

Solidi liquidi e gas (Batchelor cap. I)

I corpi si dicono deformabili, se in grado di reagire ad una forza applicata deformandosi. Nei solidi è la misura della deformazione ad essere legata alla forza applicata.

Diciasi elastici quei solidi per i quali il loro legame è una proporzionalità. Nei liquidi e nei gas è la velocità di deformazione ad essere legata alla forza. Vi sono poi numerose classi di materiali aventi comportamento intermedio:

es. sostanze tisotropiche che se lasciate non sollecitate per tempo sufficiente si comportano, a una prima sollecitazione

come solidi elastici, pur poi comportarsi come dei liquidi dopo essere sottoposte per un tempo sufficiente ad adeguata sollecitazione deformante. Caso tipico sono le pezzi costituiti da elementi lamellari (di dimensioni nanometriche e, comunque sub-nanometriche) che si impacchettano spontaneamente, sotto l'azione di forze di Van der Waals, quando il materiale non è sollecitato. In presenza di adeguata e pericolante

deformazione le lamelle si "spacchettano", la struttura (coesione) tra le lamelle si scompagno, l'attrazione media tra le lamelle si indebolisce di molto e il materiale diviene inaffidabilmente edibile alla sollecitazione (liquido).



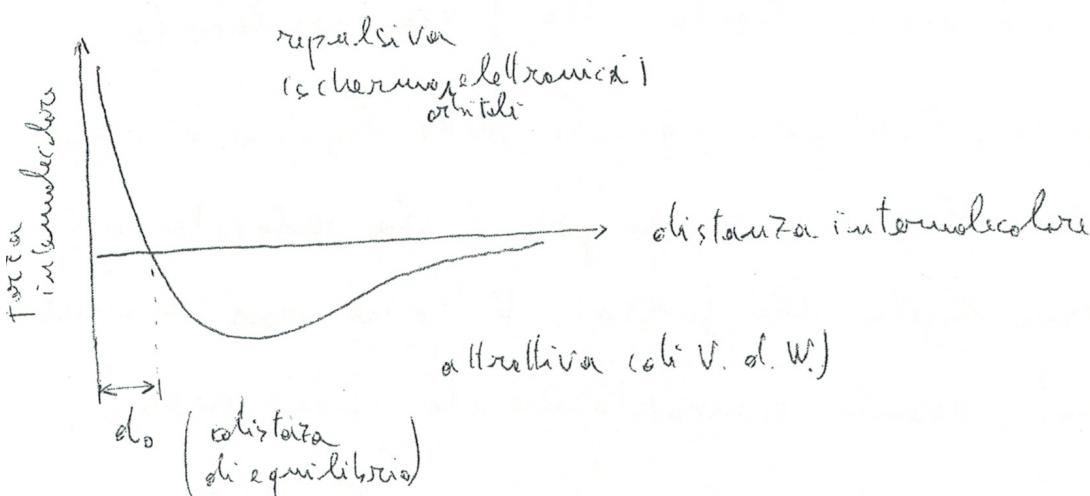
comportamento
solido



liquido

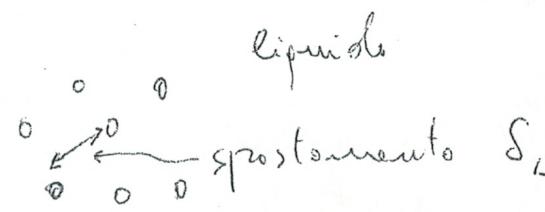
(maggiore distanza media
tra le lamelle)

7
Sono questi i cosiddetti materiali reologici e ve ne sono
tanti svariati tipi: tra polimeri, gels, materiali
biologici.



Per i gas la distanza media $\bar{d} \approx 10 d_0 \rightarrow$ debole attrazione (per il loro trascurabile spessore rispetto all'inertie cinetica, kT , delle molecole) \rightarrow possono comprimersi. Per solidi e liquidi $\bar{d} \approx d_0 \rightarrow$ non possono comprimersi. Per i solidi lo spostamento medio delle molecole $\ll d_0 \rightarrow$ oscillazione delle molecole intorno a posizioni ordinate. Per i liquidi lo spostamento medio delle molecole è una sostanza $\delta \approx d_0$. Trasformazioni delle molecole. Anendo una sostanza di molto polo (≈ 1.1), ma ciò basta a fare unire le molecole (cioè che "sblocca" la struttura rendendola fluida).

Nei liquidi, a differenza dei gas, la forza attrattiva è ancora sufficientemente forte da prevalere sull'inertia cinetica.



1. Il poliuniverso continuo

Materia costituita da "particelle"; nel senso che gas e liquidi risultano molecole; nel senso di solidi e liquidi chimici atomi e più specificamente molecole. In ogni senso fra le particelle esistono spazi vuoti (ma materia) molto grandi generalmente rispetto alle dimensioni delle "particelle" → massa non distribuita uniformemente nella realtà microscopica. Nella realtà microscopica le grandezze misurabili che interessano ammettono misura: ~~sono~~ la lunghezza caratteristica molto grande rispetto alle dimensioni particolari e distante interparticolari. Sarebbe ovvio che entro le particelle sono in distinguibili e la materia appare come continua e come tale viene modellata. Esempi tipici di tali grandezze sono la velocità, la pressione, la temperatura, la densità, la concentrazione di un soluto, etc. Nella scienza applicata e nella tecnica sono queste le grandezze di interesse: es. in un liquido Newtoniano la conoscenza della viscosità collinare indirettamente da misurazioni di forza e velocità è comunque sufficiente ad impostare la caratterizzazione di un moto ^{del} fluido, a prescindere che abbia la microscopia delle caratteristiche delle sue particelle.

come per esempio negli
el vollo, però la conoscenza di alcuni di tali
Migli, può consentire l'elaborazione di un schema
modello che permette un adeguata descrizione del
comportamento microscopico del fluido, che altrimenti
non sarebbe possibile. Si pensi all'estensione di
un polimero fuso, che a livello microscopico è costituito
da un "entanglement" di macromolecole.

Allo stesso tempo si può presumere che allogli
microscopici i grandi le dimensioni caratteristiche del
problema (es. dimensioni di un corpo immerso nel fluido)
è compatibile con le dimensioni inter-molecolari;
esempio: moto di un missile negli strati più alti
dell'atmosfera (dimensione dei gas rarefatti). Altro esempio:
moto di un gas in micropori (diffusione ola liquido).
Altro esempio, la viscosità elettetrica. nello studio si
può (appena subito in seguito) della modellazione
di flusso di quantità di moto (in un gas isolato /
a attrito) partendo da un'altra microscopia per giungere
a una legge (meccanica) spesso differente.
può essere un altro esempio microscopico
nella misura anche il valore del permutabili interfacce
(viscosità).

CINEMATICA DEI FLUIDI

1

1. Analise o(s) m(s) locais

$$\sum_i (P_0 + x_i) = \sum_i (x_i) \quad P_0 \equiv 0 \quad (\text{origine della Terra di rifer.})$$

$$v_j(x_i) = v_{j,0} + \left(\frac{\partial v_j}{\partial x_i}\right)_0 x_i + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 v_j}{\partial x_i \partial x_k}\right)_0 x_i x_k + O(|x|^3) \quad [1]$$

Approssimando il campo chi vela eletta al 1° ordine si ha:

$$v_T(z_i) \approx v_{T,0} + \left(\frac{\partial v_T}{\partial z_i} \right)_0 z_i \quad \text{nota: } \frac{\partial v_T}{\partial z_i} = \text{grad } v_T \text{, che}$$

vertante, è un tensori che oppone : tensore velocità di deformazione

$$\text{Si puis scrivere : } \frac{\partial v_T}{\partial x_i} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial v_T}{\partial x_i} + \frac{\partial v_i}{\partial x_j} \right) + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial v_T}{\partial x_i} - \frac{\partial v_i}{\partial x_j} \right)$$

11

11
I 80

- antisismismo
con elementi etnico
ma li mille e tanto diversi

sua volta $e_{ij} \stackrel{\text{def}}{=} e_{ij} - \frac{1}{3} e_{kk} \delta_{ij}$, $e_{kk} = \frac{2\sigma_k}{\pi r_k} = \text{oliv} \bar{v} =$
 traccia di e_{ij} + oliv grad \bar{v} , e_{ij} ha quinchi, traccia nulla.
 Zinckli.

$$w_j(x_i) = v_{j,c} + (\ell_{ij} + \frac{1}{3} \operatorname{div} \Sigma \delta_{ij} + \varphi_{ij}) x_i \quad [2]$$

γ_{T_0} è il moto traslatorio rigido in O , la rimanente parte delle (2)

descrive il moto relativo a $\mathcal{R}(0)$ che trasla rigiudamen^②
 te con \underline{v}_0 . Tale moto relativo consta di tre contributi;
 si può dimostrare che $\dot{\varphi}_{ij} \mathcal{R}_i$ è un moto rotatorio rigido
 (locale) con asse passante per O , infatti $\dot{\varphi}_{ij} \mathcal{R}_i = 0$ per $\mathcal{R}_j = 0$.
 Si dimostra anche che la velocità di rotazione
 istantanea è il vettore $\underline{\omega}' = \underline{\omega}_i = \dot{\varphi}_{i+2, i+1}$ ($i=1, 2, 3$)
 ad esempio è $\underline{\omega}_3' = \dot{\varphi}_{1, 2}$ (che individua anche, con O , l'asse di rotazi^z
 zionali) il contributo rotatorio al campo di velocità
 (locale) può scriversi sinteticamente:

$$\underline{\omega}^{\text{rot}} = \underline{\omega}' \wedge \underline{\mathcal{R}}$$

Inoltre, chiamato "vorticità" il vettore $\underline{\omega} = \text{rot } \underline{v}$

si vede immediatamente che $\underline{\omega}' = \frac{1}{2} \underline{\omega}$

— si può dimostrare che $\frac{1}{3} \text{div } \underline{\omega} \sum_i \mathcal{S}_{ij} \mathcal{R}_i$

è un campo (locale) di velocità corrispondenti
 ad una espansione (se $\text{div } \underline{\omega} > 0$) o ad un
 contrazione (se $\text{div } \underline{\omega} < 0$) isolato

- pura intorno a O , cioè senza rotazioni o deformazioni e traslazioni di una sfera di fluido nel
 l'intorno dell'origine O . Che il fluido si gonfia o si sgonfia
 lo elemento senza traslare, ruotare o cambiare di forma
 - Si può dimostrare che $\epsilon_{ij} \pi_i$ è un campo locale
 di velocità corrispondente a una deformazione pura
 (cioè un elemento di fluido intorno a O si deforma,
 senza traslare, ruotare o cambiare di volume (gonfiarsi o
 sgonfiarsi)).
 - Nota: di \mathbf{v} e $\mathbf{rot} \mathbf{v}$ esprimono, indipendentemente
 dal sistema di riferimento, altre entità fisiche del
 moto: rispettivamente il tasso di espansione isotropa e
 la velocità angolare $\mathbf{\Omega}$ locali del fluido.

2. Derivazione euleriana e lagrangiana

considerato un fluido in moto e detta "m" una grandezza
 (scalar o vettoriale) associabile puntualmente a fluido
 (es. la densità o la temperatura, o la velocità o la
 velocità angolare, etc.), detta "m" sarà, in generale,
 funzione del tempo oltre che del posto: $m = m(t, P)$.

(4)

Si chiama "material" la derivata parziale classica di m rispetto al tempo ($\frac{\partial m}{\partial t}$)_{P₀} nel punto fisso P₀. Tel volto è conveniente calcolare la variazione temporale di un associata ad un elemento materiale, V, di fluido che si muove e non già ad fluido che istante per istante si trova nel punto P₀. Conseguentemente si individua un elemento materiale che, all'istante t, si trova in P₀ e si calcola la variazione di un di quell' elemento materiale durante l'intervallo dt (si noti che tale elemento avrà percorso lo spazio orientato $d\varepsilon = \underline{v} dt$ durante dt).

(si ipotizza che l'elemento è così piccolo da rimanere tale anche dopo le deformazioni e estensioni che subisce durante il moto)

Desta si chiama derivata lagrangiana e si indica

Come $\frac{Dm}{Dt}$. Per sua definizione è:

$$\frac{Dm(t, P(t))}{Dt} = \frac{\partial m}{\partial t} + \frac{\partial m}{\partial P} \cdot \frac{dP}{dt} = \frac{\partial m}{\partial t} + \underline{v} \cdot \text{grad } m$$

"grad m" "v"

$\frac{Dm}{Dt}$ chiamasi anche derivata totale.

$\frac{Dm}{Dt}$

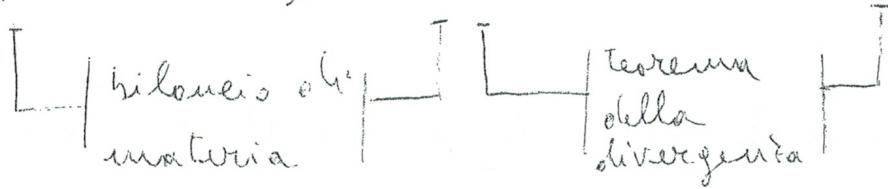
3. Equazione di continuità di un fluido puro (o omogeneo) in moto

Della anche equazione di conservazione della massa totale. Considerato un dominio V, fisso nello spazio, i quali sono racchiusi dalla superficie (chiusa) S

(5)

fissa nello spazio, si ha:

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_V g(\underline{v}) dV = \int_V \frac{\partial g}{\partial t} dV = - \int_S g \underline{v} \cdot \underline{n} ds = - \int_V \operatorname{div}(g \underline{v}) dV$$



cioè, essendo $\nabla \cdot \underline{v}$,

$$\boxed{\frac{\partial g}{\partial t} = -\operatorname{div}(g \underline{v})} \quad [3]$$

[3]

che è l'eq. di continuità di massa.

Essendo anche $\frac{\partial g}{\partial t} = \frac{Dg}{Dt} - \underline{v} \cdot \operatorname{grad} g$

e $\operatorname{div}(g \underline{v}) = g \operatorname{div} \underline{v} + \underline{v} \cdot \operatorname{grad} g$ si ha anche;

$$\frac{Dg}{Dt} = -g \operatorname{div} \underline{v}$$

(forma lagrangiana
dell'eq. di continuità)

Se il fluido è incompressibile e $g = \text{cost} \Rightarrow \frac{\partial g}{\partial t} = \frac{Dg}{Dt} = 0$

cioè

$$\boxed{\operatorname{div} \underline{v} = 0}$$

fluidi in compressione

Dunque, come è ovvio, il tasso di distensione (contrazione)
(non a caso il fluido è incompressibile) è

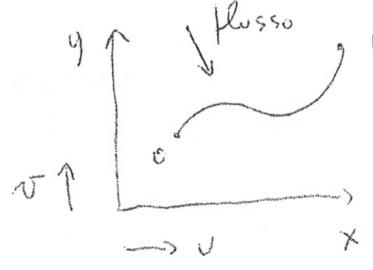
isotropa e, in tal caso, identicamente nullo e il moto

(6)

Anche nel caso di fluido compressibile, se il moto è irrotazionale $\frac{\partial \phi}{\partial t} = 0$ e $\operatorname{div}(g \vec{v}) = 0$

4.

- si definisce linea di flusso, una linea che in ogni suo punto è tangente alla velocità \vec{v} .
- Dala una linea chiusa nel dominio solo del fluido in moto, si definisce tubo di flusso l'insieme delle linee di flusso che hanno punti in comune con ℓ .
- Fluido incompress. in moto bidimensionale o assi-simmetrico $\frac{\partial v}{\partial x} + \frac{\partial w}{\partial y} = 0$, considerato il differenziale $-v dx + w dy$, per quanto sopra, esso è esatto $\frac{\partial(-v)}{\partial y} = \frac{\partial v}{\partial x}$, quindi ammette un potenziale (scalo) ψ : $v = -\frac{\partial \psi}{\partial x}$ e $w = \frac{\partial \psi}{\partial y}$. A cosa serve ψ ?
infatti, se si conosce ψ si conosce il campo di moto.
Inoltre si ha che il flusso volumetrico, V , per unità di altezza attraverso la superficie normale al piano (per traccia la linea OP) è



$$\phi = \int_{(0)}^P v dy - w dx \stackrel{\text{differenza}}{=} \psi(P) - \psi(0)$$

Sforzi in un fluido in quiete e in moto

$\underline{\sigma}_n =$ forza per unità di superficie agente su un elemento
di superficie di normale \underline{n}

Teorema di Cauchy:

$$\underline{\sigma}_n = n_1 \underline{\sigma}_1 + n_2 \underline{\sigma}_2 + n_3 \underline{\sigma}_3$$

$\underline{\sigma}_i$ sforzo su un elemento di normale i (base ortogonale
alla terna di riferimento).

Quindi $\underline{\sigma}_n = n_i \underline{\sigma}_i$

e, nella componente "J"

$$\sigma_{nJ} = n_i \sigma_{iJ} \quad \text{proprietà associativa}$$

Moltiplichiamo entro i membri per n_i e applicando la V

$$n_i \sigma_{nJ} = \sigma_{iJ}$$

essendo, per ipotesi, n_i e σ_{iJ} entrambi V (lavori,

lavori: $\sigma - J$ è la definizione di tensori. Di conseguenza

(2)

La g- upola di scalari σ_{ij} è anche essa un tensore doppio.

Si può dimostrare che σ_{ij} è simmetrico ($\sigma_{ij} = \sigma_{ji}$)

Inoltre, per il teorema di Cauchy,

$$\underline{\sigma}_{ij} = m_i \sigma_{ij}$$

$$-\frac{1}{3} \sigma_{kk} = -p \quad (\text{pressione meccanica}) < 0 \quad \text{sempre}$$

$$\underline{\sigma}_{ij} = \sigma_{ij} + p \delta_{ij} \quad \Rightarrow \quad \text{porta deviatorica dello stato}$$

della forza \Rightarrow tensore a traccia nulla.

Se il fluido è in quieto $\sigma_{ij} = -p \delta_{ij} \quad \underline{\sigma}_{ij} = 0$
(identicamente).

Prima equazione costitutiva per fluidi Newtoniani

Ho scritto di forza in un punto olipendile del moto relativo
nelle porticatele componenti il fluido in quel punto
e non altrove. (Ciò non è vero per materiali visco-

(3)

molecolari, dove ad esempio una sollecitazione a un capo di una macromolecola si trasmette facilmente all'altro capo). Sotto questa ipotesi si può anche ipotizzare che lo sforzo locale sia in relazione con la deformazione (velocità di deformazione, meglio) locale.

Quale parte dello sforzo? quello derivante in quanto è l'unica che sorge in virtù di un campo di moto & unicamente in virtù di esso.

Quale velocità di deformazione? Non c'è lo stesso) isotropa, in quanto non comporta moto rotazionale rigido, poiché non comporta moto relativo, locale, del fluido. Non c'è l'espansione (contrazione) se il fluido. Bensì ha un movimento relativo del fluido.

deformazione pura locale: ϵ_{ij}

Quindi $\epsilon_{ij} = f(\epsilon_{ij})$. Si ipotizza, infine, che "f" sia una linearità: $\epsilon_{ij} = \gamma \mu \epsilon_{ij}$ (fluidi newtoniani)

- Legge di Fourier

In completa analogia stabiliamo che il flusso di energia termica (calore) è una funzione lineare del campo locale di temperatura:

$$\underline{q} = \alpha [T(\underline{x}) - T(\underline{P}_0)]$$

essendo, localmente $T(\underline{x}) - T(\underline{P}_0) = + \nabla T \cdot (\underline{x} - \underline{P}_0)$

si ha:

$$\underline{q} = -\kappa \cdot \nabla T \quad \text{Legge di Fourier}$$

- Legge di Fick (miscele a 2 componenti) ^{* Nota 1 p. 181}

Flusso di materia pura di superficie della specie "A" = funzione lineare del campo locale di concentrazione:

$$T_A \propto [c_A(\underline{x}) - c_A(\underline{P}_0)]$$

$$\text{localmente } c_A(\underline{x}) - c_A(\underline{P}_0) = \nabla c_A \cdot (\underline{x} - \underline{P}_0) =$$

(5)

$$= - c \nabla x_A \cdot (\underline{x} - \underline{P}_0)$$

Si ha: $J_A = - c D_A \nabla x_A$ Legge di Fick

Questo è il flusso difusivo, che è un flusso relativo del "A" rispetto al fluido nel suo insieme.

Il flusso totale è dato da:

$$J_A^T = - c D_A \nabla x_A + x_A \underbrace{(J_A^T + J_B^T)}_{\substack{\downarrow \\ \text{trasporto}}} \quad [7]$$

$\underbrace{}_{\text{relativo}}$ \downarrow trasporto

Se "B" è fuori (diffusione in film stagnante)

$$J_A^T = - \frac{c D_A}{1 - x_A} \nabla x_A$$

In [1] può anche scriversi in termini parabolici:

$$J_A' = - g D_A \nabla x_A' + x_A' (J_A'^T + J_B'^T)$$

si dimostra che $D_T = D_A' \text{ (cm}^2 \text{s}^{-1}\text{)}$ (6)

Infine $D_T = D_B$ (in sistemi binari).

—————

In tutti questi casi μ , κ , D sono funzioni

in genere di T , P e composizione, ma non sono
funzioni esplicite rispettivamente di e_{ij} , ∇T e ∇C .

—————

Equivalenza tra forza e flusso di quantità di

moto: presa una superficie elementare di normale

μ è $\Sigma_{u_j} = -\Sigma_{(-u)_j}$ principio azione e reazione,

ma $+\Sigma_{(-u)_j} =$ tasso di variazione temporale della

componente "j" della quantità di moto del fluido

"o pia" tale elemento di superficie e conseguente
nel fluido

$\Sigma_{(-u)_j}$ è concepibile come il flusso lungo u della
componente T dello

quantità di moto q_{u_j} . Ne consegue che

$$q_{ij} = -\Sigma_{ij}$$

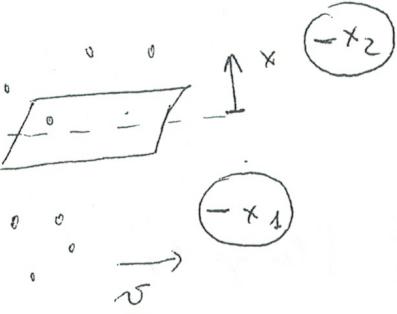
(7)

cio ha anche una ragione molecolare, ovvero, lo sforzo è il risultato di un meccanismo di trasporto, a livello molecolare, di quantità di moto per cui i分子 eseguono le molecole trasportano nel loro moto Browniano le molecole trasportate che possiedono: si produce così un flusso netto V_{flusso} e accelerano le molecole più lente o spesso di quelle più veloci, il che si estende in apparenza come l'effetto, appunto di uno sforzo.

Alogia del Transporto molecolare di q.m., calore e moti

Teoria cinetica di μ , K , D per gas perfetti (assenza di interazioni)

Flusso di q.m. lungo x :



$$F_{q.m.} = F_i [m v_j(x_1) - m v_i(x_2)]$$

\downarrow
massa molecolare

F_i = flusso di interscambio molecolare dovuto al moto Browniano.

Dalla teoria cinetica dei gas $F_i = m \hat{v}$,

(8)

n = numero molecole / unità volume

\hat{v} : velocità di agitazione termica:

$$\text{meh: } \frac{1}{2} m \hat{v}^2 \propto kT \Rightarrow \hat{v} \propto \sqrt{\frac{kT}{m}}$$

$$\text{quindi } F_i \propto n \sqrt{\frac{kT}{m}}$$

$$F_{q.m. i} \propto n \sqrt{\frac{kT}{m}} \cdot n \left(-\lambda \frac{dv_i}{dx} \right) \quad \lambda = \text{coefficiente di forza media delle molecole}$$

$\lambda \propto \frac{1}{n d^2}$ nella teoria cinetica dei gas
 d = diametro molecolare.

$$= q.m. j \left(\text{flusso lungo } x \text{ nella componente } j \text{ della q.m.} \right) = - \lambda_{xj} \propto - \underbrace{\frac{\sqrt{m k T}}{d^2}}_{\mu} \frac{dv_j}{dx}$$

$$\mu = \frac{2 \sqrt{m k T}}{3 \pi^{3/2} d^2}$$

per il colore:

$$F_{x \text{ col}} = F_i (kT(x_1) - kT(x_2)) \propto F_i k \left(-2 \frac{dT}{dx} \right) \text{ (lungo } x)$$

con le espressioni di F_i e λ si ha:

$$F_{x \text{ col}} \propto - \underbrace{\frac{1}{d^2} \sqrt{\frac{k^3 T}{m}}}_{\text{con}} \frac{dT}{dx} \rightarrow \frac{1}{d^2} \sqrt{\frac{1}{k_1^3 T}}$$

Per la materia

$$\bar{F}_{xA} = F_i [g(x_1) - g(x_2)] \quad (\text{change } x)$$

$$F_{xA} = F_i \left(-2 \frac{\partial g}{\partial x} \right)$$

Le espressioni di \bar{F}_i e g si ha:

$$F_{xA} \propto - \sqrt{\frac{kT}{m}} \cdot \frac{1}{d^2} \frac{\partial g}{\partial x} , \text{ moltiplicando e dividendo}$$

per "m" (concentrazione) il II membro è obbligatoriamente
molecolare
per "n" (concentrazione) il II membro è obbligatoriamente
entrambi i membri per il numero di Avogadro:

$$J_{xA} \propto - \frac{n}{N} \sqrt{\frac{kT}{m}} \cdot \frac{1}{d^2} \frac{\partial g}{\partial x}$$

n/N è concentrazione molecola totale. Inoltre:

$$\frac{1}{m} = \frac{kT}{P} \rightarrow \text{pressione} \quad \text{dunque:}$$

$$J_{xA} \propto -c \sqrt{\frac{(kT)^3}{m}} \cdot \frac{1}{P} \cdot \frac{1}{d^2} \frac{\partial g}{\partial x}$$

$$\hookrightarrow D (= \frac{2}{3} \sqrt{\frac{(kT)^3}{m}} \cdot \frac{1}{P d^2})$$

Si vede che μ , k , D sono alla fin fine

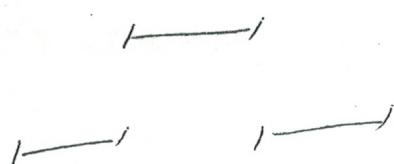
determinati da F_i e da λ (probabilità di penetrazione).

$$\underline{\mu \text{ e } k \propto T^{1/2}}, \quad \underline{D \propto T^{3/2}} \quad (T \rightarrow \text{mobilità})$$

$$\text{inoltre} \quad \underline{\underline{\mu, D \propto (m)^{-1/2}}} \quad (m \rightarrow \text{immobilità})$$

$$\text{infine} \quad \underline{\underline{\mu, k \text{ insensibili da } p}}, \quad \underline{D \propto P^{-1}}$$

$$\underline{\mu, k, D \propto d^{-2}} \quad (\text{minore } \lambda, \text{ probabilità di penetrazione})$$



Pressione e Teoria cinetica dei gas, pressione chimica

e l'equazione costitutiva per fluidi compressibili
in moto: "bulk viscosity".

- gas perfetto \rightarrow assente di interazioni se non per verti

elastici tra molecole:

$$\begin{aligned} \text{pressione} &= \frac{2}{3} \times \left\{ \begin{array}{l} \text{Energia cinetica trasferita nel molecule} \\ \text{(che è omogenea nelle tre dimensioni)} \\ \text{per unità di volume} \end{array} \right\} \\ \text{Termo.} & \end{aligned}$$

$$P = \frac{1}{3} g \bar{v^2}$$

Se il gas viene compresso rapidamente, al termine si misurerà $\bar{v_x^2}_f$, $\bar{v_y^2}_f$, $\bar{v_z^2}_f$, che sono solitamente circa uguali tra loro, perché la variazione di energia cinetica del gas si equi-rimpicciisce molto rapidamente fra le "tre componenti" di energia cinetica traslazionale. Tuttavia, se il gas è bi- o poliatomico, è solitamente richiesto un tempo molto più lungo per la equi-rimpicciizione rispetto ai modi rotazionali o intra-vibrazionali della molecola. Durante questo tempo si registrano naturalmente una variazione di $\bar{v^2}_f$ e quindi di P_f , che ultimamente si rilassa sul valore.

$P_{eq} \neq P_f \rightarrow$ pressione immediatamente al termine della compressione

↳ (pressione termodinamica di equilibrio)

Se il pistone si abbassa con continuità, si registrano quindi uno se stante pureamente di P cui sara

(12)

col manometro) da P_{eq} (misurato quando, fermato il pistone, sono giunti a termine tutti i fenomeni di rilassamento del gas), la cui entità dipende dalla velocità della variazione normalizzata di volume: $\frac{1}{V} \frac{D V}{D t} = \text{div } \underline{\omega}$.

Quindi:

$$P - P_e = f(\text{div } \underline{\omega})$$

(P e P_e sono i valori istantanei di equilibrio della pressione locale). Sperimentalmente "f" è una linearità:

$$P - P_e = -\kappa \text{div } \underline{\omega}$$

$\kappa > 0$ è la "bulk viscosity". Quindi il tasso

di pura espansione (isotropa) determina (può determinare per certi gas - fluidi compressibili)

un'alterazione della componente isotropa dello



sforzo (pressione termostatica) rISPETTO
al suo valore di equilibrio.

Durante l'espansione, perciò, $P < P_{eq}$ e il sistema compie minor lavoro sull'esterno rispetto al caso reversibile ($\text{div } \underline{\omega} \rightarrow 0$). Mentre durante la compressione $P > P_{eq}$ e il sistema assorbe maggior lavoro rispetto al caso reversibile. In entrambi i casi il (ognegli ha potenza) lavoro trascurabile (chissà perché) è dato da:

$$L_{\text{trascurabili}} = (P_e - P) \text{ div } \underline{\omega} \quad (\text{per unità di volume})$$

Però

$$L_{\text{trascurabili}} = \frac{k}{g} (\text{div } \underline{\omega})^2 \quad (\text{per unità di massa})$$

$\overbrace{\hspace{10em}}$

$\overbrace{\hspace{3em}}$ $\overbrace{\hspace{3em}}$

Teoria di μ , k , D nei liquidi

ha quantità di moto e l'energia termica (energia cinetica molecolare) si trasmettono, in un liquido, con meccanismo di verti molecolari. Ossia (se ne sa molto)

poco, hanno ipotizzato l'esistenza di
strutture molecolari coerenti (pseudo solide) in grado
di opporre resistenza (quindi forza) alla deformazione.
Ha loro struttura caesa favorirebbe, altresì, la
propagazione dell'energia termica, mentre penalizzerebbe
la diffusione delle molecole. Al bordo di tali struttu-
re, viceversa, la struttura è meno coesa: la q.m. e
l'energia si propagano con maggiore difficoltà, mentre
la diffusione delle molecole è più agevolata.
All'aumentare di T aumenta la densità di tali
strutture ai bordi delle strutture coerenti e ciò renderebbe
se esiste di come, nei liquidi "D" aumenta con
 T , mentre μ e K diminuiscono.

- Teoria di Norust-Einstein dei Dini liquidi

Sviluppata originariamente per una particolare
browniana grande rispetto alle dimensioni delle molecole
del fluido circostante, essa può essere considerata
come un corpo in un fluido continuo. In particolare
accade per particelle colloidali. Orbene la diffusività

in assenza gli effetti energetici da forze di
interazione è data da (vol. altro):

$$D = M R T$$

$$m = \text{mobilità molecolare} = \frac{|v_i|}{|\nabla \mu_i|}$$

v_i, μ_i velocità e potenziale chimico delle molecole
della specie "i". $\nabla \mu_i$ [Forza/mole]. Certoamente,
Nest-Einstein hanno interpretato M come il
rapporto tra la velocità delle particelle Browniane e
la forza applicata a una mole che esse provoca l'effetto:
di forze inverse a velocità v . Da ciò si ha subito:

$$D = k T \frac{v}{F} \rightarrow \text{forza applicata a una } \underline{\text{molecola}}$$

Esempio la particella piccola e la velocità bassa,

$$Re \ll 1 \Rightarrow F = 6 \pi \mu R v, \text{ dunque:}$$

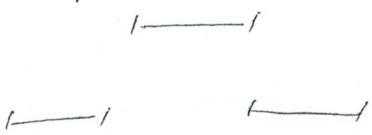
$$D = \frac{k T}{6 \pi \mu R}$$

Formula di Nest-Einstein

Questa formula va tenuta per particelle colloidali.

(16)

ma va abbastanza bene (errori $\leq 20\%$) anche per l'diffusione di molecole, anche di forma allungata (piccoli diametri) o piane^V, anche se il modello del continuo appare in tale caso concettualmente inapplicabile.
 Nota che D aumenta con T .



Effetti energetici sulla diffusione

Diffusione \rightarrow processo tipicamente entropico \rightarrow sporgimenti di una specie. Tol volto, però, se il potenziale di attrazione è forte \rightarrow molecole si avvicinano (attrazione) \rightarrow diffusione contro gravità (d < 0) \rightarrow separazione di fase per la diffusione \rightarrow separazione di fase per la decomposizione spinosale. Descrizione matematica:

$$J_A = v_A c_A \quad (J_A = v_A \text{ flusso e velocità diffusiva di A})$$

Eq. sostitutiva: $v_A = -M_A \nabla \mu_A$, (M_A = mobilità molecolare di A)

che è: $J_A = -M_A c_A \nabla \mu_A$ (generalizzazione della legge di Fick)

Questa volta è sempre $\mu_A > 0$ (olimostabile con argomentazioni Termodinamiche).

ora $d\mu_A = RT \frac{df_A}{f_A}$, con $a_A = \frac{f_A}{f_A^0}$

$d\mu_A = RT \frac{d\ln a_A}{a_A} = RT d\ln a_A$ da cui:

$\nabla \mu_A = RT \frac{d\ln a_A}{d x_A} \cdot \nabla x_A$ e quindi:

$$T_A = - e \mu_A RT \frac{d \ln a_A}{d \ln x_A} \nabla x_A$$

Da cui:

$$D_A = \mu_A RT \frac{d \ln a_A}{d \ln x_A} \quad [2]$$

also $\left(1 + \frac{d \ln x_A}{d \ln a_A}\right) \alpha_A = \gamma_A x_A$
coeff. ottività

$$D_A < 0 \iff \frac{d \ln a_A}{d \ln x_A} < 0$$

per soluzioni ideali ($a_A = \kappa x_A$, lineare) è $\frac{d \ln a_A}{d \ln x_A} = 1$

per cui: $D_A = RT \mu_A$

(18)

Anti-diffusione in un sistema binario plurionale

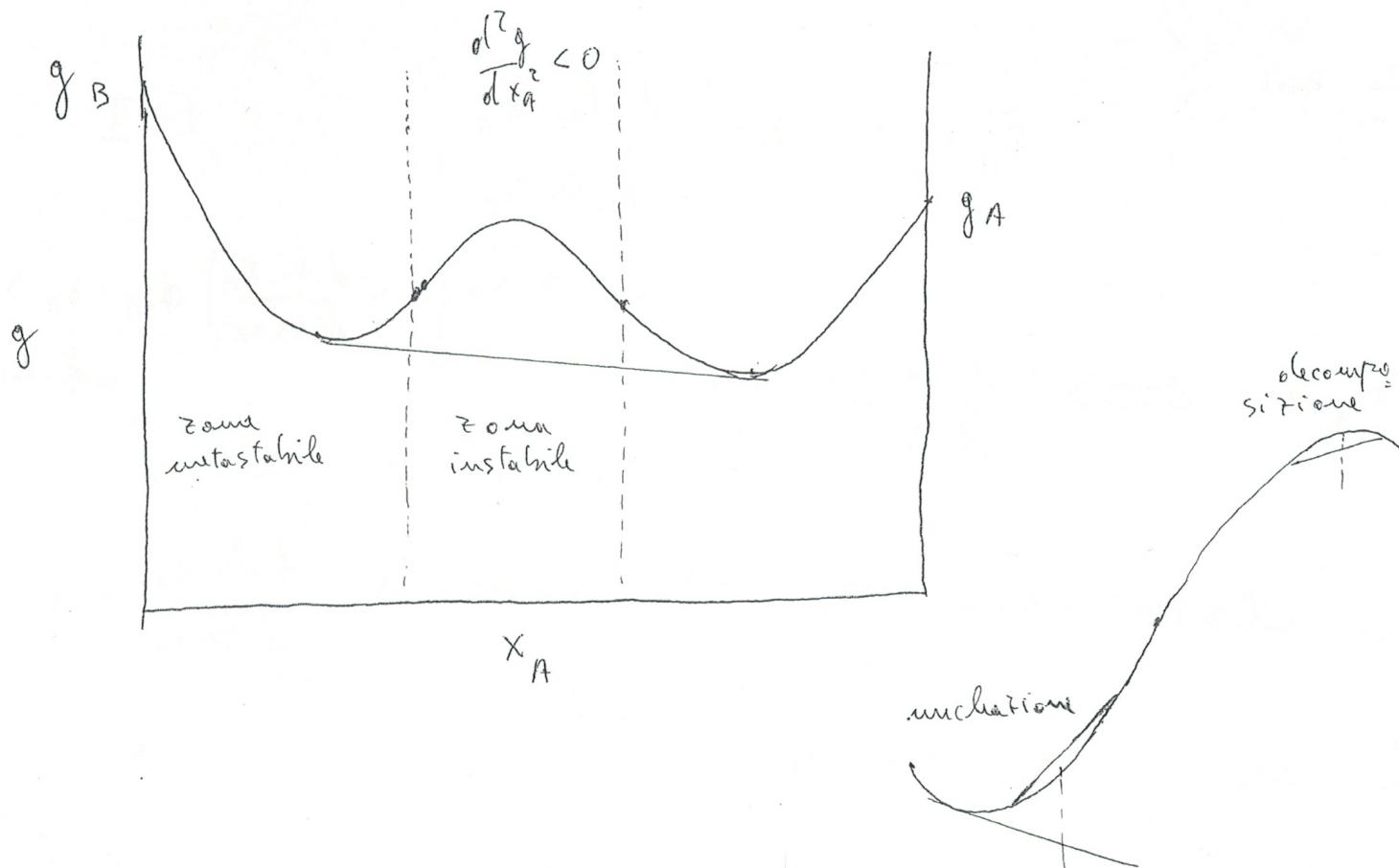
sussidamento : nucleazione e accrescimento
vs. separazione spinosole

$$\frac{d \ln a_i}{d \ln x_i} : RT d \ln a_i = d \mu_i \rightarrow RT \frac{d \ln a_i}{d \ln x_i} = \frac{d \mu_i}{d x_i} \cdot x_i$$

quindi $\frac{d \ln a_i}{d \ln x_i} < 0 \Leftrightarrow \frac{d \mu_i}{d x_i} < 0$

ma in un sistema binario, $\mu_i = \frac{d g}{d x_i}$ (g : energia libera per mole totale)

quindi $\frac{d \ln a_i}{d \ln x_i} < 0 \Leftrightarrow \frac{d^2 g}{d x_i^2} < 0$



*Nota 1

ha diffusione come "random walk".

Si consideri un fluido, anche puro, le molecole sono, naturalmente, soggette, anche in condizioni di equilibrio, al moto di agitazione termica e obblate di un'energia cinetica traslazionale, che, in media, vale $\frac{3}{2} kT$.

Fixando l'attenzione su una singola molecola, essa si muove casivamente ("random walk" o "cammino casuale") urtando nel frattempo contro altre molecole.

Della "l" la lunghezza percorsa tra un urto e il successivo e "v" la velocità ($v = \sqrt{\frac{3kT}{m}}$, con "m" la massa della molecola), la molecola percorre nell'intervalle di tempo "t" appunto un cammino di lunghezza "v·t".

Ovviamente, essendo gli urti e il moto casuali, tale cammino non sarà un segmento, ma una curva spettacolare sghemba nello spazio, come quella rappresentata in figura in 2 dimensioni: Ora, il percorso netto, $L(t) = P_1(t) - P_0$,

composto dalla somma vettoriale di tutti i percorsi elementari \underline{l}_i fatti nell'intervalle $(0, t)$: $L(t) = \sum_i^1 \underline{l}_i$.



Il numero di salti è stato ora:

segue

(18'')

$$n = \frac{t}{\varepsilon}, \text{ dove } \varepsilon, \text{ il tempo che intercorre}$$

Tra un voto e il successivo è esprimibile come:

$\varepsilon = \frac{l}{v}$ - ovviamente $\underline{\underline{l}}_i$ è noto solo in modulo, ma non in direzione e verso, cosicché anche $\underline{\underline{L}}(t)$ è ignoto. Tuttavia possiamo determinare il modulo di $\underline{\underline{L}}(t)$ nel seguente modo; si ha infatti:

$$\begin{aligned} \underline{\underline{L}}(t) \cdot \underline{\underline{L}}(t) &= L^2(t) = \sum_{i=1}^m \underline{\underline{l}}_i \cdot \sum_{j=1}^m \underline{\underline{l}}_j = \\ &= \sum_{i=1}^m l_i^2 + \sum_{\substack{i, j=1 \\ i \neq j}}^m \underline{\underline{l}}_i \cdot \underline{\underline{l}}_j. \end{aligned}$$

Ora essendo i salti elementari talmente scaravoltati tra loro si ha, per "n" sufficientemente grande, che la seconda sommatoria tende a "zero"; ovvero, per "n" sufficientemente grande, essa diventa trascurabile rispetto alla prima, infatti $\sum_{i \neq j=1}^m \underline{\underline{l}}_i \cdot \underline{\underline{l}}_j = \sum_{i \neq j=1}^m l^2 \cos \varphi_{ij}$ dove appunto $\sum_{i \neq j=1}^m \cos \varphi_{ij} \rightarrow 0$.

Quindi $L^2(t) \rightarrow n l^2$, ovvero

$$L^2(t) \rightarrow (n l)^2 \quad (1).$$

In definitiva, lo spostamento netto, che verrebbe

l'allontanamento col tempo sul corso del moto

deterministico, cioè rettilineo (oltre che nei formi
(\vec{v} è, in modulo, costante), nel moto casuale esiste
con $t^{1/2}$. Si noti anche che $\underline{L}(t)$ è moto, per $n \rightarrow \infty$,
solo in modulo: in altri termini, si può solo
asserire che, trascorso il tempo "t", la molecola,
sosta inizialmente nel punto P_0 , si troverà, se
 $t \gg \tau$, sulla superficie sfere centrata
in P_0 e avente raggio $L(t)$; peroltro tutti i punti
che tale superficie hanno medesima probabilità di
essere posizione della molecola.

Ha (1) rappresenta quindi, l'allontanamento casuale
e può scriversi: $L^2(t) = 6D t$ (2)

Sarebbe $D = \frac{\nu l}{6} = \frac{1}{6} l \sqrt{\frac{3 k T}{m}}$ ha le dimensioni

di una lunghezza al quadrato ottenuta per un tempo e
rende il nome di diffusività. nello spazio.
Se sussiste una omogeneità della ^{distribuzione Kohle} molecole tracciate,

e tali molecole sono presenti, comunque, in numero elevato, allora tale moto casuale descrivito determina uno spostamento, ovvero un flusso, molto delle molecole dalle zone in cui esse sono presenti più elevata concentrazione, verso le zone in cui la concentrazione (n° di molecole nell'unità di spazio) è più bassa. Si dimostra che tale flusso è, mediante gli spostamenti casuali di tutte le molecole, esprimibile appunto tramite la "legge di Fick", dove " D " è la medesima che figura nella (2).
 Inoltre ciò è valido se il comminio è puramente assiale. Se invece è presente un'assimmetria o interazioni, che, ad esempio, porta le molecole della specie "A" ad aggregarsi preferenzialmente tra loro anziché amalgamarsi completamente con le molecole "B", allora tali commini non sono completamente casuali e la diffusione non è più rappresentabile con legge di Fick, dove D è determinata solo dalla cinetica ($\frac{3}{2}kT$). Invece, volendo continuare ad assumere una legge fenomenologica del tipo di Fick, occorre includere l'effetto, energetico, delle interazioni.