

Il moto di oscillazione del pistone adiabatico

M.Manzardo

Dipartimento di Fisica
Università di Roma La Sapienza

December 6, 2007

Come è concepito questo lavoro

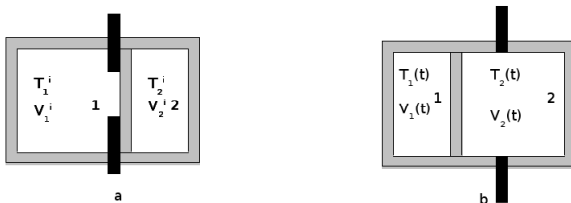
Il problema della determinazione dell'equilibrio per un pistone adiabatico che può scorrere senza attrito lungo un cilindro isolato conduce necessariamente alla ricerca di una equazione del moto. Nel nostro caso il pistone si muove in un gas perfetto.

Parole chiave: *termodinamica, teoria cinetica dei gas, moto browniano.*

- Lo stato finale di equilibrio non può essere completamente determinato dalle equazioni della *termodinamica*.
- Attraverso un *modello cinetico* può essere determinata una equazione del moto per il pistone.
- Le fluttuazioni all'equilibrio sono assimilabili a quelle di una particella che descrive un *moto browniano* in un campo di forze armonico.

Il pistone adiabatico: definizione del problema

- Consideriamo un cilindro isolato contenente n moli di gas perfetto nei due comparti separati da un setto adiabatico



- Stato iniziale del sistema: $T_1^i, T_2^i, V_1^i, V_2^i, P_1^i \neq P_2^i$
 - Stato finale: $P^f = nR \frac{T_1^f}{V_1^f} = nR \frac{T_1^f(1+T_2^f/T_1^f)}{V_1^f(1+V_2^f/V_1^f)} = nR \frac{T_1^f+T_2^f}{V_1^f+V_2^f} = nR \frac{T_1^i+T_2^i}{V_1^i+V_2^i}$
- $T_1^f, T_2^f?$ $T_1^i + T_2^i = T_1^f + T_2^f \Rightarrow$ le temperature finali di equilibrio restano indeterminate!

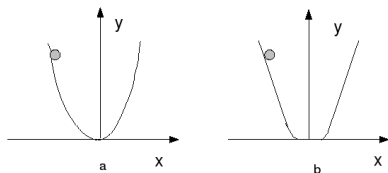
Supponiamo ora che il sistema raggiunga l'equilibrio attraverso delle trasformazioni quasi-statiche.

- Entropia del sistema: $S = S_1(U_1, V_1) + S_2(U_2, V_2)$
- Dal secondo principio della termodinamica segue che all'equilibrio: $dS = dS_1 + dS_2 = \frac{dU_1}{T_1} + \frac{P_1}{T_1}dV_1 + \frac{dU_2}{T_2} + \frac{P_2}{T_2}dV_2 = 0$
- $dS_1 = dS_2 = 0$ in quanto i due sottosistemi sono anch'essi isolati $\Rightarrow T_1^f, T_2^f$ restano indeterminate.
- D'altra parte, considerato che $dU_1 = -dU_2$ e $dV_1 = -dV_2$, $dS = (P_1 - P_2) dV_1 / T_2$ quindi $P_1 = P_2$

I principi della termodinamica forniscono solamente una condizione necessaria ovvero l'uguaglianza delle pressioni ma non sufficiente per la determinazione dell'equilibrio

Una analogia meccanica

Le leggi della statica non sempre permettono di determinare completamente lo stato di equilibrio di un sistema soggetto a forze di attrito viscoso.



- Dal principio di minimo dell'energia potenziale, $dU = 0$ all'equilibrio
⇒:
 - $x = y = 0$ in Fig. a
 - $x = 0$ in Fig. b

La posizione finale del sistema in Fig. b può essere comunque determinata risolvendo l'equazione del moto.

Per determinare lo stato di equilibrio dobbiamo quindi ricavare una equazione del moto per il pistone adiabatico.

Condizione di moto quasi-statico

- Affinché possa essere determinata una equazione del moto per la posizione istantanea del pistone X dobbiamo richiedere che il gas nei due comparti raggiunga l'equilibrio in un tempo molto minore di quello della trasformazione
- Per stimare il tempo di termalizzazione del gas supponiamo che la singola molecola effettui un random walk unidimensionale. In tal caso la relazione tra il numero di urti N necessario a percorrere la lunghezza L del cilindro e il singolo passo λ (cammino libero medio) è data da $\sqrt{N}\lambda = L$.

$$t_{th} = N \frac{\lambda}{v_{rms}} = \frac{L^2}{v_{rms}\lambda}, \quad v_{rms} = \sqrt{\frac{K_B T}{m}}.$$

- $t_p = \frac{L}{X}$ è la scala dei tempi della trasformazione

$$\implies \frac{L}{X} \gg \frac{L^2}{v_{rms}\lambda}$$

Equazione del moto da trasformazioni adiabatiche reversibili

- L'energia del sistema si scrive

$$E = nC_V T_1 + nC_V T_2 + \frac{1}{2} M \dot{X}^2$$

- e dal primo principio della termodinamica

- $\frac{dE_1}{dt} = nC_V \frac{dT_1}{dt} = -\frac{nRT_1}{X} \frac{dX}{dt} \Rightarrow T_1 X^{\gamma-1} = T_1^i X^i{}^{\gamma-1} = C_1$

- $\frac{dE_2}{dt} = nC_V \frac{dT_2}{dt} = \frac{nRT_2}{L-X} \frac{dX}{dt} \Rightarrow T_2 (L-X)^{\gamma-1} = T_2^i (L-X^i)^{\gamma-1} = C_2$

- L'equazione del moto dunque risulta:

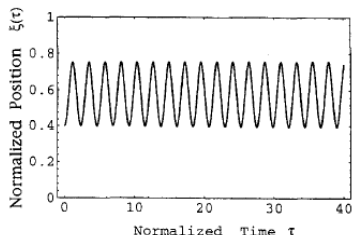
$$M \ddot{X} = nR \left(\frac{C_1}{X^\gamma} - \frac{C_2}{(L-X)^\gamma} \right)$$

$$\Rightarrow \frac{d^2 \xi}{d\tau^2} = \frac{\vartheta_1^i}{\xi^\gamma} - \frac{\vartheta_2^i}{(1-\xi)^\gamma} = \frac{c_1}{\xi^\gamma} - \frac{c_2}{(1-\xi)^\gamma}$$

$$\xi = \frac{X}{L}, \tau = \frac{t}{t_a}, t_a = \left(\frac{ML^2}{nRT_a} \right)^{\frac{1}{2}}, \vartheta_1(\tau) = \frac{T_1}{T_a}, \vartheta_2(\tau) = \frac{T_2}{T_a}, T_a = T_1 + T_2$$

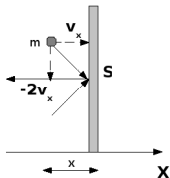
L'equazione del moto

Le soluzioni dell'equazione del moto sono funzioni periodiche di τ .
Posizione normalizzata $\xi(\tau)$ con $\theta_1(0) = 0.7, \theta_2(0) = 0.3, \xi(0) = 0.4$



Il modello cinetico

Supponiamo fisso il pistone durante gli urti molecolari



- Una particella di velocità v_x
- La variazione di quantità di moto in un urto risulta:

$$\Delta p = -2m|v_x| = -2mv_x$$

- Numero di urti: $\frac{N}{Sx} Sv_x \Delta t$

- L'impulso totale trasferito alla parete è

$$\text{quindi: } \Delta p_T = 2m \frac{N}{Sx} S \Delta t \int_0^{+\infty} f(v_x) v_x^2 dv_x = \dots 2m \frac{N}{Sx} S \Delta t \frac{1}{2} \langle v_x^2 \rangle_1,$$

$f(v_x) = \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{mv_x^2}{2k_B T}}$ è la funzione di distribuzione delle velocità v_x di Maxwell e Boltzmann

- Il lavoro infinitesimo svolto dal gas nei due comparti è dato da:

$$dL = \frac{dp_T}{dt} dX \text{ quindi:}$$

- $-\frac{dL_1}{dt} = nC_v \frac{dT_1}{dt} = -2m \langle v_x^2 \rangle_1 \frac{1}{2} \frac{N}{Sx} S \frac{dX}{dt} = -\frac{nRT_1}{x} \frac{dX}{dt}$
- $-\frac{dL_2}{dt} = nC_v \frac{dT_2}{dt} = 2m \langle v_x^2 \rangle_2 \frac{1}{2} \frac{N}{S(L-x)} S \frac{dX}{dt} = \frac{nRT_2}{L-x} \frac{dX}{dt}$

⇒ ritroviamo le equazioni di una trasformazione adiabatica reversibile!

Il pistone, tuttavia, si muove con velocità $v_p = \dot{X}$ quindi:

- $\Delta p^1 = -2m(v_x - v_p)$ e $\Delta p^2 = 2m(v_x + v_p)$
- e il numero di urti ora risulta: $\frac{N}{SX} S \Delta t (v_x - v_p)$.
- Otteniamo quindi:

$$\bullet -dL_1 = nC_v dT_1 = -2m \langle [v_x - \frac{dX}{dt}]^2 \rangle \frac{1}{2} \frac{N}{SX} S \frac{dX}{dt} dt$$

$$\bullet -dL_2 = nC_v dT_2 = 2m \langle [v_x + \frac{dX}{dt}]^2 \rangle \frac{1}{2} \frac{N}{S(L-X)} S \frac{dX}{dt} dt$$

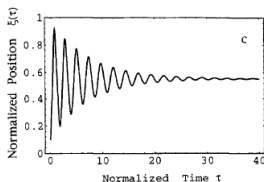
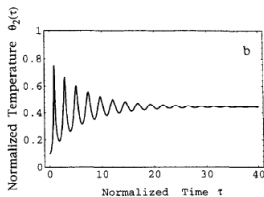
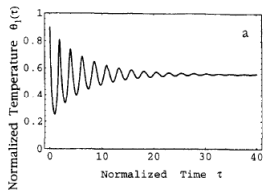
- Note le quantità $\langle v_x^2 \rangle = \frac{K_B T}{m}$ e $\langle v_x \rangle = \sqrt{\frac{2K_B T}{\pi m}}$ dL_1 e dL_2 permettono di ricavare un sistema di equazioni differenziali per T_1 , T_2 e X

$$\left\{ \begin{array}{l} nC_v \frac{dT_1}{dt} = -\frac{nRT_1}{X} \frac{dX}{dt} + \sqrt{\frac{8nRMg}{\pi}} \frac{\sqrt{T_1}}{X} \left(\frac{dX}{dt}\right)^2 - m\rho_1 S \left(\frac{dX}{dt}\right)^3 \\ nC_v \frac{dT_2}{dt} = \frac{nRT_2}{L-X} \frac{dX}{dt} + \sqrt{\frac{8nRMg}{\pi}} \frac{\sqrt{T_2}}{L-X} \left(\frac{dX}{dt}\right)^2 + m\rho_2 S \left(\frac{dX}{dt}\right)^3 \\ M\ddot{X} = -\frac{1}{X} \left(nC_v \frac{dT_1}{dt} + nC_v \frac{dT_2}{dt} \right) = \left(\frac{nRT_1}{X} - \frac{nRT_2}{L-X} \right) - \\ \sqrt{\frac{8nRMg}{\pi}} \left(\frac{\sqrt{T_1}}{X} + \frac{\sqrt{T_2}}{L-X} \right) \frac{dX}{dt} + Mg \left(\frac{1}{X} - \frac{1}{L-X} \right) \left(\frac{dX}{dt}\right)^2 \end{array} \right.$$

Posizione e temperature normalizzate :

$$\xi(\tau) = \frac{X}{L}, \vartheta_1(\tau) = \frac{T_1}{T_a}, \vartheta_2(\tau) = \frac{T_2}{T_a}$$

con $\theta_1(0) = 0.9, \theta_2(0) = 0.1, \xi(0) = 0.1, \delta = 0.1$



Fluttuazioni intorno agli stati di *quasi-equilibrio*

- Per prendere in considerazioni le fluttuazioni del pistone intorno allo stato di equilibrio utilizziamo due espedienti:

- 1) La pressione si mantiene uguale nei due compartimenti ovvero

$$nR \left(\frac{T_1}{X} - \frac{T_2}{L-X} \right) = 0 \Rightarrow \frac{T_1}{X} = \frac{T_2}{L-X} = \frac{2T_0}{L}$$

- 2) introduciamo nell'equazione del moto una forzante stocastica $F(t) = MA(t)$ tale che:

- $\langle f(t) \rangle = 0 \Rightarrow$ **Isotropia**
- $\langle f(t)f(t') \rangle = C\delta(t-t') \Rightarrow$ **Scorrelazione**

- L'equazione stocastica del moto diventa quindi:

$$\ddot{X} = -\sqrt{\frac{16nRMgT_0}{\pi M^2 L}} \left(\frac{1}{\sqrt{X}} + \frac{1}{\sqrt{L-X}} \right) \dot{X} - \frac{2Mg}{M} \left[\frac{X-L/2}{X(L-X)} \right] \dot{X}^2 + A(t)$$

Equazione del moto browniano

- Studiamo l'evoluzione temporale a partire dalla condizione :
 $X = L/2, T_1 = T_2 = T_0$ assumendo:
 - "piccoli spostamenti" dalla posizione di equilibrio $\Rightarrow |X - \frac{L}{2}| \ll 1$
 - $\dot{X}^2 \Rightarrow \langle \dot{X}^2 \rangle = \frac{K_B T_0}{M}$
 \Rightarrow l'equazione del moto stocastico diventa:
$$\ddot{x} + \beta \dot{x} + \omega^2 x = A(t),$$
 - $x = X - \frac{L}{2}, \beta = \frac{8}{ML} \sqrt{\frac{2nRM_g T_0}{\pi}}, \omega^2 = \frac{8KM_g T_0}{M^2 L^2}$
 - $\frac{\beta}{\omega} = \sqrt{16/\pi} \sqrt{N} \gg 1 \Rightarrow$ regime sovrasmorzato
- Le soluzioni di questa equazione si esprimono in termini delle quantità medie $\langle x \rangle, \langle \dot{x} \rangle, \langle x^2 \rangle, \langle \dot{x}^2 \rangle$
- $\langle x(t) \rangle = \langle \dot{x}(t) \rangle = 0$ ad ogni istante $t \Rightarrow$ oscillazioni simmetriche rispetto a $X = L/2$

Dal limite asintotico $t \rightarrow \infty$ di $\langle x^2(t) \rangle, \langle \dot{x}^2(t) \rangle$ si trova che:

- $\langle x^2(t) \rangle \sim \frac{KT_0}{M\omega^2} (1 - e^{-(\beta-\beta_1)t}) \implies \langle x^2 \rangle_{as} = \frac{KT_0}{M\omega^2}$

- $\langle \dot{x}^2(t) \rangle \sim \frac{KT_0}{M} (1 - e^{-\beta t}) \implies \langle \dot{x}^2 \rangle_{as} = \frac{KT_0}{M}$

- Le precedenti espressioni mostrano l'esistenza di due tempi caratteristici

- $t_{as} = \frac{1}{\beta-\beta_1} \simeq \frac{\beta}{2\omega^2} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \frac{L}{v_0} \frac{M}{m} \quad v_0 = \sqrt{\frac{2KT_0}{m}}, \beta_1 = \sqrt{\beta^2 - 4\omega^2}$

- $t_{th} = \frac{1}{\beta} = \frac{\sqrt{\pi}}{8} \frac{L}{v_0} \frac{M}{M_g}$

- Notiamo che $t_{th}/t_{as} = \frac{\pi}{2N} \ll 1$ giustifica l'assunzione di sostituire nell'equazione del moto $\langle \dot{X}^2 \rangle$ a \dot{X}^2 .

- Affinché valga la condizione di moto quasi-statico su cui è basato il modello cinetico è opportuno richiedere che

$$t_{as} \approx (M/M_g) NL/v_{rms} \gg t_{th}^g \text{ con } t_{th}^g = \frac{L^2}{\lambda v_{rms}} \text{ ovvero:}$$

$$N \gg \frac{M_g L}{M \lambda}$$

Entità delle fluttuazioni

Utilizzando l'espressione di $\omega^2 = \frac{8KM_g T_0}{M^2 L^2}$ possiamo ora riscrivere $\langle x^2 \rangle_{as}$ come:

- $\langle x^2 \rangle_{as} = \frac{KT_0}{M\omega^2} = \frac{1}{2} \frac{M}{M_g} \left(\frac{L}{2}\right)^2$
- Richiediamo che $\frac{M}{2M_g} \ll 1 \implies |X - \frac{L}{2}| \ll 1$

Le fluttuazioni della posizione istantanea X sono dell'ordine di una frazione finita della lunghezza del cilindro $\Delta X = \sqrt{\langle x^2 \rangle_{as}} \propto \sqrt{\frac{M}{M_g} \frac{L}{2}} \implies$
non si può parlare di uno stato finale di equilibrio

Scala dei tempi delle fluttuazioni

In quali condizioni possiamo osservare queste fluttuazioni?

- Prendiamo un gas (ad esempio O_2) in condizioni standard e poniamo $\frac{M}{M_g} = 0.01$. $v_0 = \sqrt{\frac{2K_B T_0}{m}} \simeq 5 \times 10^2 \text{ m/s}$.

- per $N = 10^{22}$, $L = 1 \text{ cm}$, $t_{as} \simeq 10^{15} \text{ s} \simeq 10^8 \text{ anni}$.

- per $N = 10^9$, $L = 1 \mu\text{m}$, $t_{as} \simeq 10^{-2} \text{ s}$

Inoltre il cammino libero medio $\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}\pi\sigma^2\rho} \simeq 3 \times 10^{-9} \text{ m}$,
 $\sigma \simeq 2 \times 10^{-10} \text{ m}$ diametro molecolare, $\rho \approx \frac{N}{L^3} = 10^{27} \text{ m}^{-3}$ da cui
 $t_{th}^g = \frac{L^2}{\lambda v_{rms}} \simeq 3 \times 10^{-7} \text{ s} \ll t_{as}$

Il moto oscillatorio stazionario del pistone è quindi osservabile solamente nel secondo caso che corrisponde al *regime mesoscopico*.

Il pistone diatermico

- Per un pistone diatermico ideale (conducibilità termica $\kappa \rightarrow \infty$) si può porre $T_1(t) = T_2(t) = T(t)$. L'evoluzione temporale verso l'equilibrio è data dalle equazioni:

$$\begin{cases} \ddot{X} = \frac{nRT}{M} \left(\frac{1}{X} - \frac{1}{L-X} \right) - \sqrt{\frac{8nRTMg}{\pi M^2}} \left(\frac{1}{X} + \frac{1}{L-X} \right) \dot{X} + \frac{Mg}{M} \left(\frac{1}{X} - \frac{1}{L-X} \right) \dot{X}^2 \\ \frac{1}{2} M \dot{X}^2 + 2nc_v T(t) = 2nc_v T_0 \end{cases}$$

- Per studiare l'evoluzione temporale intorno allo stato di equilibrio trascuriamo nell'equazione del moto il termine $\propto \dot{X}^2$.

$$\frac{\frac{nRT}{M} \left(\frac{1}{X} - \frac{1}{L-X} \right)}{\frac{Mg}{M} \left(\frac{1}{X} - \frac{1}{L-X} \right) \dot{X}^2} \sim \frac{nRT_0}{Mg \dot{X}^2} = \frac{K_B T_0}{m} \frac{1}{\dot{X}^2} = \frac{v_{rms}^2}{\dot{X}^2} \gg 1 \Rightarrow \text{condizione di moto quasi-stazionario}$$

- Nell'ipotesi che $|X - \frac{L}{2}| \ll 1$ l'equazione del moto diventa:

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

$$\tilde{\beta} = 8N \frac{v_0}{\sqrt{\pi L}} \epsilon = \beta \quad \text{e} \quad \tilde{\omega}^2 = 4N \frac{v_0^2}{L^2} \epsilon = \frac{\omega^2}{\epsilon} \quad \text{avendo introdotto} \quad \epsilon = \frac{m}{M}$$

- Una analisi delle soluzioni mostra che le fluttuazioni asintotiche della variabile $x = X - L/2$ sono date da:

$$\Delta X_{th} = \sqrt{\langle x_{th}^2 \rangle_{as}} = \frac{1}{\sqrt{N}} \frac{L}{2}$$

- Dal rapporto delle fluttuazioni per il pistone adiabatico e quello diatermico otteniamo

$$\frac{\Delta X}{\Delta X_{th}} = \sqrt{\frac{M}{M_g} N}$$

Le fluttuazioni della posizione per un pistone diatermico sono trascurabili rispetto a quelle del pistone adiabatico.

Variazioni di entropia per il pistone adiabatico

- Calcoliamo la variazione di entropia del sistema tra lo stato $X = L/2$, $T_1 = T_2 = T_0$ ed un generico stato di *quasi-equilibrio* definito da X , T_1 , T_2 , $P_1 = P_2$

$$\Delta S(X) = \Delta S_1(X) + \Delta S_2(X) = nC_p \left[\int_{T_0}^{T_1(X)} \frac{dT}{T} + \int_{T_0}^{T_2(X)} \frac{dT}{T} \right] = \dots = nC_p \ln \left(\frac{4LX - 4X^2}{L^2} \right) \implies nC_p \ln \left(1 - \frac{4x^2}{L^2} \right)$$

- La variazione media asintotica di entropia è fornita dalla media di *ensemble*: $\langle \Delta S \rangle_{as} = \int_{-L/2}^{L/2} \Delta S(x) P(x) dx = \dots \simeq -nC_p \frac{4}{L^2} \langle x^2 \rangle_{as} =$

$$-nC_p \frac{M}{2M_g} = -K_B \frac{C_p}{2R} \frac{M}{m} < 0$$

in cui $P(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi \langle x^2 \rangle_{as}}} e^{-\frac{x^2}{2 \langle x^2 \rangle_{as}}}$ è la funzione di distribuzione asintotica della variabile x

- Considerando che le fluttuazioni standard di entropia per un gas all'equilibrio termodinamico valgono $\Delta s_{th} \equiv \sqrt{\langle \Delta S^2 \rangle} = \sqrt{K_B n C_p} \implies$

$$\frac{|\langle \Delta S \rangle_{as}|}{\Delta s_{th}} \simeq \sqrt{N} \frac{M}{M_g} \gg 1$$

Violazione del secondo principio della termodinamica

Notiamo che queste variazioni medie di entropia $\langle \Delta S \rangle_{as}$ vengono raggiunte nel tempo asintotico caratteristico t_{as} che risulta essere fisicamente rilevante solamente nel regime *mesoscopico* in cui $t_{as} \simeq 10^{-2} \text{s}$

⇒ In tale regime è possibile osservare un esempio specifico di violazione del secondo principio della termodinamica. Infatti il pistone, posto nello stato di massima entropia, non rimane all'equilibrio ma continua ad oscillare indefinitamente.

È possibile una violazione del secondo principio?

- Quando passiamo da un sistema macroscopico in cui $N \simeq 10^{23}$ a uno mesoscopico $L \simeq 1\mu\text{m}$ $N \simeq 10^9 - 10^{10}$ le leggi della termodinamica non sembrano essere più adeguate.
- Tuttavia N è ancora sufficientemente elevato per consentire una descrizione termodinamica del sistema
- Questo potrebbe implicare che per il pistone nel regime mesoscopico sia possibile estrarre lavoro da un bagno termico \implies macchina termica a rendimento unitario $\eta = 1$

Attualmente il regime biologico, in cui la scala delle lunghezze è quella cellulare $L \simeq 1\mu\text{m}$, rappresenta un campo aperto di ricerca sulla validità dei principi della termodinamica