

Appunti di fluidi

Tommaso Miliani

07-10-25

1 Digressione sui sistemi fluidi

1.1 L'equazione di stato per i gas perfetti

In ogni sistema termodinamico all'equilibrio vale una equazione di stato $f(p, V, T) = 0$. In alcuni casi si è in grado di ricavare l'equazione di stato attraverso la determinazione di un modello di stato attraverso la fisica statistica e dagli esperimenti. L'esempio più semplice è quello del gas perfetto: dagli esperimenti che ci portano a scrivere le quattro leggi empiriche del gas si può ricavare una equazione di stato. Si può, data una mole di gas perfetto, mettersi nelle condizioni standard:

- $T_0 = 273.15 \text{ K}$: ossia la temperatura di fusione del ghiaccio;
- $p_0 = 1 \text{ atm}$: Ossia la pressione dell'atmosfera al livello del mare;

Gli esperimenti ci dicono, a queste condizioni, che il gas occupa un volume ben preciso:

$$V = V_0 = 2.2414 \cdot 10^{-2} \text{ m}^3 = 22.4 \text{ l}$$

Possiamo allora utilizzare un diagramma per rappresentare l'equilibrio dei gas: questo stato è associato ad una certa curva di temperatura secondo la legge di Boyle. Posso allora applicare delle trasformazioni che mi permettano di raggiungere il volume V_2 alla pressione p_0 e lo posso esprimere in funzione del volume precedente e della temperatura:

$$V_2 = V_0 \frac{T_1}{T_0}$$

Se volessi farlo passare dallo stato (p_1, V_1, T_1) allo stato (p_0, V_2, T_1) , allora dovrei fare in modo che il sistema mantenga costante la temperatura ma possa variare la sua pressione in modo tale da avere il volume che io cerco. La temperatura di questi due stati di equilibrio è la stessa ma ho cambiato sia il volume che la temperatura proprio secondo la legge di Mariotte, deve risultare:

$$p_1 V_1 = p_0 V_2$$

Allora si ha, sostituendo l'espressione del volume 2:

$$p_1 V_1 = \frac{p_0 V_0}{T_0} T_1$$

Posso esprimere allora la costante che moltiplica la temperatura come

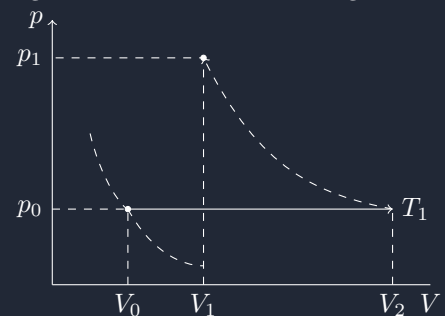
$$R = \frac{p_0 V_0}{T_0} = 8.3145 \frac{\text{J}}{\text{K}} \quad (1)$$

Ossia l'unità di energia per grado Kelvin che prende il nome di **costante dei gas** che risulta vera per solo una mole di gas. Tuttavia, la legge di Avogadro mi dice che pV è proporzionale al numero di moli del gas, si ottiene quindi l'equazione di stato per i gas perfetti:

$$pV = nRT \quad (2)$$

Queste considerazioni sono fatte a livello macroscopico: già il concetto di moli non richiede una spiegazione a livello microscopico in quanto è un concetto indipendente e non necessita di una trattazione a livello microscopico.

Figura 1: Trasformazioni nei gas ideali



1.2 Il limite di utilizzo dell'equazione di stato dei gas

Se si volesse analizzare il caso di un gas non perfetto ma molto semplice, è ragionevole trattare l'equazione di stato dei gas in maniera tale che assomigli ad uno sviluppo di Taylor e che i termini più grandi si diventino molto piccoli quando il volume cresce molto:

$$pV = nRT \left(1 + \frac{B_1}{V} + \frac{B_2}{V^2} + \dots \right)$$

Si osserva che per gas anche non rarefatti, i coefficienti sono funzione sia della temperatura che della composizione chimica del gas stesso. Si possono determinare sperimentalmente in modo tale che questa curva teorica mi produca, nel modo migliore possibile, i miei dati sperimentali. Si fa dunque una ipotesi ragionevole per questa funzione anche se questa ipotesi è valida solamente se la temperatura è sufficientemente grande. Dire che esistono temperature grandi e temperature piccole vuol dire che il sistema ha una scala di temperatura rispetto alla quale ha senso parlare di temperatura grande. Tuttavia ad un certo punto lo **sviluppo del viriale**, non funzionerà più: per trovare questo limite possiamo eseguire una serie di esperimenti per alcuni gas abbassando sempre di più la temperatura. Ad un certo punto, se si continua ad aggiungere termini e a far decrescere la temperatura, si raggiunge un **isoterma critica** nella quale si ha un flesso e sotto la quale la curva isoterma non è più una curva ma presenterà due punti angolosi tra i quali è costante e dunque non è più descrivibile analiticamente. Ogni gas ha una sua temperatura critica T_c sotto alla quale lo sviluppo del viriale non è più corretto.

La parte costante tra i due punti angolosi rappresenta esattamente un cambio di stato: il sistema sta passando da gassoso a liquido: più si prosegue verso sinistra nel grafico volume-pressione e più il liquido necessita di una pressione sempre più grande per piccole variazioni di volume. Non si è sicuri che in una relazione tra tre variabili esse siano tutte e tre indipendenti l'una dall'altra; ci possono essere delle situazioni in cui esiste la funzione di stato ma presenta delle singolarità.

$$V = V(p, T)$$

Questa funzione è continua e derivabile se si è a pressione maggiore di quella critica, altrimenti non è regolare ma devo prendere la funzione con una certa pressione assegnata \bar{p} :

$$V = V_{\bar{p}}(T) = V(\bar{p}, T)$$

Quando la temperatura supera la temperatura fissata a pressione $T_{\bar{p}}$ allora il sistema avrà grandi incrementi di volume per piccoli incrementi di temperatura in quanto, sopra la temperatura che dipende dalla pressione fissata, il sistema inizierà un cambiamento di stato da liquido a gassoso.

1.3 L'equazione di Van Der Waals per la descrizione dei gas

Dato che la legge dei gas perfetti non vale per tutti i gas, si introduce una equazione che possa funzionare anche lontano dal limite della curva critica chiamata **equazione di Van Der Waals**:

$$\left(p + \frac{a}{V^2} \right) (V - b) = RT \quad (3)$$

Questa equazione prevede l'esistenza di un punto critico (ossia il flesso) e fu derivata da Van Der Waals e riesce a descrivere accuratamente le isoterme dei gas. Possiamo dimostrare che questa equazione può prevedere l'esistenza di un punto critico: ossia deve esistere una situazione per la quale la derivata seconda rispetto al volume deve essere zero.

$$\begin{aligned} p &= \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} \\ \frac{\partial p}{\partial V} &= -\frac{RT}{(V-b)^2} + \frac{2a}{V^3} \\ \frac{\partial^2 p}{\partial V^2} &= \frac{2RT}{(V-b)^3} - \frac{6a}{V^4} \end{aligned}$$

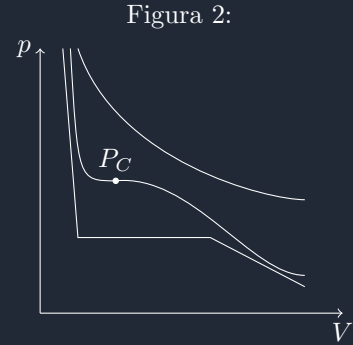
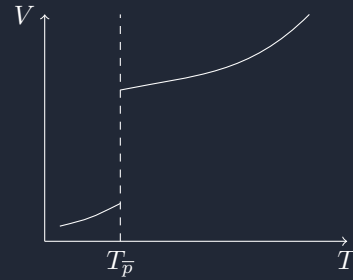


Figura 3: La temperatura ad una pressione critica



Dato che devono entrambe essere zero:

$$\frac{2a}{V^3} = \frac{RT}{(V-b)^2}$$

$$\frac{6a}{V^4} = -\frac{2RT}{(V-b)^3}$$

Si ottiene allora le espressioni per le tre grandezze critiche:

$$RT_c = \frac{8a}{27b}$$

$$V_c = 3b$$

$$p_c = \frac{a}{27b^2}$$

Se l'equazione di Van Der Waals è valida, allora deve valere che

$$\frac{8}{3} \frac{p_c V_c}{RT_c} = 1$$

Che si può testare sperimentalmente. La terza curva è una curva impossibile che tuttavia rispetta questa equazione: se quella situazione avvenisse, allora il sistema esploderebbe. Si deve allora introdurre la correzione di MaxWell.

Figura 4: le curve isoterme rispetto alla curva di temperatura critica

