

IL CAMMINO LIBERO MEDIO MOLECOLARE E L'IPOTESI DEL CONTINUO

La *materia*, pur apparendo *macroscopicamente continua*, è di fatto costituita da un *numero elevatissimo di particelle discrete*, che si chiamano *molecole*.

Nel famoso libro sulla *teoria cinetica dei gas*, scritto nel 1940, Sir *J. Jeans* dice:

“Un uomo, ogni volta che inspira o espira, scambia con l'ambiente circa 400cm³ di aria. Come si vedrà poi, ogni singolo respiro contiene circa 10²² molecole. È stato stimato che tutta l'atmosfera della terra è costituita da circa 10⁴⁴ molecole. Quindi, una molecola sta, rispetto al numero di molecole contenute in un respiro, nello stesso rapporto con il quale queste ultime stanno rispetto al numero di molecole contenute in tutta l'atmosfera”. $10^{44} : 10^{22} = 10^{22} : 1$

Se si suppone che l'ultimo respiro (e cioè, l'*espirazione*, dopo che è stato pugnalato) di Giulio Cesare, al giorno d'oggi (dopo circa 2000 anni), si sia completamente disperso nell'atmosfera, statisticamente un individuo *ogni volta che inspira*, immette nei suoi polmoni *una molecola di questa sua espirazione*.

Inoltre, poiché i nostri polmoni contengono circa 2 litri di aria, verosimilmente *ognuno di noi ha nei suoi polmoni circa 5 molecole dell'ultimo respiro di Giulio Cesare!*

IL CAMMINO LIBERO MEDIO MOLECOLARE E L'IPOTESI DEL CONTINUO

Un gas, *macroscopicamente continuo*, è quindi costituito da *un elevatissimo numero di molecole*.

Una *mole di gas* (e cioè una *massa di gas in grammi pari al numero che esprime la massa molecolare del gas*) contiene $N = 6.023 \times 10^{23}$ *molecole (numero di Avogadro)*. Essa, *a temperatura e pressione normali* ($T = 0^\circ\text{C}$; $p = 1\text{ata}$), occupa circa *22.4 litri*. (ad es.: 4g di He , 28g di N_2 , 32g di O_2 , ecc.). Perciò, a 20°C e $p = 1\text{ata}$, 400cm^3 di aria contengono $\approx 10^{22}$ molecole.

Per l'aria in condizioni normali, la *distanza Δ tra le molecole* è pari a circa *10 volte il loro diametro equivalente*. $\Delta = (22.4 \times 10^{-3}/N)^{1/3} = 3.3 \times 10^{-9}\text{m}$.

Le molecole si *muovono continuamente*, piuttosto indipendentemente l'una dall'altra salvo che negli istanti in cui urtano tra loro (nell'aria in condizioni normali, ogni molecola subisce circa *7 miliardi di urti al secondo*).

La *traiettoria delle molecole tra due urti consecutivi* può essere considerata *abbastanza rettilinea*, poiché *le forze intermolecolari* (tra le molecole) *sono molto deboli salvo che durante gli urti*.

IL CAMMINO LIBERO MEDIO MOLECOLARE E L'IPOTESI DEL CONTINUO

Cammino libero medio molecolare

Il cammino libero medio molecolare $\bar{\lambda}$ è definito come la distanza media percorsa dalla molecola tra due urti consecutivi.

Poiché gli urti tra le molecole sono quelli attraverso i quali vengono scambiate sia energia, che quantità di moto, *il cammino libero medio molecolare è una grandezza molto importante in gasdinamica.*

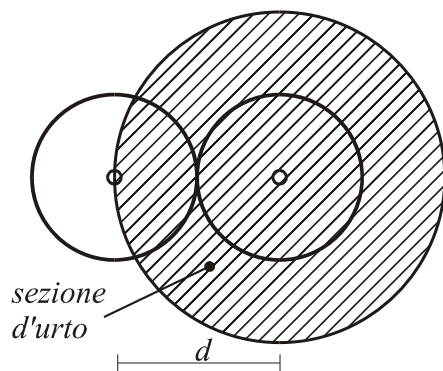
Validità dell'ipotesi di continuità del sistema

L'ipotesi del continuo comporta che nel sistema esista, comunque, un volumetto ΔV_o ***molto più piccolo del volume di controllo V in esame*** ($\Delta V_o \ll V$) ma ***molto più grande del cubo del cammino libero medio molecolare*** ($\Delta V_o \gg \bar{\lambda}^3$).

infatti, ciò garantisce che ***in ΔV_o sia presente un elevato numero di molecole*** e che ***in V esista un numero elevato di ΔV_o .***

Infatti come si vedrà, per l'aria in condizioni normali $\bar{\lambda} = 7 \times 10^{-8} m$, un cubetto di lato $\bar{\lambda}$ contiene circa 10^4 molecole, quantità già molto elevata.

STIMA DEL CAMMINO LIBERO MEDIO MOLECOLARE



La **velocità media di una molecola** sia pari a $\bar{c}$

La molecola percorrerà nel tempo Δt una traiettoria di lunghezza mediamente pari a $\bar{c} \Delta t$

Nel percorrere questo spazio la molecola entrerà in **collisione** con tutte **le altre molecole** contenute nel **volume** da essa **spazzato** $\pi d^2 \bar{c} \Delta t$, le quali, se si indica con n il numero di molecole presente per unità di volume, risultano **pari a** $n \pi d^2 \bar{c} \Delta t$

Infatti, **due molecole entrano in collisione quando i loro centri sono a una distanza inferiore al loro diametro d** e cioè quando il centro della molecola urtata entra nella cosiddetta **sezione d'urto** di quella presa in considerazione.

Il rapporto tra lo spazio percorso ed il numero di urti (numero di molecole contenute nel volume spazzato) **rappresenta il cammino libero medio della molecola** $\bar{\lambda}_a$, qui stimato con l'approssimazione che **tutte le altre molecole siano ferme**:

$$\bar{\lambda}_a = \frac{l}{\pi d^2 n} \quad ; \quad a = \text{approssimato}$$

CAMMINO LIBERO MEDIO MOLECOLARE

La più esatta espressione del *cammino libero medio molecolare* effettivo $\bar{\lambda}$ che tiene conto che anche le altre molecole si muovono, è la seguente:

$$\bar{\lambda} = \frac{l}{\sqrt{2}\pi d^2 n} = \frac{\bar{\lambda}_a}{\sqrt{2}}$$

Il cammino libero medio molecolare consente di introdurre un *numero adimensionale* (in quanto rapporto di due lunghezze), chiamato numero di Knudsen Kn , definito come:

$$Kn = \bar{\lambda}/L$$

dove L è una lunghezza caratteristica del campo di moto (potrebbe essere, ad es., la corda di un'ala, il diametro di una sfera, ecc.).

Valutazione del cammino libero medio molecolare

Example

From what we know, how small is the point volume in real life?

mean free path

Using molecular theory of gases, the free mean path λ can be derived,

$$\lambda = 0.225 \frac{\tilde{m}}{\rho d^2} \quad \text{where } \tilde{m} \text{ is measured in kg, } \rho \text{ in } \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \text{ and}$$

$$d = 3.4 \times 10^{-10} \text{ m}$$

$d \equiv$ the diameter of the molecule of mass $\tilde{m}$

For air, $\tilde{m} = 4.8 \times 10^{-26} \text{ kg}$ and $d = 3.7 \times 10^{-10} \text{ m}$

$$\bar{\lambda} = \frac{l}{\sqrt{2} \pi d^2 n}$$

At standard atmospheric conditions

$$p_0 = 101.3 \text{ kPa and } T_0 = 15^\circ \text{C} = (273.15 + 15) \text{ K} = 288.15 \text{ K}$$

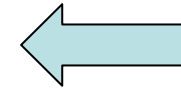
Using the ideal gas equation with $R_{air} = 0.287 \frac{\text{kJ}}{\text{kg-K}}$ we can write

$$\rho_0 = \frac{p_0}{R_{air} T_0} = \frac{101.3}{(0.287)(288.15)} = 1.23 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$$

Valutazione del cammino libero medio molecolare

Example

$$\text{Therefore, } \lambda_0 = 0.225 \frac{(4.8 \times 10^{-26})}{(1.23)(3.7 \times 10^{-10})^2} = 6.4 \times 10^{-8} \text{ m}$$



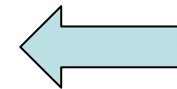
$$7.2 \times 10^{-8} \text{ m}$$

However, at an elevation of 50 km

$$p_{\text{atm}} = 0.0798 \text{ kPa, } T_{\text{atm}} = 270.7 \text{ K, and } \rho_{\text{atm}} = 1.03 \times 10^{-3} \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$$

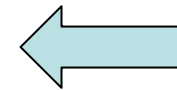
and so

$$\lambda_{50 \text{ km}} = 0.225 \frac{\tilde{m}}{\rho_{\text{atm}} d^2} = \frac{\lambda_0 \rho_0}{\rho_{\text{atm}}} = 6.4 \times 10^{-8} \frac{(1.23)}{(1.03 \times 10^{-3})} = 7.6 \times 10^{-5} \text{ m}$$



We see that $\lambda_{50 \text{ km}} \cong 10^3 \lambda_0$ and will continue to increase with altitude.

As a matter of fact, at 104 km we will find $\lambda_{104 \text{ km}} \cong 0.3 \text{ m}$ or 1 ft!



This gets into the region of *rarefied gas dynamics* - satellites in low Earth orbit.

ALTRI NUMERI ADIMENSIONALI

Numero di Reynolds

$$Re = \frac{\rho VL}{\mu} = VL/\nu$$

dove V è la velocità del fluido, μ il suo coefficiente di viscosità dinamica e L è una lunghezza caratteristica del problema.

Il numero di Reynolds rappresenta l'importanza relativa tra le forze d'inerzia e quelle viscosi.

Numero di Mach

$$M = \frac{V}{a_L}$$

(rapporto tra due velocità) dove a_L è la *velocità del suono laplaciana*.

Come si vedrà, *il quadrato del numero di Mach rappresenta l'importanza relativa tra l'energia cinetica per unità di massa (energia cinetica ordinata) e l'energia interna del fluido (energia cinetica disordinata), sempre per unità di massa.*

Come verrà mostrato in seguito, la teoria cinetica dei gas indica che per gas monoatomici:

$$\mu \cong 0.499 \rho \bar{c} \bar{\lambda}$$

$$Re = \frac{\rho V L}{\mu}$$

e poiché, come si vedrà, la velocità del suono laplaciana è data da:

$$a_L = \bar{c} \sqrt{\frac{\pi}{8} \gamma}$$

$$M = \frac{V}{a_L}$$

dove γ è il rapporto tra i due calori specifici c_p e c_v a pressione e volume costanti, il numero di Knudsen diventa:

$$Kn = \bar{\lambda}/L \quad \Leftrightarrow$$

$$Kn \cong 1.26 \sqrt{\gamma} \frac{M}{Re}$$

dove **sia il numero di Knudsen che quello di Reynolds sono basati sulla stessa lunghezza caratteristica L .**

Se il **numero di Reynolds è relativamente elevato**, nel numero di Knudsen si preferisce considerare, quale lunghezza caratteristica, lo **spessore dello strato limite δ** , mentre nel numero di Reynolds la quantità L rappresenta la **distanza dal bordo di attacco** da cui lo strato limite incomincia a svilupparsi. Nel caso di **strato limite laminare** si ha:

$$\frac{\delta}{L} \propto \frac{1}{\sqrt{Re}}$$

Allora, **per numeri di Reynolds relativamente elevati** (ma non troppo altrimenti lo strato limite non è più laminare), si ottiene:

$$Kn_{\delta} = Kn \frac{L}{\delta} = \frac{\bar{\lambda}}{\delta} \propto \frac{M}{\sqrt{Re}}$$

dove il numero di Knudsen Kn_{δ} è riferito a δ , mentre quello di Reynolds sempre a L .

Questo numero è molto importante nei **moti ipersonici**.

REGIMI DI MOTO

- Per $Kn_\delta < 10^{-2}$, il moto può essere considerato continuo, nel qual caso *la velocità del fluido in prossimità della parete risulta uguale a quella della parete stessa (ipotesi di continuità)*. Se la parete è ferma, anche il fluido è fermo.
- Per $10^{-2} < Kn_\delta < 10^{-1}$, si può continuare a considerare il moto continuo nel campo di moto, ma *la velocità del fluido alla parete può essere diversa da quella della parete (slip flow)*.
- Per $10^{-1} < Kn_\delta < 3$, il regime di moto è detto *di transizione*. Il regime di transizione risulta molto complesso da trattare.
- Per $Kn_\delta > 3$, si passa al regime di molecole libere. In quest'ultimo regime, *gli effetti degli urti tra le molecole e la superficie solida di un corpo sono predominanti rispetto a quelli dovuti agli urti tra le molecole stesse (modello newtoniano)*.

DISTRIBUZIONE MAXWELLIANA

In un gas in quiete, le singole molecole si muovono continuamente. La velocità di ciascuna singola molecola è chiamata velocità peculiare c_i .

La distribuzione, cosiddetta maxwelliana, delle velocità peculiari delle molecole stabilisce che la funzione di distribuzione del modulo di queste velocità è data da:

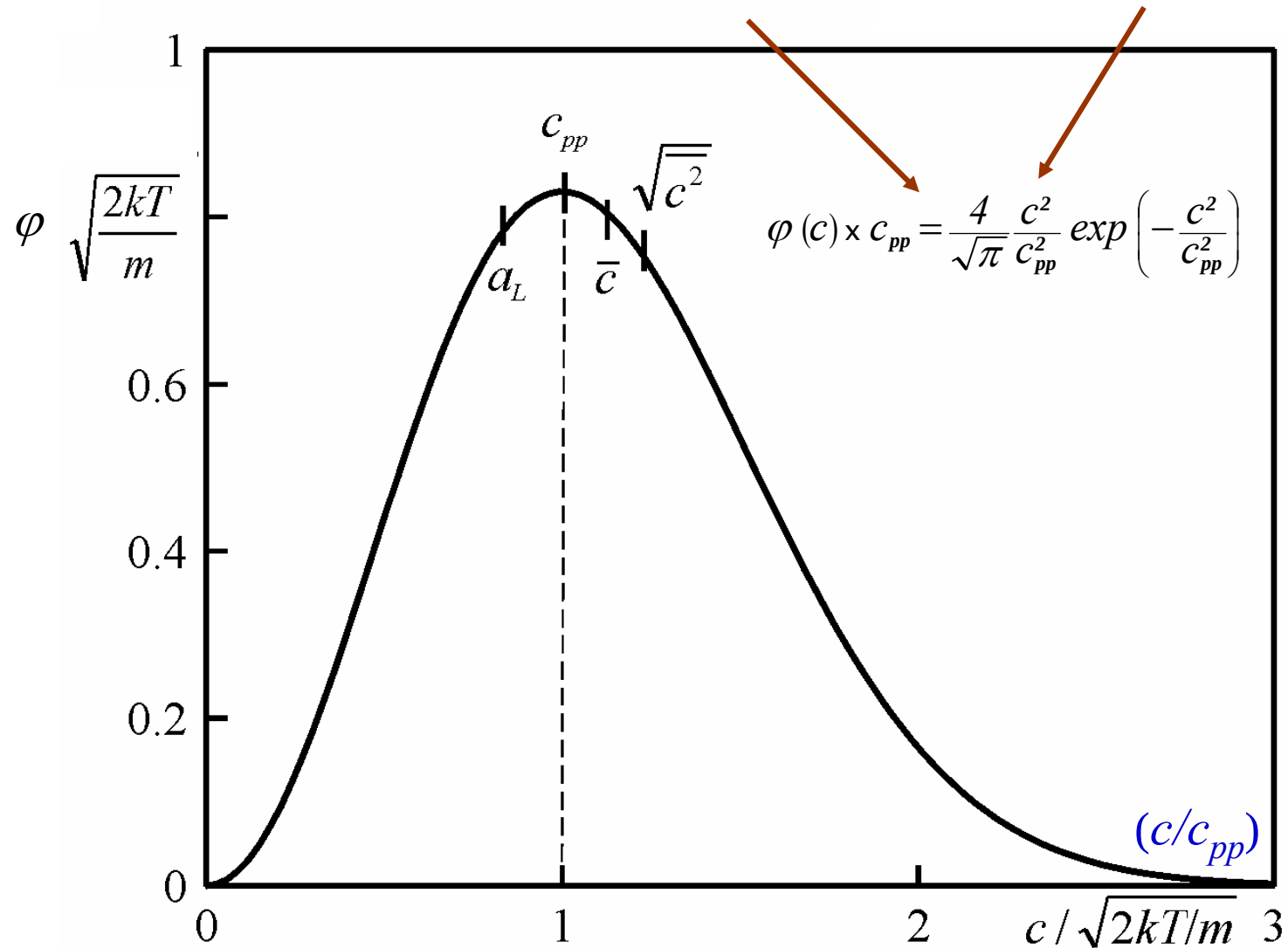
$$\varphi(c) = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{m}{2kT} \right)^{3/2} c^2 \exp\left(-\frac{m c^2}{2kT}\right) ; \quad c_{pp} = \sqrt{\frac{2kT}{m}}$$

dove: m è la massa di una molecola, k la costante di Boltzmann, T la temperatura assoluta alla quale si trova il gas e c il modulo del vettore velocità peculiare (microscopica) della molecola. Come si vedrà, la velocità c_{pp} è la velocità più probabile della molecola.

Per funzione di distribuzione si intende che, dato un intervallo infinitesimo di velocità tra c e $c + dc$, la probabilità di trovare una molecola che ha la sua velocità compresa in tale intervallo è data da: $\varphi(c) dc$.

DISTRIBUZIONE MAXWELLIANA

$$\varphi(c) = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{m}{2kT} \right)^{3/2} c^2 \exp\left(-\frac{m c^2}{2kT}\right) \quad ; \quad c_{pp} = \sqrt{\frac{2kT}{m}}$$



La velocità più probabile c_{pp} si ottiene derivando la $\varphi(c)$ rispetto a c , uguagliando la derivata a zero e risolvendo in c . L'espressione per c_{pp} è la seguente (di seguito, *in parentesi sono indicati i valori per l'aria in condizioni normali*, $T = 273.15K = 0^\circ C$, $p = 1ata = 1.013 \times 10^5 N/m^2$):

$$c_{pp} = \sqrt{\frac{2kT}{m}} \quad (396m/s)$$

La velocità media $\bar{c}$ di tutte le molecole si ottiene dall'integrale:

$$\bar{c} = \int_0^\infty \varphi(c) c dc$$

che risolto dà luogo a:

$$\bar{c} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{2kT}{m}} \cong 1.128 c_{pp} \quad (447m/s)$$

La velocità media $\bar{c}$ è più alta della velocità più probabile c_{pp} .

La **velocità quadratica media** $\sqrt{c^2}$, che risulta importante ai fini energetici, è definita come:

$$\sqrt{c^2} = \sqrt{\int_0^\infty \varphi(c) c^2 dc}$$

$$c_{pp} = \sqrt{\frac{2kT}{m}}$$

la cui soluzione conduce a:

$$\sqrt{c^2} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} \cong 1.225 c_{pp} \quad (485m/s)$$

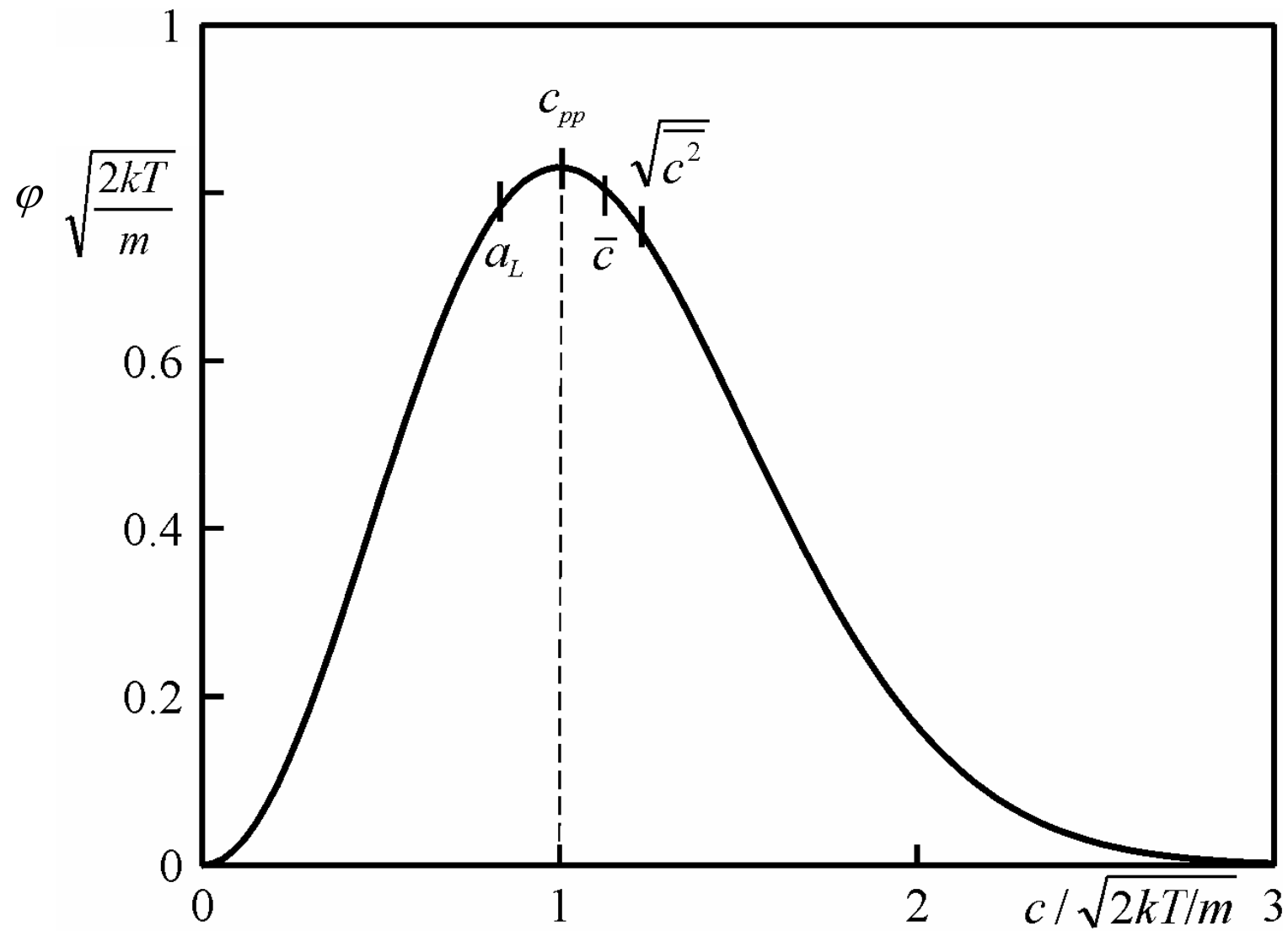
ancora più alta della c_{pp} .

Come si vedrà, la **velocità del suono laplaciana** a_L per un gas, almeno perfetto, risulta pari a:

$$a_L = \sqrt{\frac{\gamma kT}{m}} = \sqrt{\frac{\gamma}{2}} c_{pp} \cong 0.837 c_{pp} \quad \Leftarrow \gamma = 1.4 \quad (331m/s)$$

Poichè per un gas $1.0 \leq \gamma \leq 1.66$, la velocità del suono laplaciana ha ***il valore più basso*** tra tutte le velocità qui definite.

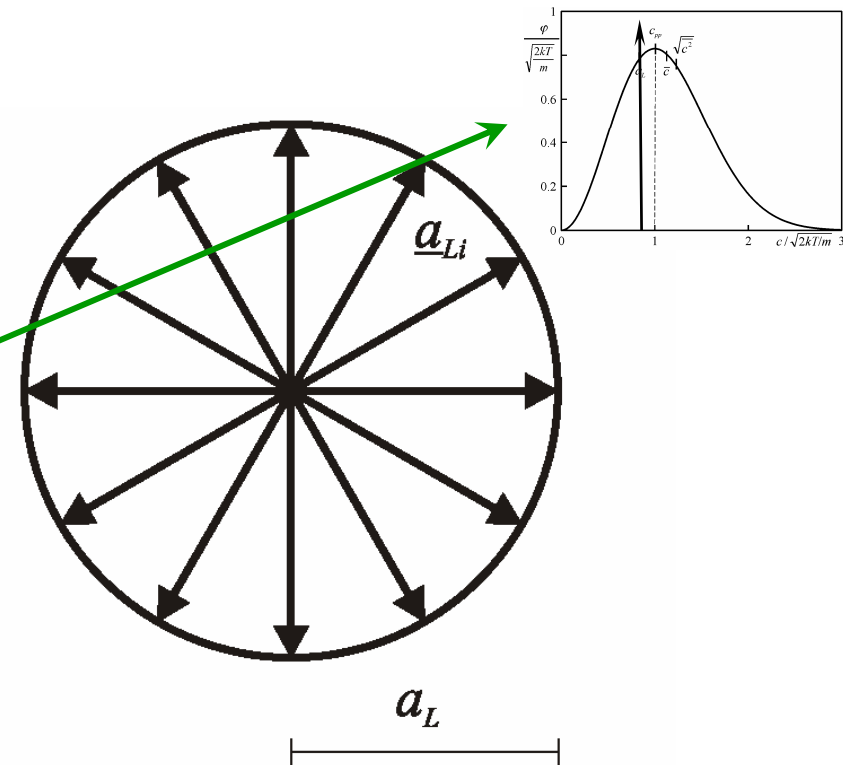
DISTRIBUZIONE MAXWELLIANA



APPROSSIMAZIONE SULLA DISTRIBUZIONE DELLE VELOCITA' PECULIARI

Come si vedrà, la **velocità del suono laplaciana** rappresenta la **velocità di propagazione dei piccoli disturbi di pressione** (del suono), ossia la velocità con la quale le molecole, mediante urti tra loro, trasportano piccoli aumenti, e/o piccole diminuzioni, di pressione. **Essa è molto importante nel moto compressibile di un gas e ricorre spesso.**

Pertanto, in prima approssimazione si può pensare, a questo fine, che **tutte le molecole posseggano una velocità con modulo pari ad a_L** , o meglio, che la funzione di distribuzione diventi una **funzione di Dirac** o **funzione delta** e che, quindi tutti gli estremi dei vettori velocità peculiari giacciono su una sfera di raggio a_L , così come è stato rappresentato nella figura a lato.



IL GAS IN MOTO ED IL NUMERO DI MACH

Si definisce **velocità di massa del gas $\underline{V}$, istantanea**, dell'intorno di un punto nel quale siano contenute N molecole, la **grandezza vettoriale** (media pesata delle velocità delle singole molecole):

$$\underline{V} = \sum_{i=1}^N m_i \underline{c}_i / \sum_{i=1}^N m_i = \sum_{i=1}^N m_i \underline{c}_i / \Delta \mathcal{M}$$

che, nell'ipotesi in cui tutte le molecole abbiano la stessa massa, diventa:

$$\underline{V} = \sum_{i=1}^N \underline{c}_i / N$$

E' facile verificare che la velocità di massa è definita come **la velocità con la quale si muove il centro di massa delle N molecole**, cioè il centro di massa della particella di fluido considerata. Infatti, la posizione vettoriale del centro di massa della particella, costituita dalle N molecole, è definita come:

$$\underline{r}_{cm} = \sum_{i=1}^N m_i \underline{r}_i / \sum_{i=1}^N m_i$$

che derivata rispetto al tempo dà proprio la $\underline{V}$.

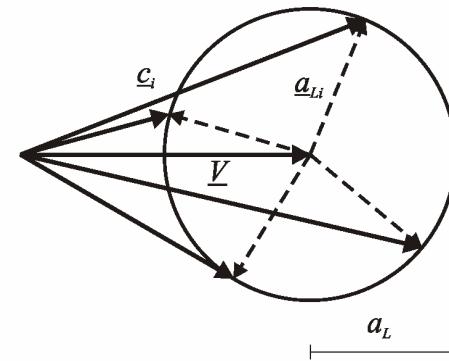
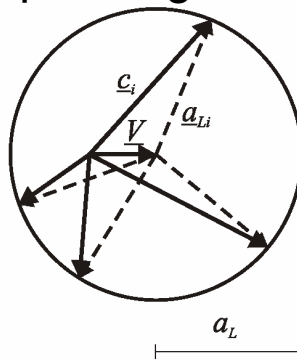
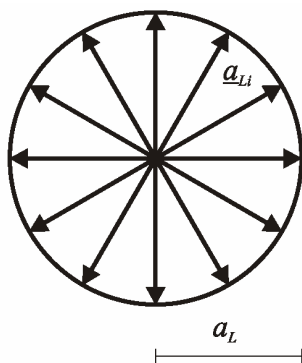
Ad un osservatore che si muova rispetto al sistema di riferimento con la velocità di massa, il gas contenuto in una particella apparirà, ovviamente, macroscopicamente fermo.

In questo sistema di riferimento, nell'ipotesi semplice fatta di distribuzione delle velocità peculiari alla Dirac, si può quindi concludere che *le molecole dell'intorno avranno, tutte lo stesso modulo del vettore velocità.*

Se a tutte le velocità si somma la velocità di massa, si ottengono i vettori velocità delle singole molecole.

Secondo questa visione, nel caso in cui $V < a_L$, esisteranno, quindi, alcune molecole che riusciranno a risalire la corrente (a tornare indietro rispetto al moto macroscopico del fluido).

Invece, nel caso $V > a_L$, ciò non potrà accadere. Si può quindi concludere che, in questo caso, il fluido a monte non risente dei piccoli disturbi di pressione che provengono da valle.



Velocità peculiari per $V < a_L$; Velocità peculiari per $V > a_L$

Come già accennato, il **numero di Mach** di un fluido, che si muove macroscopicamente con la velocità di massa $\underline{V}$ rispetto ad un sistema di riferimento, è definito, rispetto allo stesso sistema di riferimento, da:

$$M = \frac{V}{a_L}$$

Moti per i quali $M < 1$ vengono detti **subsonici**, mentre moti a $M > 1$ **supersonici**. Se il moto è caratterizzato dall'essere $M = 1$ esso viene denominato **sonico**. Il numero di Mach dipende molto anche da a_L .

M

Fluido	(m) [kg/kmole]	R [J/kgK]	γ	a_L [m/s]
<i>Idrogeno</i>	2.016	4124	1.405	1258
<i>Elio</i>	4.003	2077	1.667	972
<i>Vapore d'acqua (@ 100°C)</i>	18.015	461.5	1.33	478
<i>Azoto</i>	28.014	296.8	1.40	337
<i>Aria</i>	28.97	287.0	1.400	331
<i>Ossigeno</i>	31.998	259.8	1.40	315
<i>Anidride carbonica</i>	44.01	188.9	1.289	258
<i>Ottano</i>	114.2	72.9	1.044	144
<i>Freon 12</i>	120.9	68.8	1.138	146
<i>Freon 13 B1</i>	149	55.8	1.143	132
<i>Esafluoruro di uranio</i>	352	23.6	1.10	84

0.26

1

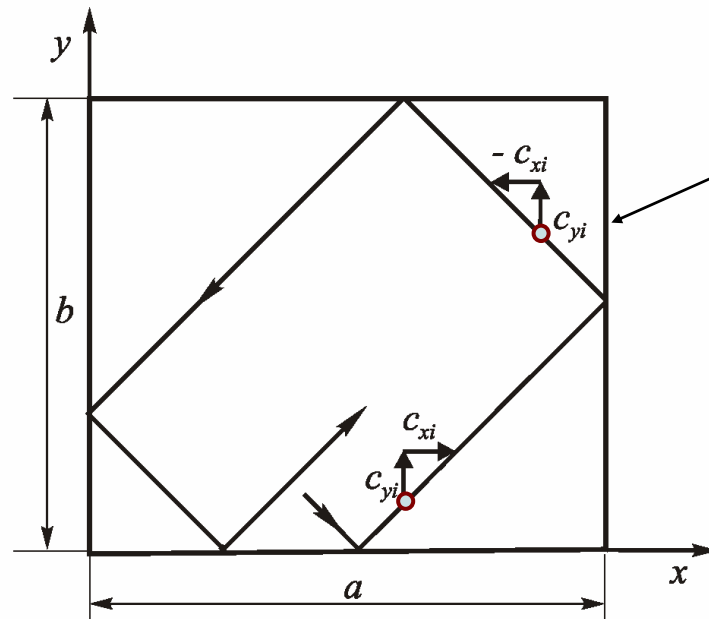
3.9

LA PRESSIONE E LA TEMPERATURA IN UN GAS

In una rappresentazione di tipo bidimensionale sul piano $x - y$, **il moto di una molecola**, in un parallelepipedo di lati a , b e c , si può raffigurare come mostrato in figura. Più in generale, nel caso tridimensionale, dovrà essere:

$$c_i^2 = c_{xi}^2 + c_{yi}^2 + c_{zi}^2.$$

La **forza esercitata da una parete su una molecola** di massa m_i è uguale alla variazione di quantità di moto per unità di tempo della molecola conseguente all'urto.



Per la parete verticale a destra nella figura, essa può essere ottenuta come rapporto tra la **variazione di quantità di moto dovuto all'urto**, che risulta essere pari a:

$$(-m_i c_{xi}) - m_i c_{xi} = -2m_i c_{xi}$$

e il **tempo intercorrente tra due urti successivi sulla stessa parete** che è pari a:

$$2a/c_{xi}$$

La **forza esercitata dalla parete su questa molecola** risulta pertanto:

$$\Delta F_i = -m_i c_{xi}^2 / a$$

Il **corrispondente contributo alla pressione** $\Delta p_i = -\Delta F_i / bc$ (per unità di superficie) esercitata da questa sola molecola sulla parete presa in esame risulta essere quindi **opposto alla** ΔF_i perciò ($\mathcal{V} = abc$):

$$\Delta p_i = \frac{\Delta F_i}{bc} = \frac{m_i c_{xi}^2}{a b c} = \frac{m_i c_{xi}^2}{\mathcal{V}}$$

Supponendo ora che il gas sia costituito da una miscela contenente un numero di molecole N, ciascuna di massa m_i ed avente modulo della velocità c_{xi} , **la pressione sulla parete delle N molecole è pari a:**

$$p = \sum_{i=1}^N \Delta p_i = \frac{1}{\mathcal{V}} \sum_{i=1}^N m_i c_{xi}^2$$

ovvero:

$$p \mathcal{V} = \sum_{i=1}^N m_i c_{xi}^2$$

La relazione precedente deve essere valida **qualunque sia la parete del serbatoio** considerata per cui, **scrivendola per tutte e tre le direzioni coordinate e facendo la media** tra le tre relazioni ottenute, si ha:

$$p = \frac{I}{3\mathcal{V}} \sum_{i=1}^N m_i (c_{xi}^2 + c_{yi}^2 + c_{zi}^2) = \frac{I}{3\mathcal{V}} \sum_{i=1}^N m_i c_i^2$$

Introducendo la **velocità quadratica media** delle molecole della miscela, definita in questo caso mediante una **sommatoria** anziché attraverso un **integrale** (come già fatto nella distribuzione maxwelliana):

$$\overline{c^2} = \frac{\sum_{i=1}^N m_i c_i^2}{\sum_{i=1}^N m_i} = \frac{\sum_{i=1}^N m_i c_i^2}{\mathcal{M}}$$

(dove $\mathcal{M}$ è la massa totale della miscela), si ottiene:

$$p \mathcal{V} = \frac{I}{3} \mathcal{M} \overline{c^2}$$

Ricordando **l'equazione di stato per una miscela di gas perfetti**:

$$p \mathcal{V} = \mathcal{M} \bar{R} T$$

(dove $\bar{R}$ è la **costante della miscela**) si ottiene la seguente espressione per la velocità quadratica media elevata al quadrato:

$$p \mathcal{V} = \frac{1}{3} \mathcal{M} \bar{c}^2 \longrightarrow \bar{c}^2 = 3 \frac{p \mathcal{V}}{\mathcal{M}} = 3 \bar{R} T$$

Poiché **l'energia cinetica associata alla traslazione** delle molecole E_{tr} è:

$$E_{tr} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N m_i c_i^2 = \frac{1}{2} \mathcal{M} \bar{c}^2$$

si ottiene:

$$p \mathcal{V} = \frac{2}{3} E_{tr}$$

Per la massa $\mathcal{M}$, l'energia totale di traslazione delle molecole risulta pari a:

$$E_{tr} = \frac{3}{2} \mathcal{M} \bar{R} T$$

Nell'ipotesi in cui ***le molecole possano assorbire energia unicamente nel modo traslazionale*** (ipotesi valida, ***a temperatura e pressione ambiente***, per i soli ***gas monoatomici***), la E_{tr} rappresenta nient'altro che **l'energia interna termodinamica del gas U**.

Ricordando la ***I legge della termodinamica***, si ricava inoltre che il **calore specifico a volume costante** per un gas monoatomico vale:

$$E_{tr} = \frac{3}{2} \mathcal{M} \bar{R} T \quad \Rightarrow \quad c_v = \frac{1}{\mathcal{M}} \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_v = \frac{3}{2} \bar{R}$$

e, poiché per una miscela di gas perfetti è $c_p - c_v = \bar{R}$, si ricava anche il:

$$\textbf{calore specifico a pressione costante} \quad \Rightarrow \quad c_p = \frac{1}{\mathcal{M}} \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_p = \frac{5}{2} \bar{R}$$

Le ultime due relazioni mostrano che il rapporto tra i calori specifici γ a pressione e a volume costanti, **nel caso di gas monoatomici** (è stata considerata la sola energia cinetica traslazionale) è pari a:

$$\gamma = \frac{c_p}{c_v} = \frac{5}{3} \cong 1.67$$

Considerando una miscela di gas costituita da n specie che occupano ciascuna tutto il volume $\mathcal{V}$ a disposizione e ricordando la **legge di Dalton sulle pressioni parziali per una miscela di gas perfetti**, si può scrivere:

$$p_j \mathcal{V} = \frac{2}{3} E_{jtr} \quad ; \quad j = 1 \dots n$$

e, poiché deve essere valida anche l'equazione di stato, nell'ipotesi che tutte le specie della miscela abbiano la stessa temperatura T , si ha:

$$p_j \mathcal{V} = \mathcal{M}_j R_j T$$

Quindi:

$$E_{jtr} = \frac{3}{2} \mathcal{M}_j R_j T = \frac{3}{2} \mathcal{M}_j \frac{R_o}{(m_j)} T = \frac{3}{2} \mathcal{N}_j R_o T$$

dove $\mathcal{N}_j$ è il numero di moli di ciascuna specie.

Ovvero, introducendo la **costante di Boltzmann** k , per la singola molecola si ottiene:

$$\tilde{e}_{jtr} = \frac{3}{2} k T$$

$$\tilde{e}_{jtr} = \frac{3}{2} k T$$

La relazione precedente mostra che il suo secondo membro è *indipendente dal pedice j* per cui è possibile concludere che, *quando diverse specie di gas sono tra loro mescolate alla stessa temperatura e se ciascuna di esse occupa tutto il volume a disposizione (ipotesi di Dalton), l'energia cinetica media delle loro molecole è la stessa.*

Ne consegue che, ad esempio, la velocità quadratica media (e quindi la velocità) delle specie più leggera sarà maggiore di quella delle specie più pesanti e, in particolare, sarà comunque:

$$\boxed{\frac{\overline{c_j^2}}{\overline{c_\ell^2}} = \frac{m_\ell}{m_j}} \propto (a_j/a_\ell)^2$$

Ad esempio, in una miscela di idrogeno ($m = 2$) e ossigeno ($m = 32$), la velocità quadratica media delle molecole di idrogeno sarà ben **4 volte** quella delle molecole di ossigeno, come è già stato visto in tabella per la velocità del suono.

Fluido	(m) [kg/kmole]	R [J/kgK]	γ	a_L [m/s]
<i>Idrogeno</i>	2.016	4124	1.405	1258
<i>Elio</i>	4.003	2077	1.667	972
<i>Vapore d'acqua (@ 100°C)</i>	18.015	461.5	1.33	478
<i>Azoto</i>	28.014	296.8	1.40	337
<i>Aria</i>	28.97	287.0	1.400	331
<i>Ossigeno</i>	31.998	259.8	1.40	315
<i>Anidride carbonica</i>	44.01	188.9	1.289	258
<i>Ottano</i>	114.2	72.9	1.044	144
<i>Freon 12</i>	120.9	68.8	1.138	146
<i>Freon 13 B1</i>	149	55.8	1.143	132
<i>Esafluoruro di uranio</i>	352	23.6	1.10	84

FENOMENI DI TRASPORTO

Consideriamo ora *distribuzioni di tipo non uniforme* che corrispondono a situazioni di assenza di equilibrio termodinamico del sistema. In queste situazioni, *il moto peculiare delle molecole* dà luogo a particolari fenomeni addizionali ai quali si dà il nome di flussi diffusivi.

A tali flussi diffusivi (*esclusa la pressione*, già esaminata che rappresenta il flusso diffusivo reversibile della quantità di moto) si dà anche il nome di fenomeni di trasporto, sottintendendo l'aggettivo diffusivo in quanto esiste anche un *trasporto convettivo*.

Questi fenomeni di trasporto danno luogo, come conseguenza del moto peculiare (a livello microscopico) delle molecole, all'instaurarsi (a livello macroscopico) di uno *scambio di grandezze estensive* tra zone adiacenti di fluido. Essi sono anche responsabili della produzione di entropia (flussi irreversibili).

Al contrario, la pressione non dà luogo ad una produzione di entropia ed è quindi, come già detto, un flusso reversibile.

Di particolare rilevanza in questo contesto, sono gli scambi di specie di massa, di quantità di moto e di energia.

I flussi diffusivi sono quindi una **conseguenza della non uniforme distribuzione a livello macroscopico delle grandezze estensive** (sarebbe meglio dire specifiche) che vengono scambiate a causa del moto peculiare (**microscopico**) delle molecole.

Poiché la trattazione di seguito sviluppata è di tipo introduttivo ed elementare, **si ipotizza che la disuniformità abbia luogo solo lungo la direzione y** e non si terrà conto della natura tensoriale del flusso.

In tal caso, i modelli **macroscopici** più semplici per il trasporto delle grandezze estensive di interesse, **specie di massa** A , **quantità di moto** ed **energia interna**, possono essere rispettivamente modellati con le classiche **leggi di tipo scalare**:

$$J_A = -D_A \frac{dc_A}{dy} \quad (\text{Legge di Fick})$$

$$\tau = \mu \frac{du}{dy} \quad (\text{Legge di Newton})$$

$$\dot{q} = -\lambda \frac{dT}{dy} \quad (\text{Legge di Fourier})$$

$$J_A = -D_A \frac{dc_A}{dy} \quad (\text{Legge di Fick})$$

$$\tau = \mu \frac{du}{dy} \quad (\text{Legge di Newton})$$

$$\dot{q} = -\lambda \frac{dT}{dy} \quad (\text{Legge di Fourier})$$

Nelle relazioni precedenti, **il primo membro rappresenta il flusso (diffusivo) della grandezza estensiva considerata**, cioè la quantità di grandezza estensiva che fluisce **per unità di superficie e di tempo** in forma diffusiva. I coefficienti D_A , μ e λ sono chiamati **coefficienti di trasporto** e, in particolare, **di diffusività di massa**, **di viscosità dinamica** e **di conducibilità termica**, rispettivamente.

Questi coefficienti, come si vedrà, sono **funzione unicamente dello stato termodinamico del sistema**.

$$J_A = -D_A \frac{dc_A}{dy} \quad (\text{Legge di Fick})$$

$$\tau = \mu \frac{du}{dy} \quad (\text{Legge di Newton})$$

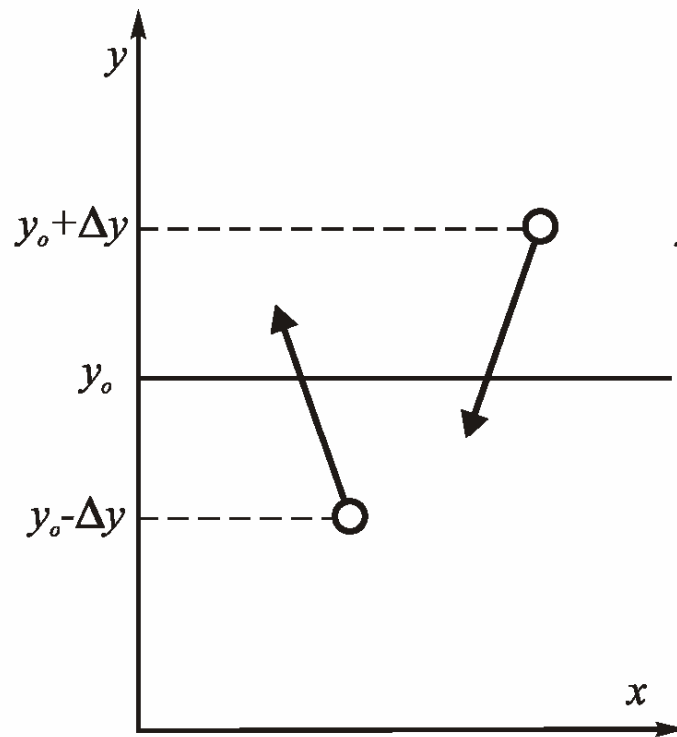
$$\dot{q} = -\lambda \frac{dT}{dy} \quad (\text{Legge di Fourier})$$

I flussi sono proporzionali alla variazione in direzione y della grandezza specifica considerata. Infatti, la c_A rappresenta la **massa della specie A** per unità di massa totale, la u è la **quantità di moto specifica** (per unità di massa) in direzione x e la T , a meno del calore specifico, rappresenta **l'energia interna specifica** (anch'essa per unità di massa).

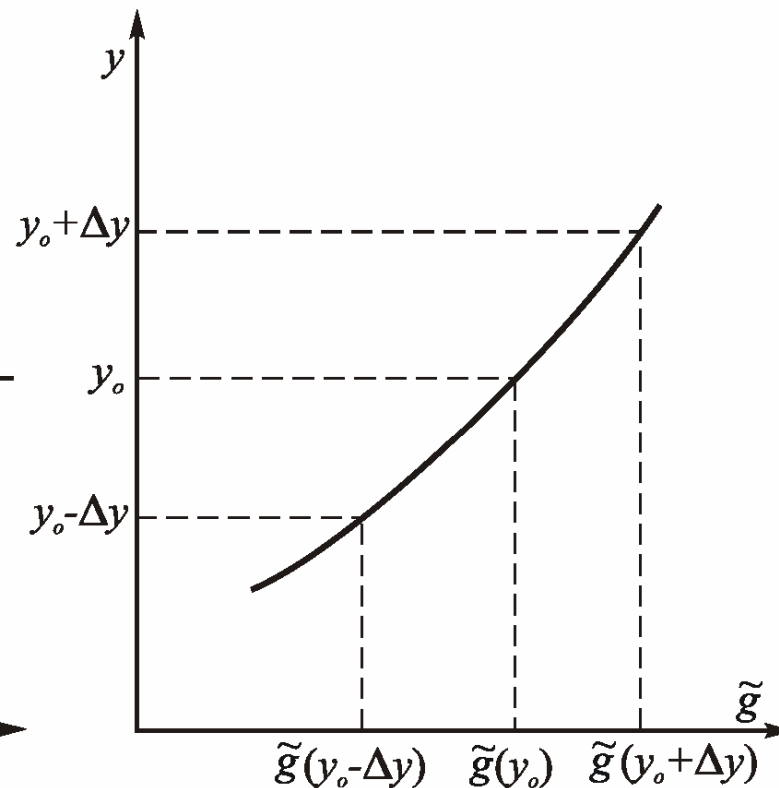
Con una semplice trattazione, si vogliono ora determinare i coefficienti di trasporto mediante la teoria cinetica dei gas, nel caso in cui il gas stesso sia ad un sol componente (composto, cioè, da molecole eguali tra loro).

Si consideri, ad es., il piano $x - y$ indicato in figura *a*) in cui è definita una delle grandezze specifiche (**per molecola**) considerate, che sarà indicata con la lettera $\tilde{g}$. Ad esempio, la $\tilde{g}$ potrà rappresentare l'energia interna di una molecola.

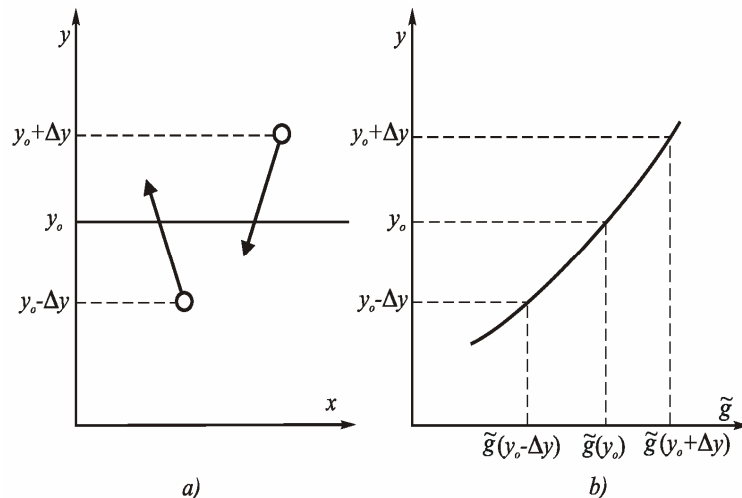
Per quanto detto in precedenza questa quantità **è solo funzione della coordinata y** , è cioè $\tilde{g} = \tilde{g}(y)$ così come indicato in figura *b*).



a)



b)



grandezza $\tilde{g}$, trasportata nella direzione delle
 cie e di tempo (**flusso**), risulta verosimilmente

$$J_{\tilde{g}} = \varphi_{\tilde{g}} n \bar{c} [\tilde{g}(y_0 - \alpha_{\tilde{g}} \bar{\lambda}) - \tilde{g}(y_0 + \alpha_{\tilde{g}} \bar{\lambda})]$$

- $\varphi_{\tilde{g}}$ è una costante di proporzionalità (in generale funzione della grandezza trasportata);
- n è il **numero di molecole per unità di volume**;
- $\bar{c}$ è la **velocità media delle molecole**;
- $\Delta y = \alpha_{\tilde{g}} \bar{\lambda}$ rappresenta la **distanza media dal piano del punto in cui le molecole hanno subito l'ultimo urto prima di attraversare il piano stesso**, essendo $\alpha_{\tilde{g}}$ una costante di proporzionalità di ordine di grandezza unitario (in generale funzione della grandezza trasportata) e $\bar{\lambda}$ il cammino libero medio molecolare.

Infatti, il flusso risulta proporzionale al numero di molecole per unità di volume, alla loro velocità media e alla variazione di $\tilde{g}$ tra $y - \Delta y$ e $y + \Delta y$.

$$J_{\tilde{g}} = \varphi_{\tilde{g}} n \bar{c} [\tilde{g}(y_o - \alpha_{\tilde{g}} \bar{\lambda}) - \tilde{g}(y_o + \alpha_{\tilde{g}} \bar{\lambda})]$$

Espandendo la quantità tra parentesi in serie di Taylor e arrestandola al primo termine in $\alpha_{\tilde{g}} \bar{\lambda}$, si ottiene:

$$J_{\tilde{g}} = \varphi_{\tilde{g}} n \bar{c} \frac{d\tilde{g}}{dy} (-2\alpha_{\tilde{g}} \bar{\lambda}) = -\beta_{\tilde{g}} n \bar{c} \bar{\lambda} \frac{d\tilde{g}}{dy}$$

in cui appare la nuova costante $\beta_{\tilde{g}}$, che assorbe le altre due:

$$\beta_{\tilde{g}} = 2\varphi_{\tilde{g}}\alpha_{\tilde{g}}$$

La precedente equazione rappresenta **l'equazione generale del trasporto diffusivo della grandezza** $\tilde{g}$ che è possibile particolareggiare per le tre grandezze estensive che si considerano: la specie di massa, la quantità di moto e l'energia.

SPECIE DI MASSA A

Si consideri il caso più semplice di **due specie di massa** con molecole abbastanza simili tra loro sia per forma che per massa molecolare (ad esempio azoto e monossido di carbonio). La grandezza che deve essere trasportata in questo caso è la **specie di massa A** (nella miscela costituita da $A + B$) la cui grandezza specifica per molecola risulta $\tilde{g} = n_A/n$, in cui n_A è il **numero di molecole della specie A per unità di volume**.

Per l'ipotizzata somiglianza delle masse molecolari delle due specie, si ha anche $n_A/n \approx c_A$ per cui si ottiene:

$$J_{\tilde{g}} = \varphi_{\tilde{g}} n \bar{c} \frac{d\tilde{g}}{dy} (-2\alpha_{\tilde{g}} \bar{\lambda}) = -\beta_{\tilde{g}} n \bar{c} \bar{\lambda} \frac{d\tilde{g}}{dy} \quad \Rightarrow \quad J_A = -\beta_m \bar{c} \bar{\lambda} \frac{dn_A}{dy} = -\beta_m n \bar{c} \bar{\lambda} \frac{dc_A}{dy}$$

che confrontata con la **legge di Fick**:

$$J_A = -D_A \frac{dc_A}{dy}$$

dà luogo alla seguente espressione per il **coefficiente di diffusività di massa**:

$$D_A = \beta_m n \bar{c} \bar{\lambda}$$

QUANTITÀ DI MOTO

La grandezza da trasportare è la quantità di moto per molecola nella direzione x , e cioè risulta: $\tilde{g} = m u(y)$, dove m è ancora la massa della molecola ed u rappresenta qui l'unica componente della velocità secondo la direzione x . Si ottiene quindi:

$$J_{\tilde{g}} = \varphi_{\tilde{g}} n \bar{c} \frac{d\tilde{g}}{dy} (-2\alpha_{\tilde{g}} \bar{\lambda}) = -\beta_{\tilde{g}} n \bar{c} \bar{\lambda} \frac{d\tilde{g}}{dy} \quad \Rightarrow \quad J_{qm} = -\beta_{qm} n \bar{c} \bar{\lambda} m \frac{du}{dy} = -\tau$$

Si noti che flusso e sforzo tangenziale hanno segni opposti. Confrontando la relazione precedente con la legge di Newton, si ottiene per la viscosità:

$$\mu = \beta_{qm} n m \bar{c} \bar{\lambda} = \beta_{qm} \rho \bar{c} \bar{\lambda}$$

relazione già anticipata in precedenza, quando è stato trattato il numero di Knudsen.

Ricordando la relazione $\bar{\lambda} = \frac{l}{\sqrt{2}\pi d^2 n}$ si ottiene: $\mu \propto \bar{c} \frac{m}{d^2} \propto \sqrt{T}$

e cioè la viscosità risulta funzione della radice della temperatura.

ENERGIA INTERNA (ENERGIA CINETICA DISORDINATA)

La grandezza specifica (per molecola) da trasportare vale $\tilde{g} = m c_v T$ in cui c_v è il calore specifico a volume costante. Si ottiene quindi:

$$J_{\tilde{g}} = \varphi_{\tilde{g}} n \bar{c} \frac{d\tilde{g}}{dy} (-2\alpha_{\tilde{g}} \bar{\lambda}) = -\beta_{\tilde{g}} n \bar{c} \bar{\lambda} \frac{d\tilde{g}}{dy} \quad \Rightarrow \quad J_q = \dot{q} = -\beta_q n m c_v \bar{c} \bar{\lambda} \frac{dT}{dy}$$

ed il raffronto con la **legge di Fourier** dà luogo alla seguente espressione per il coefficiente di conducibilità termica:

$$\lambda = \beta_q n m c_v \bar{c} \bar{\lambda} = \beta_q \rho c_v \bar{c} \bar{\lambda}$$

Occorre osservare che la determinazione mediante la teoria cinetica dei gas delle diverse costanti β_m , β_{qm} e β_q è molto complessa e i loro valori dipendono, in generale, dalle ipotesi, più o meno accurate, che sono state fatte in partenza.

ENERGIA CINETICA ORDINATA

La grandezza specifica da trasportare è l'energia cinetica ordinata per molecola, cioè la quantità $mu^2/2$, dove la u è sempre l'unica componente della velocità nella direzione x . Si ottiene quindi:

$$J_{\tilde{g}} = \varphi_{\tilde{g}} n \bar{c} \frac{d\tilde{g}}{dy} (-2\alpha_{\tilde{g}} \bar{\lambda}) = -\beta_{\tilde{g}} n \bar{c} \bar{\lambda} \frac{d\tilde{g}}{dy} \quad \Rightarrow \quad J_l = -\beta_l n \bar{c} \bar{\lambda} m u \frac{du}{dy}$$

Nell'ipotesi verosimile in cui $\beta_l = \beta_{qm}$, trattandosi di grandezze trasportate della stessa natura, dal confronto tra la relazione precedente e quella corrispondente scritta per l'energia interna, si ricava la relazione:

$$J_{qm} = -\beta_{qm} n \bar{c} \bar{\lambda} m \frac{du}{dy} = -\tau \quad \Rightarrow \quad J_l = -\tau u$$

Se l'energia del fluido può essere scambiata nei due soli modi calore e lavoro, come nei casi che qui interessano, il flusso diffusivo di energia totale risulta pari a:

$$J_{E_t} = \dot{q} - \tau u$$