una volta fissate le condizioni iniziali  $X_0 = X(0)$ ,  $T_1^i = T_1(0)$  e  $T_2^i = T_2(0)$  lo stato di equilibrio risulta univocamente determinato dai valori asintotici  $X^{as}$ ,  $T_1^{as}$ ,  $T_2^{as}$  di  $T_1(t)$ ,  $T_2(t)$  e  $X(t)$ . Riscriviamo ancora il set di equazioni 3.21-3.23 in forma adimensionale:

$$\dot{\theta}_1 = -(\gamma - 1)\theta_1 \frac{\dot{\xi}}{\xi} + \delta(\gamma - 1) \sqrt{\theta_1} \frac{\dot{\xi}^2}{\xi} \quad (3.24)$$

$$- \frac{\pi}{8} (\gamma - 1) \delta^2 \frac{\dot{\xi}^3}{\xi},$$

$$\dot{\theta}_2 = (\gamma - 1)\theta_2 \frac{\dot{\xi}}{1-\xi} + \delta(\gamma - 1) \sqrt{\theta_2} \frac{\dot{\xi}^2}{1-\xi} \quad (3.25)$$

$$+ \frac{\pi}{8} (\gamma - 1) \delta^2 \frac{\dot{\xi}^3}{1-\xi},$$

$$\ddot{\xi} = \frac{\theta_1}{\xi} - \frac{\theta_2}{1-\xi} + \delta \left( \frac{\sqrt{\theta_1}}{\xi} + \frac{\sqrt{\theta_2}}{1-\xi} \right) \dot{\xi} + \frac{\pi}{8} \delta^2 \left( \frac{1}{\xi} - \frac{1}{1-\xi} \right) \xi^2, \quad (3.26)$$

dove  $\delta = \sqrt{\frac{8M_g}{\pi M}}$ . Soluzioni numeriche delle equazioni 3.24-3.26 per un gas monoatomico ( $\gamma = 5/3$ ) sono mostrate nelle figure seguenti. Come già osservato, per  $\delta = 0$  il pistone oscilla senza attrito come mostrato in figura 3.1 mentre per  $\delta \neq 0$  il tempo di rilassamento verso l'equilibrio aumenta diminuendo il valore di  $\delta$ .

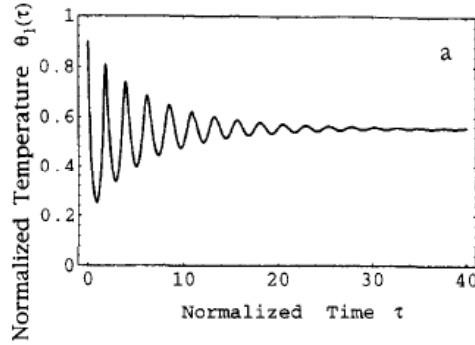


Figura 3.2:  $\theta_1(\tau)$  con  $\theta_1(0) = 0.9, \theta_2(0) = 0.1, \xi(0) = 0.1, \delta = 0.1$

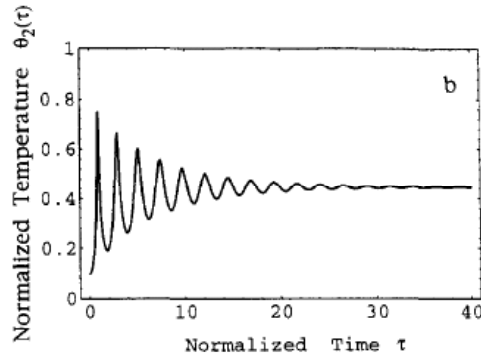


Figura 3.3:  $\theta_2(\tau)$  con  $\theta_1(0) = 0.9, \theta_2(0) = 0.1, \xi(0) = 0.1, \delta = 0.1$

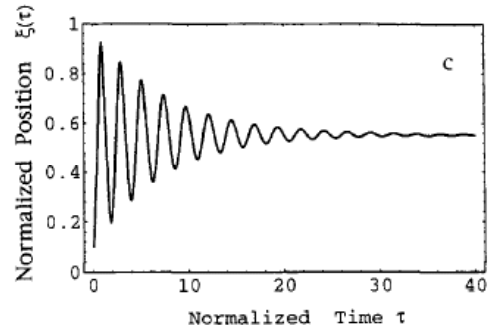


Figura 3.4:  $\xi(\tau)$  con  $\theta_1(0) = 0.9, \theta_2(0) = 0.1, \xi(0) = 0.4, \delta = 0.1$

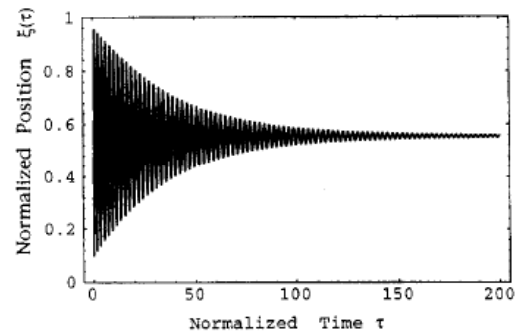


Figura 3.5:  $\xi(\tau)$  con  $\theta_1(0) = 0.9, \theta_2(0) = 0.1, \xi(0) = 0.4, \delta = 0.05$



## Capitolo 4

# Fluttuazioni

### 4.1 Fluttuazioni all'equilibrio: un esempio di moto browniano

#### 4.1.1 Il pistone adiabatico

Abbiamo osservato nel precedente capitolo come le equazioni del moto permettano di determinare completamente lo stato di equilibrio caratterizzato dalla posizione, temperatura e pressione asintotiche una volta fissate le condizioni iniziali. Riscriviamo ora l'equazione del moto che abbiamo testé ricavato:

$$\ddot{X} = \frac{nR}{M} \left( \frac{T_1}{X} - \frac{T_2}{L-X} \right) - \sqrt{\frac{8nRM_g}{\pi M^2}} \left( \frac{\sqrt{T_1}}{X} + \frac{\sqrt{T_2}}{L-X} \right) \dot{X} + \frac{M_g}{M} \left( \frac{1}{X} - \frac{1}{L-X} \right) \dot{X}^2, \quad (4.1)$$

Se si vuole adesso studiare l'evoluzione del sistema a partire dallo stato di equilibrio fornito dalla soluzione della 4.1, dobbiamo richiedere che le pressioni nei due sottosistemi si mantengano uguali. Tale assunzione, difatti, è necessaria per poter prendere in considerazione le fluttuazioni microscopiche di pressione dovute agli urti stocastici delle molecole contro le pareti del pistone. Questo equivale di fatto a porre nella 4.1:

$$\frac{nR}{M} \left( \frac{T_1}{X} - \frac{T_2}{L-X} \right) = 0. \quad (4.2)$$

Ora, per poter studiare il moto stocastico del pistone intorno allo stato di equilibrio termodinamico, abbiamo bisogno di introdurre nella equazione del moto un termine di accelerazione dovuto a una forza aleatoria, risultante dagli urti del pistone con le molecole del gas. Per quanto riguarda questa forza fluttuante  $f(t) = MA(t)$  è opportuno che essa soddisfi le seguenti condizioni:

- *Isotropia*: la forza non ha direzioni privilegiate dunque  $\langle f(t) \rangle = 0$ .
- *Scorrelazione*: la forza è indipendente dal valore assunto in un istante precedente quindi  $\langle f(t)f(t') \rangle = C\delta(t - t')$ , dove  $C$  è una quantità che deriveremo in seguito.
- *Gaussianità*: dacché la forza è il risultato di un numero molto elevato di urti, per il teorema del limite centrale la sua distribuzione sarà presumibilmente gaussiana.

Da quanto detto possiamo ora riscrivere l'equazione del moto come:

$$\ddot{X} = -\sqrt{\frac{8nRM_g}{\pi M^2}} \left( \frac{\sqrt{T_1}}{X} + \frac{\sqrt{T_2}}{L-X} \right) \dot{X} + \frac{M_g}{M} \left( \frac{1}{X} - \frac{1}{L-X} \right) \dot{X}^2 + A(t), \quad (4.3)$$

equazione che descrive il moto stocastico del pistone lungo degli stati di *quasi-equilibrio* caratterizzati dallo stesso valore di pressione nei due sottosistemi.

Supponiamo ora che il sistema si trovi nello stato di *quasi-equilibrio* caratterizzato dalla posizione  $X = L/2$  e che quindi la temperatura dei due gas sia la stessa e pari a  $T_0$ . Dalla equazione di stato dei gas perfetti e dalla uguaglianza delle pressioni abbiamo che:

$$\frac{T_1}{X} = \frac{T_2}{L-X} = \frac{2T_0}{L}. \quad (4.4)$$

Facendo uso della 4.4 la 4.3 diventa:

$$\ddot{X} = -\sqrt{\frac{16nRM_gT_0}{\pi M^2L}} \left( \frac{1}{\sqrt{X}} + \frac{1}{\sqrt{L-X}} \right) \dot{X} - \frac{2M_g}{M} \left[ \frac{X-L/2}{X(L-X)} \right] \dot{X}^2 + A(t). \quad (4.5)$$

Mettiamoci ora nell'ipotesi ragionevole di considerare piccoli spostamenti dalla posizione  $X = \frac{L}{2}$  (ipotesi comunque da verificare a posteriori) in modo

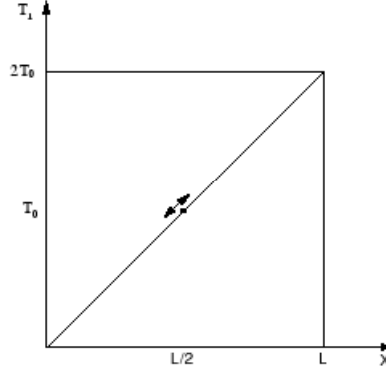


Figura 4.1: Moto del pistone lungo la linea di *quasi-equilibrio* a partire dallo stato di massima entropia  $(L/2, T_0)$

tale che la quantità  $|X - \frac{L}{2}| \ll 1$ ; per cui approssimando  $X$  con il valore  $\frac{L}{2}$  nei coefficienti di  $\dot{X}$  e  $\dot{X}^2$  nell'equazione 4.5 abbiamo:

$$\ddot{X} = -\frac{8}{ML} \sqrt{\frac{2nRM_g T_0}{\pi}} \dot{X} - \frac{8M_g}{ML^2} \left(X - \frac{L}{2}\right) \dot{X}^2 + A(t). \quad (4.6)$$

A questo punto per risolvere questa equazione facciamo un'ulteriore approssimazione sostituendo il quadrato della velocità del pistone  $\dot{X}^2$  con la sua velocità quadratica media  $\frac{KT_0}{M}$ . Con tale approssimazione stiamo assimilando il pistone ad una particella che si muove in modo stocastico in un fluido all'equilibrio termodinamico. Con questa ulteriore assunzione (anch'essa comunque da verificare a posteriori) otteniamo infine:

$$\ddot{X} = -\frac{8}{ML} \sqrt{\frac{2nRM_g T_0}{\pi}} \dot{X} - \frac{8KM_g T_0}{M^2 L^2} \left(X - \frac{L}{2}\right) + A(t), \quad (4.7)$$

che possiamo ulteriormente riscrivere nella forma:

$$\ddot{x} + \beta \dot{x} + \omega^2 x = A(t), \quad (4.8)$$

avendo introdotto  $x = X - \frac{L}{2}$ ,  $\beta = \frac{8}{ML} \sqrt{\frac{2nRM_g T_0}{\pi}}$  e  $\omega^2 = \frac{8KM_g T_0}{M^2 L^2}$ , che è l'equazione di Langevin [3] che descrive il moto browniano di una particella in un campo di forze visco-elastico. Notiamo che ci troviamo nel caso di "regime sovrasmorzato" in quanto  $\frac{\beta}{\omega} = \sqrt{16/\pi} \sqrt{N}$  e  $N$  è generalmente un

numero molto grande ( $N \simeq 10^{23}$  per un sistema macroscopico).

Una semplice applicazione del teorema di *dissipazione-fluttuazione* [10] ci consente ora di determinare la quantità  $\langle f(t)f(t') \rangle = 2M\beta K_B T_0 \delta(t-t') = \frac{16}{L} \sqrt{\frac{2nRM_g T_0}{\pi}} K_B T_0 \delta(t-t')$ .

Le soluzioni della equazione 4.8 si esprimono in termini delle quantità medie  $\langle x \rangle, \langle \dot{x} \rangle, \langle x^2 \rangle, \langle \dot{x}^2 \rangle$  e  $\langle x\dot{x} \rangle$ , dove  $x$  e  $\dot{x}$  rappresentano la posizione e la velocità della particella. Da [3] otteniamo:

$$\langle x(t) \rangle = x_0 e^{-\beta t} \left( \cosh \frac{\beta_1 t}{2} + \frac{\beta}{\beta_1} \sinh \frac{\beta_1 t}{2} \right) + \frac{2\dot{x}_0}{\beta_1} e^{-\beta t/2} \sinh \frac{\beta_1 t}{2}, \quad (4.9)$$

$$\langle \dot{x}(t) \rangle = \dot{x}_0 e^{-\beta t} \left( \cosh \frac{\beta_1 t}{2} - \frac{\beta}{\beta_1} \sinh \frac{\beta_1 t}{2} \right) - \frac{2x_0 \omega^2}{\beta_1} e^{-\beta t/2} \sinh \frac{\beta_1 t}{2}, \quad (4.10)$$

$$\langle x(t)^2 \rangle = \langle x(t) \rangle^2 + \frac{KT_0}{M\omega^2} \left( 1 - e^{-\beta t} \left[ 2 \frac{\beta^2}{\beta_1^2} \sinh^2 \left( \frac{\beta_1 t}{2} \right) + \frac{\beta}{\beta_1} \sinh(\beta_1 t) + 1 \right] \right) \quad (4.11)$$

$$\langle \dot{x}(t)^2 \rangle = \langle \dot{x}(t) \rangle^2 + \frac{KT_0}{M} \left( 1 - e^{-\beta t} \left[ 2 \frac{\beta^2}{\beta_1^2} \sinh^2 \left( \frac{\beta_1 t}{2} \right) - \frac{\beta}{\beta_1} \sinh(\beta_1 t) + 1 \right] \right) \quad (4.12)$$

dove  $x_0 = x(t=0)$ ,  $\dot{x}_0 = \dot{x}(t=0)$  e  $\beta_1 = \sqrt{\beta^2 - 4\omega^2} \simeq \beta - 2\omega^2/\beta$ .

Nel nostro caso  $x_0 = \dot{x}_0 = 0$  quindi  $\langle x(t) \rangle = \langle \dot{x}(t) \rangle = 0$  ad ogni istante  $t$  come era logico aspettarsi per semplici ragioni di simmetria.

Prendendo ora il limite asintotico  $t \rightarrow \infty$  delle 4.11 e 4.12 otteniamo:

$$\langle x^2 \rangle_{as} = \frac{KT_0}{M\omega^2} \quad (4.13)$$

e

$$\langle \dot{x}^2 \rangle_{as} = \frac{KT_0}{M}. \quad (4.14)$$

Nel limite  $\beta t \gg 1, \beta_1 t \gg 1$  le espressioni 4.11 e 4.12 diventano:

$$\langle x(t)^2 \rangle \sim \frac{KT_0}{M\omega^2} \left[ 1 - e^{-\beta t} - \frac{\beta}{2\beta_1} \left( \frac{\beta}{\beta_1} + 1 \right) e^{-(\beta-\beta_1)t} \right] \simeq \frac{KT_0}{M\omega^2} \left( 1 - e^{-(\beta-\beta_1)t} \right) \quad (4.15)$$

e

$$\langle \dot{x}(t)^2 \rangle \sim \frac{KT_0}{M} \left[ 1 - e^{-\beta t} - \frac{\beta}{2\beta_1} \left( \frac{\beta}{\beta_1} - 1 \right) e^{-(\beta-\beta_1)t} \right] \simeq \frac{KT_0}{M} (1 - e^{-\beta t}), \quad (4.16)$$

dove abbiamo utilizzato il fatto che il regime è sovrasmorzato da cui  $\beta \cong \beta_1$ , in quanto  $\beta/\omega^2 \propto N$ . Da questo segue che, ad esempio, nella 4.16 l'ultimo termine in parentesi quadra diviene praticamente trascurabile rispetto al secondo al contrario di quanto avviene nella 4.15 in cui lo stesso termine diviene tra i due quello dominante nel limite  $t \rightarrow \infty$ .

Ora le espressioni 4.15 e 4.16 mostrano chiaramente l'esistenza di due scale dei tempi caratteristiche:

$$t_{as} = \frac{1}{\beta - \sqrt{\beta^2 - 4\omega^2}} \simeq \frac{\beta}{2\omega^2} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \frac{L}{v_0} \frac{M}{m} \quad (4.17)$$

e

$$t_{th} = \frac{1}{\beta} = \frac{\sqrt{\pi}}{8} \frac{L}{v_0} \frac{M}{M_g}, \quad (4.18)$$

per cui le grandezze asintotiche  $\langle x^2 \rangle_{as}$  e  $\langle \dot{x}^2 \rangle_{as}$  vengono rispettivamente raggiunte. Nelle precedenti espressioni abbiamo introdotto:  $v_0 = \sqrt{\frac{2K_B T_0}{m}}$  velocità più probabile del gas alla temperatura  $T_0$ .

Come si può facilmente verificare  $t_{th}/t_{as} = \frac{\pi}{2N} \ll 1$  e questo quindi giustifica la nostra assunzione di sostituire nell'equazione del moto 4.6 a  $\dot{X}^2$  la velocità quadratica media del pistone  $\langle \dot{x}^2 \rangle_{as} = \langle \dot{X}^2 \rangle_{as} = \frac{K_B T_0}{M}$ .

Facendo poi uso della espressione esplicita di  $\omega^2$ , sostituendola nella equazione 4.13 otteniamo:

$$\langle x^2 \rangle_{as} = \frac{1}{2} \frac{M}{M_g} \left( \frac{L}{2} \right)^2. \quad (4.19)$$

Data la nostra ipotesi di piccoli spostamenti dalla posizione iniziale  $X = \frac{L}{2}$  possiamo affermare che la 4.19 fornisce risultati corretti qualora  $\frac{M}{2M_g} \ll 1$ , il che ci assicura che  $|X - \frac{L}{2}| \ll 1$ .

È bene notare a questo punto che la massa del pistone  $M$  non può essere né troppo grande né troppo piccola rispetto alla massa del gas  $M_g$ . Difatti, nel primo caso, potremmo violare la condizione  $M/2M_g \ll 1$ , mentre nel secondo il moto del pistone diverrebbe così rapido da impedire al gas di termalizzarsi raggiungendo "istantaneamente" la velocità quadratica media

$v_{rms}^2 = \frac{k_B T}{m}$ , condizione necessaria affinché le temperature siano definite ad ogni istante come richiesto dal *modello cinetico*. Riscrivendo l'espressione 4.17 come  $t_{as} \approx (M/M_g) NL/v_{rms}$ , un modo per soddisfare la seconda condizione è di assumere che il tempo asintotico  $t_{as} \gg t_{th}$ , dove  $t_{th}$  rappresenta la scala dei tempi in cui la velocità quadratica media  $v_{rms}^2$  viene raggiunta e che abbiamo stimato approssimativamente come  $L^2/\lambda v_{rms}$ ; il che equivale a richiedere che  $N \gg \frac{M_g L}{M \lambda}$ .

Tornando ora alla equazione 4.19, questa ci mostra che l'entità delle fluttuazioni cui è sottoposta la variabile  $X - \frac{L}{2}$  risulta pari a:

$$\Delta X = \sqrt{\langle x^2 \rangle_{as}} \propto \sqrt{\frac{M}{M_g} \frac{L}{2}}, \quad (4.20)$$

raggiunte nel tempo asintotico caratteristico  $t_{as}$ . Poiché  $\Delta X$  è dell'ordine di una frazione finita della lunghezza del cilindro, la 4.20 ci autorizza a sostenere che il pistone non si arresta nella posizione  $X = L/2$  ma che, al contrario, una volta raggiunto il tempo asintotico  $t_{as}$ , continua ad oscillare indefinitamente. Proviamo ora a dare una stima della scala dei tempi di queste fluttuazioni. Innanzitutto notiamo che il tempo asintotico  $t_{as}$  si può chiaramente riscrivere nella forma:

$$t_{as} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \frac{L}{v_0} \frac{M}{M_g} N \quad (4.21)$$

avendo fatto uso di:  $M_g = mN$ . Consideriamo un gas (ad esempio  $O_2$  in condizioni standard) e poniamo  $N \simeq 10^{22}$ ,  $L = 1$  cm e  $M/M_g = 0.01$ . Avendo stimato  $v_0 \approx 5 \times 10^2$  m/s, dalla 4.21 allora si ottiene che  $t_{as} \simeq 10^{15}$  s, cioè circa  $10^6$  anni!

È lecito a questo punto affermare che il pistone, in tale regime, continuerà ad oscillare fino a che un flusso di calore dal setto più caldo a quello più freddo stabilizzerà il sistema all'equilibrio termodinamico  $X = \frac{L}{2}, T_1 = T_2 = T_0$ . (Non vi è infatti alcun materiale capace di isolare termicamente i due setti per un tempo dell'ordine di  $t_{as}$ ). Tutto cambia, invece, se scegliamo dei parametri del sistema tali che il tempo asintotico  $t_{as}$  torni ad essere misurabile. Supponiamo, ad esempio, di avere  $\frac{M}{M_g} = 0.01, L \approx 1\mu\text{m}$  e  $N = 10^9$ . Con tali valori risulta:

$$t_{as} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \frac{L}{v_0} \frac{M}{M_g} N \approx 10^{-2} \text{ s.}$$

Perciù, in tale regime, detto *mesoscopico*, le fluttuazioni  $\Delta X = \sqrt{\langle x^2 \rangle_{as}}$  tornano ad essere raggiunte in un tempo che risulta fisicamente rilevante.

### 4.1.2 Il pistone diatermico

Nella precedente sezione siamo giunti alla conclusione che per un pistone adiabatico le fluttuazioni sono talmente “grandi” da poter dire che questo non si arresta mai in una posizione di equilibrio. A questo punto però dobbiamo chiederci: grandi rispetto a cosa?

Consideriamo ora un cilindro adiabatico diviso in due sottosistemi 1 e 2 contenenti ciascuno  $n$  moli di gas perfetto ma questa volta separati da un pistone diatermico. Una volta posto il pistone nella condizione di equilibrio termodinamico ci aspettiamo che questo tenda a rimanervi mostrando al più delle fluttuazioni, comunque alquanto più piccole rispetto a quelle ottenute per il pistone adiabatico. Infatti, se facciamo in modo che uno dei volumi delle due sezioni, diciamo  $V_1$  diventa più grande dell'altro, l'uguaglianza delle temperature dovuta alla conducibilità termica del pistone provvede a riportare il pistone nella posizione iniziale.

Il problema della determinazione di una equazione del moto per un pistone di conducibilità termica finita  $\kappa$  è stato affrontato in maniera formale da Gruber [2] facendo uso dei principi della termodinamica. Tale equazione risulta in accordo con quella discussa per il pistone adiabatico:

$$\ddot{X} = \frac{nR}{M} \left( \frac{T_1}{X} - \frac{T_2}{L-X} \right) - \sqrt{\frac{8nRMg}{\pi M^2}} \left( \frac{\sqrt{T_1}}{X} + \frac{\sqrt{T_2}}{L-X} \right) \dot{X} + \frac{M_g}{M} \left( \frac{1}{X} - \frac{1}{L-X} \right) \dot{X}^2, \quad (4.22)$$

eccetto per il termine proporzionale a  $\dot{X}^2$ , che risulta comunque trascurabile nel moto deterministico verso lo stato di equilibrio. In effetti, procedendo a una stima del rapporto tra il primo ed l'ultimo termine a secondo membro della 4.22, otteniamo che  $\frac{nRT_0}{M_g \dot{X}^2} = \frac{K_B T_0}{m} \frac{1}{\dot{X}^2} = \frac{v_{rms}^2}{\dot{X}^2} \gg 1$ , dove l'ultima disuguaglianza segue ovviamente dalla condizione di moto quasi-statico 3.1 .

L'equazione del moto è accoppiata a due equazioni per le temperature che contengono esplicitamente la conducibilità termica  $\kappa$ . Nel caso relativo al pistone adiabatico per cui  $\kappa = 0$  le equazioni determinate attraverso il *modello cinetico* e le leggi della termodinamica sostanzialmente coincidono (Vedi Appendice A).

Per un pistone diatermico ( $\kappa \rightarrow \infty$ ) possiamo porre  $T_1(t) = T_2(t) = T(t)$ . Perciù l'equazione del moto diventa:

$$\ddot{X} = \frac{nRT}{M} \left( \frac{1}{X} - \frac{1}{L-X} \right) - \sqrt{\frac{8nRTMg}{\pi M^2}} \left( \frac{1}{X} + \frac{1}{L-X} \right) \dot{X} + \frac{Mg}{M} \left( \frac{1}{X} - \frac{1}{L-X} \right) \dot{X}^2, \quad (4.23)$$

che assieme all'energia del sistema:

$$\frac{1}{2}M\dot{X}^2 + 2nc_vT(t) = 2nc_vT_0, \quad (4.24)$$

permette di determinare completamente il moto verso lo stato di equilibrio definito da  $X_{as} = L/2, T_{as} = T_0$ .

Supponiamo ora, come già fatto per il pistone adiabatico, di porre il pistone nella posizione  $X = \frac{L}{2}$  in modo da avere  $T(t) = T_0$  e di considerare piccoli spostamenti  $|x| = |X - \frac{L}{2}| \ll 1$  dallo stato di equilibrio termodinamico. Trascurando in queste condizioni l'energia cinetica del pistone nella 4.24 e il termine proporzionale a  $\dot{X}^2$  nella 4.23, con lo stesso espediente utilizzato per passare dalla 4.5 alla 4.6 nella precedente sezione, otteniamo l'equazione per il moto stocastico del pistone:

$$\ddot{x} = -\frac{8nRT_0}{ML^2} \left( X - \frac{L}{2} \right) - \frac{8}{ML} \sqrt{\frac{2nRMgT_0}{\pi}} \dot{x} + A(t), \quad (4.25)$$

che possiamo ulteriormente riscrivere nella forma:

$$\ddot{x} + \tilde{\beta}\dot{x} + \tilde{\omega}^2x = A(t) \quad (4.26)$$

dove ora:  $\tilde{\beta} = 8N \frac{v_0}{\sqrt{\pi}L} \epsilon = \beta$  e  $\tilde{\omega}^2 = 4N \frac{v_0^2}{L^2} \epsilon = \frac{\omega^2}{\epsilon}$  avendo introdotto  $\epsilon = \frac{m}{M}$ . Servendoci ora della equazione 4.11 otteniamo:

$$\langle x_{th}^2 \rangle_{as} = \frac{KT_0}{M\tilde{\omega}^2} = \frac{1}{2N} \left( \frac{L}{2} \right)^2. \quad (4.27)$$



Dalla 4.27 deduciamo immediatamente che le fluttuazioni dalla posizione di equilibrio sono dell'ordine di  $\Delta X_{th} = \frac{1}{\sqrt{N}} \frac{L}{2}$  e quindi praticamente inosservabili per un sistema macroscopico come ci si aspettava. È interessante, per concludere, confrontare l'ampiezza delle fluttuazioni per il pistone adiabatico e quello diatermico. Facendo uso delle espressioni 4.19 e 4.27 otteniamo:

$$\frac{\langle x^2 \rangle_{as}}{\langle x_{th}^2 \rangle_{as}} = \frac{M}{m} = \frac{M}{M_g} N \quad (4.28)$$

che è una ulteriore verifica di come nel caso del pistone adiabatico le fluttuazioni possano essere effettivamente osservabili.

## 4.2 Violazione del secondo principio della termodinamica nel regime mesoscopico

Studiamo adesso le variazioni medie di entropia dovute al moto fluttuante del pistone adiabatico intorno alla posizione centrale del sistema.

Ricordando che la pressione rimane costante, servendoci della 4.4, la variazione di entropia del sistema  $\Delta S$  tra lo stato iniziale definito da  $X = L/2$  e dal comune valore della temperatura  $T_0$  nei due sottosistemi, ed un generico stato finale vale:

$$\begin{aligned} \Delta S(X) &= nC_p \left[ \int_{T_0}^{T_1(x)} \frac{dT}{T} + \int_{T_0}^{T_2(x)} \frac{dT}{T} \right] = nC_p \left[ \ln \frac{T_1(X)}{T_0} + \ln \frac{T_2(X)}{T_0} \right] \\ &= nC_p \left[ \ln \frac{2X}{L} + \ln \frac{2(L-X)}{L} \right] = nC_p \ln \left( \frac{4LX - 4X^2}{L^2} \right) \leq 0, \end{aligned} \quad (4.29)$$

dove  $C_p$  è il calore molare a pressione costante.

Nota la funzione di distribuzione asintotica della variabile  $x$  [3]:

$$P(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi \langle x^2 \rangle_{as}}} e^{-\frac{x^2}{2 \langle x^2 \rangle_{as}}} \quad (4.30)$$

possiamo effettuare la media di *ensemble*:

$$\begin{aligned} \langle \Delta S \rangle_{as} &= \int_{-L/2}^{L/2} \Delta S(x) P(x) dx = \frac{nC_p}{\sqrt{2\pi \langle x^2 \rangle_{as}}} \int_{-L/2}^{L/2} \ln \left( 1 - \frac{4x^2}{L^2} \right) e^{-\frac{x^2}{2 \langle x^2 \rangle_{as}}} \simeq \\ & - \frac{nC_p}{\sqrt{2\pi \langle x^2 \rangle_{as}}} \int_{-L/2}^{L/2} \frac{4}{L^2} x^2 e^{-\frac{x^2}{2 \langle x^2 \rangle_{as}}} = -nC_p \frac{4}{L^2} \langle x^2 \rangle_{as} = -nC_p \frac{M}{2M_g} < 0. \end{aligned} \quad (4.31)$$

Osserviamo che la funzione  $P(x)$  è sufficientemente stretta intorno a  $x = 0$  da consentirci di sviluppare  $\Delta S$  al primo ordine intorno a  $\frac{4}{L^2}x^2$  nel precedente integrale.

Considerando ora che le fluttuazioni standard per un gas all'equilibrio termodinamico valgono:  $\Delta S_{th} \equiv \sqrt{\langle \Delta S^2 \rangle} = \sqrt{K_B n C_p}$  [9], dalla relazione 4.31 abbiamo:

$$\frac{|\langle \Delta S \rangle_{as}|}{\Delta S_{th}} \simeq \sqrt{N} \frac{M}{M_g} \gg 1. \quad (4.32)$$

E' bene notare ora come la 4.31 abbia senso solamente nel regime mesoscopico. Difatti, come abbiamo visto in precedenza, per un sistema macroscopico la scala dei tempi  $t_{as}$  affinché la quantità  $\langle \Delta S \rangle_{as}$  venga raggiunta, diviene talmente grande da rendere del tutto inosservabili tale variazione di entropia. In questo modo il risultato 4.31 fornisce, all'interno del *modello cinetico* da noi discusso, un esempio specifico di violazione del secondo principio della termodinamica. In effetti il pistone, posto nella condizione di massima entropia, non si arresta in uno stato di equilibrio ma continua ad oscillare in maniera indefinita intorno a  $X = L/2$  con uno spostamento quadratico medio pari a  $\langle x^2 \rangle_{as}$ , dando luogo ad un *moto perpetuo* di seconda specie. Questo implica che, in linea di principio, è possibile realizzare un ciclo termodinamico attraverso il quale estrarre lavoro se il pistone è in contatto con un'unica sorgente a temperatura  $T_0$  (Vedi Appendice B).

### 4.3 Prospettive di ricerca

La possibilità di una violazione del secondo principio della termodinamica nel regime mesoscopico è divenuto ormai oggetto di interesse in molti campi di ricerca come quello biologico in cui la tipica scala di lunghezze è quella cellulare (circa un micron). In particolare ci si chiede se sia possibile per un

organismo biologico immerso in un bagno termico estrarre lavoro dal *rumore termico* in un ciclo termodinamico [11].

Finora una variazione negativa di entropia non è mai stata osservata dacché le leggi della termodinamica sono state formulate in riferimento a sistemi macroscopici. Quando passiamo invece da un sistema macroscopico a uno mesoscopico in cui le dimensioni lineari sono piccole ma il numero di molecole è ancora sufficientemente grande da consentire una descrizione termodinamica, le stesse leggi della termodinamica non sembrano più essere adeguate. In questo senso molti sistemi mesoscopici rappresentano oggi un campo aperto di ricerca.

## Appendice A

# Equazione del moto dai principi della termodinamica

Un cilindro adiabaticamente chiuso è suddiviso in due sottosistemi da un pistone di massa  $M$ . Assumiamo che il gas sia descritto completamente dalle variabili  $S_1, S_2, x, v$  dove  $S_{1,2}$  rappresentano le entropie dei due sottosistemi,  $x$  e  $v$  la posizione e la velocità del pistone. Ricordiamo che per un sistema isolato le variabili  $x_1, \dots, x_n$  che descrivono lo stato del sistema soddisfano alle equazioni differenziali del primo ordine:

$$\frac{dx_i}{dt} = f_i(x_1, \dots, x_n) \quad \text{con } i = 1, \dots, n. \quad (\text{A.1})$$

Inoltre se  $F$  è una funzione di stato allora lo è anche la sua derivata  $\dot{F}$ . Infatti:

$$\dot{F} = \sum_{i=1}^n \left( \frac{\partial F}{\partial x_i} f_i \right) (x_1, \dots, x_n). \quad (\text{A.2})$$

L'energia per il sistema in esame si scrive:

$$E(S_1, S_2, x, v) = E_1(S_1, x, v) + E_2(S_2, L - x, -v) + \frac{1}{2} M v^2. \quad (\text{A.3})$$

Poiché il sistema è isolato abbiamo:

$$\frac{dE}{dt} = T_1 \frac{dS_1}{dt} + T_2 \frac{dS_2}{dt} - (F_1 - F_2)v + Mv\dot{v} = 0, \quad (\text{A.4})$$

avendo utilizzato le funzioni di stato:

$$\frac{\partial E(S, x, v)}{\partial S} = T(S, x, v) \quad \frac{\partial E(S, x, v)}{\partial x} = -F(S, x, v),$$

temperatura e forza esercitata sul gas rispettivamente.

Per quanto riguarda l'entropia facendo uso della A.4 abbiamo:

$$\frac{dS}{dt} = \frac{dS_1}{dt} + \frac{dS_2}{dt} = T_1 \frac{dS_1}{dt} \left[ \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right] + \left[ \frac{1}{T_2} (F_1 - F_2 - M\dot{v}) \right] v. \quad (\text{A.5})$$

Ora, poiché l'entropia è una funzione di stato, per quanto detto, lo sarà anche la sua derivata prima. Pertanto possiamo ammettere che esistano quattro funzioni di stato  $L_{\alpha,\beta} = L_{\alpha,\beta}(S_1, S_2, x, v)$  tali che:

$$\frac{1}{T_2} (F_1 - F_2 - M\dot{v}) = L_{11}v + L_{12} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (\text{A.6})$$

$$T_1 \frac{dS_1}{dt} = L_{21}v + L_{22} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (\text{A.7})$$

con le condizioni:

$$L_{11} \geq 0 \quad L_{22} \geq 0 \quad 4L_{11}L_{22} - (L_{12} + L_{21})^2 \geq 0. \quad (\text{A.8})$$

In questo modo la A.5 diviene:

$$\frac{dS}{dt} = \sum_{\alpha,\beta} L_{\alpha,\beta} \xi_\alpha \xi_\beta \geq 0, \quad (\xi_\alpha, \xi_\beta) = \left( v, \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right).$$

Per un pistone adiabatico devono valere le relazioni:

$$\frac{dS_1}{dt} \geq 0 \quad \frac{dS_2}{dt} \geq 0. \quad (\text{A.9})$$

La prima delle A.9 ci porta ad imporre nella A.7  $L_{22} = 0$  e quindi  $L_{21} = -L_{12} = \lambda v$ . Dalla A.4 a questo punto otteniamo:

$$T_2 \frac{dS_2}{dt} = (F_1 - F_2)v + Mv\dot{v} - T_1 \frac{dS_1}{dt} = T_2 \left( L_{11} - \frac{\lambda_1}{T_1} \right) v^2 \quad (\text{A.10})$$

e chiaramente deve essere:  $L_{11} - \frac{\lambda_1}{T_1} = \frac{\lambda_2}{T_2} \geq 0$ . Abbiamo quindi ricavato un sistema di equazioni lineari per le variabili  $v, S_1$  e  $S_2$ :

$$\begin{cases} M \frac{dv}{dt} = F_1 - F_2 - (\lambda_1 + \lambda_2) v \\ \frac{dS_1}{dt} = \frac{\lambda_1 v^2}{T_1} \\ \frac{dS_2}{dt} = \frac{\lambda_2 v^2}{T_2} \end{cases} .$$

Vediamo subito come la condizione di equilibrio  $v = 0$  porti a  $F_1 = F_2$  ovvero all'uguaglianza delle pressioni  $P_1 = P_2$ , mentre non c'è alcuna relazione tra  $T_1$  e  $T_2$ .

Per un pistone diatermico, invece,  $L_{22} > 0$ . Pertanto il nuovo set di equazioni sarà:

$$\begin{cases} M \frac{dv}{dt} = F_1 - F_2 - (\lambda_1 + \lambda_2) v \\ \frac{dS_1}{dt} = \frac{\lambda_1 v^2}{T_1} + L_{22} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \frac{1}{T_1} \\ \frac{dS_2}{dt} = \frac{\lambda_2 v^2}{T_2} - L_{22} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \frac{1}{T_2} \end{cases}$$

e l'entropia del sistema risulta:

$$\frac{dS}{dt} = \left( \frac{\lambda_1 v^2}{T_1} + \frac{\lambda_2 v^2}{T_2} \right) v^2 + L_{22} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)^2. \quad (\text{A.11})$$

È interessante ora notare che la condizione  $\frac{dS}{dt} = 0$  all'equilibrio fornisce correttamente l'uguaglianza delle temperature nei due sottosistemi  $T_1 = T_2$ .

Per un gas perfetto il precedente sistema si può riscrivere nella forma:

$$\begin{cases} M \frac{dv}{dt} = nR \left( \frac{T_1}{X} - \frac{T_2}{L-X} \right) - (\lambda_1 + \lambda_2) v \\ \frac{nC_v dT_1}{dt} = -\frac{nRT_1}{X} v + \lambda_1 v^2 + L_{22} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \\ \frac{nC_v dT_2}{dt} = \frac{nRT_2}{L-X} + \lambda_2 v^2 - L_{22} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \end{cases}$$

dove abbiamo utilizzato:  $dE = TdS - PdV$ . Ponendo  $L_{22} = 0$  il set di equazioni differenziali coincide con quello ricavato attraverso il modello cinetico a meno del termine proporzionale a  $v^2$  nell'equazione del moto e  $v^3$  in quelle per le temperature (Eq.ni 3.21-3.23).

## Appendice B

# Estrazione di lavoro da un'unica sorgente di calore

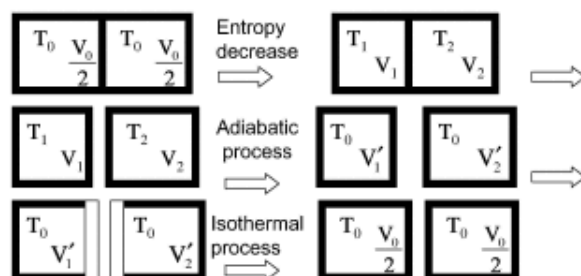


Figura B.1: Processo ciclico per estrarre lavoro da un bagno termico a temperatura  $T_0$ .

In figura mostriamo un processo ciclico attraverso il quale è possibile estrarre lavoro se il pistone è immerso in un bagno termico alla temperatura  $T_0$ . Il processo si articola in tre fasi:

1) partendo dallo stato iniziale  $T_1 = T_2 = T_0$  e  $V_1 = V_2 = V_0/2$ , il sistema raggiunge lo stato di equilibrio caratterizzato da  $T_1, V_1, T_2, V_2$ . La variazione di entropia del processo è  $\Delta S < 0$ , fornita dalla 4.29.

2) A questo punto separiamo i due sottosistemi e portiamo i due gas nel nuovo stato di equilibrio  $V'_1, T_0, V'_2, T_0$  attraverso due trasformazioni adiabatiche

reversibili. Dunque si ha:

$$V_1' = V_1 \left( \frac{T_1}{T_0} \right)^{\frac{1}{\gamma-1}} \quad V_2' = V_2 \left( \frac{T_2}{T_0} \right)^{\frac{1}{\gamma-1}}. \quad (\text{B.1})$$

**3)** Due trasformazioni isoterme durante le quali i due sottosistemi sono in contatto con il bagno termico provvedono a ristabilire lo stato iniziale.

Il lavoro estratto sarà pari al calore assorbito nell'ultimo processo:

$$L = L_1 + L_2 = Q_1 + Q_2 = -T_0 \Delta S = nRT_0 \ln \left( \frac{V_0}{2V_1'} \right) + nRT_0 \ln \left( \frac{V_0}{2V_2'} \right) = \quad (\text{B.2})$$

$$nRT_0 \ln \left[ \frac{V_0^2 T_0^{\frac{2}{\gamma-1}}}{4V_1 V_2 (T_1 T_2)^{\frac{1}{\gamma-1}}} \right].$$

Considerando che  $T_1 + T_2 = 2T_0$  e  $V_1 + V_2 = V_0$  risulta che  $T_0^2 > T_1 T_2$  e  $V_0^2 \geq 4V_1 V_2$  (l'uguaglianza vale solamente se  $V_1 = V_2 = V_0/2$  che non è il nostro caso) perciò  $L > 0$ . Il lavoro estratto è quindi positivo contrariamente a quanto affermato dal secondo principio della termodinamica.



# Bibliografia

- [1] Callen H. P. *Thermodynamics* (Wiley, New York) 1965.
- [2] Gruber Ch. *Thermodynamics of systems with internal adiabatic constraints: time evolution of the adiabatic piston*, *Eur. J. Phys.*, **20** (1999) 259.
- [3] Chandrasekhar S., *Rev. Mod. Phys.*, **15** (1943) 1.
- [4] Crosignani B. e Di Porto P. *Approch to thermal equilibrium in a system with adiabatic constrains*, *Am. J. Phys.* **64** (1996)
- [5] Curzon A. E. e Leff H. S. *Resolution of an entropy maximisation controversy*, *Am. J. Phys.*, **47** 385 (1969)
- [6] Bauman R. P. e Cockerham H. L. *Pressure of an Ideal Gas on a Moving Piston*. *Am. J. Phys.*, **37** 675-679 (1969)
- [7] Crosignani B., Di Porto P. *On the validity of the second law of thermodynamics in the mesoscopic realm*. *Europhys. Lett.*, **53**(3) (2001)
- [8] Crosignani B., Di Porto P., Conti C. *The Adiabatic Piston: a perpetuum mobile in the mesoscopic realm*. *Entropy* 2004, 6, 50-56
- [9] Landau. L e Lifshitz E., *Statistical Physics* (Pergamon Press) 1969.
- [10] Pathria R. K., *Statistical Mechanics*, Pergamon Press, Pxford, 1969.
- [11] Crosignani B., Di Porto P., Conti C. *Feeding upon negative entropy in a thermal-equilibrium environment*, physics/0305072 (May 2003).