

Appunti di Fluidi

Tommaso Miliani

09-10-25

1 Validità di Van Der Walls

Possiamo riscrivere l'equazione di Van Der Walls come

$$V^3 p - V^2(RT + bp) + aV - ab = 0$$

Dobbiamo ora modificare questa equazione ancora per poter prevedere la curva isoterma sotto la temperatura critica. Un modo per farlo è quello di osservare gli esperimenti e scegliere il livello di pressione in modo tale che per un certo valore di pressione le due aree A_1 e A_2 siano uguali. Supponendo di metterci nel caso di temperatura inferiore alla temperatura critica in modo tale che l'isoterma possa intersecare almeno una retta orizzontale tre volte. Maxwell dice che si deve scegliere il livello di pressione in modo tale che le due aree devono essere uguali. Allora i risultati che si ottengono dalle relazioni con la temperatura critica sono congruenti con gli esperimenti che sono circa equivalenti ad uno (sempre minori di uno).

Si definiscono delle grandezze adimensionali

$$\tilde{T} = \frac{T}{T_c} \quad \tilde{V} = \frac{V}{V_c} \quad \tilde{p} = \frac{p}{p_c}$$

Possiamo allora far scomparire i parametri a, b dall'equazione secondo la seguente:

$$\left(\tilde{p} + \frac{3}{\tilde{V}^2} \right) \left(3\tilde{V} - 1 \right) = 8\tilde{T}$$

In questo modo con queste particolari unità si ottengono le stesse isoterme per tutti i gas. Facendo infatti scomparire i termini a, b , questo vuol dire che tutti i fluidi si comportano allo stesso modo ma semplicemente con scale diverse. Questa equazione prende il nome di **equazione di universalità**. Questa cosa non è per niente ovvia in quanto ad una prima analisi si potrebbe dire che i fluidi si comportino tutti in modo diverso; con questa equazione si è riassunto il comportamento di tutti i fluidi all'interno di una unica equazione. Gli esperimenti non confermano questa predizione approssimata: infatti se scalassi le curve sperimentali con le temperature critiche non è vero che diventano le stesse isoterme; tuttavia più mi avvicino al punto critico e più questa è precisa: al punto critico è esatta. Successivamente nel novecento si è arrivati ad una equazione più precisa che è ci ha permesso di ottenere descrizioni molto più accurate per le isoterme. Ken o Wilson nel 1982 è riuscito a costruire una teoria che ha permesso di ottenere le descrizioni per le isoterme dei gas in modo accurato.

2 Diagramma di fase

Conviene utilizzare grafici temperatura-pressione. Per una qualsiasi sostanza pura, ci sono tre regioni separate da delle curve: queste curve delineano i passaggi di stato. Come si osserva dal grafico, è possibile ottenere dei passaggi di stato in modo tale da passare direttamente da solido a gassoso o viceversa senza passare dal liquido. Al centro del grafico c'è il **punto triplo** dove le tre fasi sono in equilibrio; sulle curve che separano i vari stati si ha l'equilibrio degli stati adiacenti alle curve stesse. C'è

Figura 1:

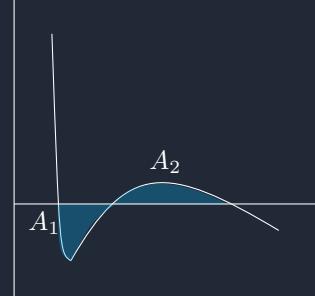
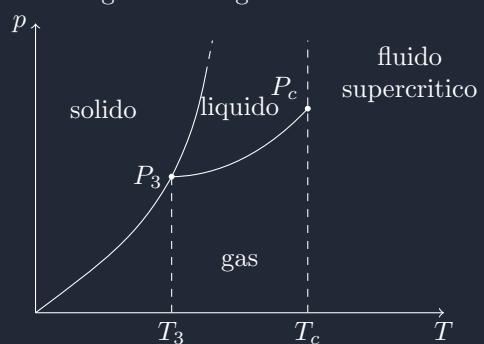


Figura 2: Diagramma di fase



anche un altro punto notevole sul grafico, ossia il **punto critico** dove la curva del cambiamento di stato "finisce". Infatti prima del punto critico io posso passare da uno stato all'altro semplicemente modificando i parametri di temperatura e di pressione. Se io volessi prendere i medesimi punti di inizio e arrivo ma volessi passare alla destra del punto critico, io posso avere passaggio di stato senza nessun tipo di singolarità diventando gradualmente da gas a liquido. La presenza del punto critico mi permette di non ottenere passaggi bruschi (ossia le proprietà del fluido "saltano" in modo non continuo) da una fase all'altra: quella regione oltre il punto critico prende il nome di **regione sovraccritica**, nella quale, liquido e gas sono indistinguibili e hanno lo stesso comportamento. I fluidi che sono in quella regione prendono il nome di **fluido supercritico**. Si è detto che per la descrizione completa di un gas c'è bisogno di tre variabili: quelle che sono curve, nel grafico a tre dimensioni diventano superfici.

Trasformazioni termodinamiche

3 Come avvengono le trasformazioni

Non sempre si è in grado di determinare cosa accade tra un passaggio di stato all'altro anche se si è in grado di determinare le fasi di arrivo e partenza. Dato un sistema termodinamico con uno stato iniziale e finale, nel mezzo non so cosa accade al sistema poiché le variabili termodinamiche sono ben definite solamente allo stato di equilibrio. Se si immagina di fare questo cambiamento di stato in maniera estremamente lento, posso allora definire in maniera discreta tanti microstati di equilibrio uno dopo l'altro come una successione di punti sul grafico che determinano gli stati. Questo tipo di Trasformazioni termodinamiche prendono il nome di **trasformazioni statiche**: ossia delle trasformazioni di durata infinita. Dato che non dispongo di tempo infinito, posso definire un certo margine e dunque queste trasformazioni prendono il nome di **trasformazione quasi statiche**. Quando l'istante iniziale e finale coincidono, questo tipo di Trasformazioni quasi statiche prendono il nome di **ciclo** o **trasformazione ciclica**.

Ci sono anche dei casi particolari delle trasformazioni quasi statiche:

- **Isobare**: sono delle trasformazioni quasi statiche a pressione costante;
- **Isocore**: trasformazioni quasi statiche a volume costante;
- **Isoterme**: trasformazioni quasi statiche a temperatura costante; in questo caso io non conosco l'equazione della curva isoterma ma posso determinare che se avviene alla stessa temperatura so che sta su di una curva.

Se la trasformazione non è quasi statica io non potrei rappresentarla come è nel grafico poiché altrimenti non conoscerei i valori della pressione e del volume durante la trasformazione. Un caso particolare di trasformazione termodinamica è la **trasformazione adiabatica**: questa particolare trasformazione è una sottoclasse delle trasformazioni isoterme.

3.1 Espansione libera adiabatica di un gas

La situazione è quella di un recipiente a pareti adiabatiche: fuori dal sistema c'è l'ambiente. L'espansione libera adiabatica di un gas è l'espansione di un gas in una camera adiabatica divisa in due parti: se il gas sta in una parte della parete

Figura 3:

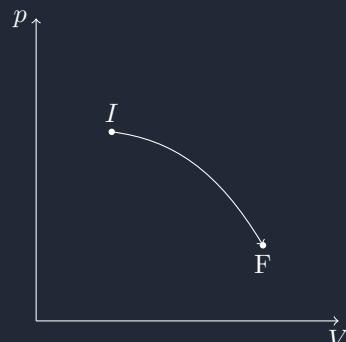


Figura 4: Trasformazioni isocore, isobare e isoterme

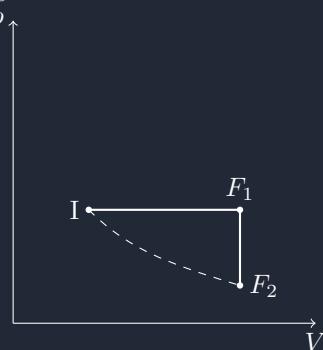


Figura 5: Espansione libera adiabatica



(all'equilibrio) e si rimuove (rapidamente) la parete che separa le due parti della camera adiabatica, allora il gas non ha più un muro che lo separa dall'altra parte della camera e dunque tenderà ad espandersi.

$$V_F > V_I$$

Questo tipo di trasformazione non è quasi statica poiché avviene molto rapidamente. Quale è la relazione tra la temperatura iniziale e finale? In questo esperimento si osserva che la temperatura finale è *poco* minore di quella finale. Per qualunque gas ideale la temperatura è leggermente minore. Posso allora diminuire il gas all'interno della camera adiabatica: in questo modo la temperatura è minore di quella iniziale ma maggiore rispetto all'esperimento di prima. Allora si ottiene che per un gas molto rarefatto:

$$\lim_{p \rightarrow 0} \text{gas} \implies T_F \rightarrow T_I$$