

# 7

## LE SOSTANZE E GLI STATI DI AGGREGAZIONE

### 7.1 INTRODUZIONE

Un sistema termodinamico è in genere rappresentato da una massa o da un volume di una determinata materia per la quale siano definibili delle proprietà termodinamiche: se tali proprietà sono uniformi nello spazio tale materia può essere definita *fluido termodinamico*. Un fluido termodinamico può essere costituito da una o più sostanze presenti in uno o più stati di aggregazione della materia.

Un fluido termodinamico si dice *sostanza pura* se è costituito da un'unica sostanza caratterizzata da una composizione chimica uniforme e invariabile in tutta la sua massa. Un fluido termodinamico costituito da più sostanze pure perfettamente miscibili tra loro è chiamato *miscela*. Come si è detto un fluido termodinamico si può presentare in uno o più stati di aggregazione della materia che vengono denominati *fasi*. In conseguenza della variazione dello stato termodinamico, ogni sostanza può sempre passare da una fase all'altra. Questo passaggio prende il nome di *cambiamento di fase*. Quando il fluido termodinamico è una miscela, ogni sostanza che la compone può comparire in una o più fasi: la miscela resta allora un fluido termodinamico solo se la composizione chimica resta uniforme e invariabile in tutta la sua massa quale che sia la fase considerata.

### 7.2 REGOLA DELLE FASI O DI GIBBS

Lo stato termodinamico di un fluido termodinamico che si presenta in una o più fasi è descritto dalla cosiddetta *equazione di stato* che è una funzione matematica che lega le sue grandezze di stato. Quando tale funzione sia troppo complessa essa viene rappresentata graficamente e, questa rappresentazione, dà luogo a un *diagramma di stato*. L'equazione di stato di un generico sistema si può scrivere come:

$$f(p, v, T, \dots) = 0 \quad (7.1)$$

espressione che mostra simbolicamente come, per il sistema considerato, tutte le grandezze di stato sono legate attraverso la funzione  $f$  che è detta *equazione di stato*. L'equazione può coinvolgere un numero qualsiasi di grandezze di stato tuttavia il valore di alcune di esse non è indipendente: il numero delle grandezze che possono assumere valori indipendenti è determinato dalle caratteristiche del sistema ovvero dal numero  $C$  delle sue componenti chimiche e dal numero  $F$  delle fasi in cui esse sono presenti.

**Si dice *varianza  $V$*  di un sistema in equilibrio termodinamico il *numero dei gradi di libertà del sistema* ovvero il *numero delle grandezze di stato intensive che possono assumere valori indipendenti senza che cambi il numero della fasi presenti*.**

E' evidente che la frase "...che possono assumere valori indipendenti" corrisponde a dire "...i cui valori possono essere imposti liberamente" ovvero i cui valori possano essere scelti liberamente senza che cambi il numero delle fasi presenti. In altre parole la varianza corrisponde al numero di variabili che è necessario conoscere per individuare lo stato di un sistema in maniera completa. Essa può essere valutata attraverso la *regola delle fasi di Gibbs* che determina il numero  $V$  di *grandezze di stato intensive* indipendenti che definiscono univocamente lo stato termodinamico (di equilibrio) di un sistema formato da un numero  $C$  di componenti in  $F$  fasi. La **regola delle fasi di Gibbs** si esprime nella relazione:

$$V = C - F + 2 \quad (7.2)$$

Applicando tale regola si osserva che:

- per un sistema termodinamico costituito da due componenti presenti in una sola fase si ottiene:  $V = 2 - 1 + 2 = 3$ . Per esempio, sono sistemi di questo tipo: l'aria atmosferica rappresentata come una miscela tra aria secca e vapor d'acqua; una massa di acqua e alcool in fase liquida; un volume di idrogeno e ossigeno entrambi in fase gassosa.
- per un sistema termodinamico costituito da un solo componente presente in una sola fase si ottiene:  $V = 1 - 1 + 2 = 2$ . Per esempio, sono sistemi di questo tipo: una massa d'acqua liquida; un certo volume di gas; una massa di metallo.
- per un sistema termodinamico costituito da un solo componente presente in due fasi distinte si ottiene:  $V = 1 - 2 + 2 = 1$ . Per esempio, sono sistemi di questo tipo: una massa di acqua e ghiaccio; un certo volume di gas parzialmente condensato; una massa di metallo parzialmente fusa.

E' interessante notare che per un sistema termodinamico costituito da un solo componente presente in tutte tre le fasi (solida, liquida, gassosa) si ottiene:  $V = 1 - 3 + 2 = 0$ . Ciò significa che il sistema non ha in questo caso alcun grado di libertà.

### 7.3 CAMBIAMENTI DI FASE

Gli stati di aggregazione o *fasi* in cui la materia si presenta sono tre: *solido*, *liquido*, *aeriforme*. All'interno di ognuna di queste tre fasi sono possibili, come si vedrà, delle distinzioni che possono dar luogo a differenti denominazioni: valga per tutte l'esempio della fase aeriforme all'interno della quale una sostanza si suole denominare vapore o gas secondo che la fase aeriforme sia o no in stati termodinamici prossimi a quelli nei quali può avvenire il cambiamento di fase. I passaggi tra le diverse fasi prendono i nomi seguenti:

- |                                      |                         |
|--------------------------------------|-------------------------|
| • Passaggio da solido a liquido      | <i> fusione</i>         |
| • Passaggio da liquido a solido      | <i> solidificazione</i> |
| • Passaggio da solido a aeriforme    | <i> sublimazione</i>    |
| • Passaggio da aeriforme a solido    | <i> condensazione</i>   |
| • Passaggio da aeriforme e a liquido | <i> liquefazione</i>    |
| • Passaggio da liquido a aeriforme   | <i> sublimazione</i>    |

Nella pratica, tuttavia, entrambi i passaggi di fase del vapore (da vapore a solido e anche da vapore a liquido) si indicano con il nome di condensazione.

Sia dato un sistema costituito da due fasi della medesima sostanza compresenti in equilibrio: *la condizione di equilibrio viene detta condizione di saturazione ed entrambi le fasi vengono dette sature*. Per esempio, un sistema in cui siano compresenti liquido e vapore indica che esso è in *condizioni di saturazione* cioè è costituito da *liquido saturo* e *vapore saturo*. In tale situazione, un sistema bifase, monocomponente ha, come sopra ricordato, variabilità pari a 1: ciò equivale ad ammettere che è possibile la variazione di una sola grandezza termodinamica intensiva se si vuole mantenere il sistema in tali condizioni. Nella realtà, tuttavia, i sistemi non sono sempre in equilibrio. Si consideri ad esempio un sistema isolato costituito da una porzione di spazio di volume  $V$  nel quale, dopo che è stato fatto il vuoto venga introdotta una massa  $m$  di sostanza. Se  $V > m \cdot v$ , essendo  $v$  il volume specifico della sostanza, immediatamente ha inizio il fenomeno di *evaporazione* e lo spazio  $(V - mv)$ , inizialmente vuoto, si riempie di vapore. Il fenomeno perdura, facendo passare dalla fase liquida a quella di vapore una quantità sempre maggiore della massa  $m$ , fino a raggiungere la *condizione di saturazione*: la fase liquida della sostanza si presenta a questo punto in condizioni di

liquido saturo, quella aeriforme in condizioni di vapore saturo e il sistema, finalmente in equilibrio, permane in condizioni immutate nel tempo.

Se si misura allora la pressione all'interno della fase aeriforme si trova un determinato valore che rappresenta la *pressione di saturazione del vapore* per lo stato termodinamico al quale si trova il sistema: questo stesso valore è anche detto *tensione di vapore del liquido*. La *pressione di saturazione* è quindi calcolabile come:

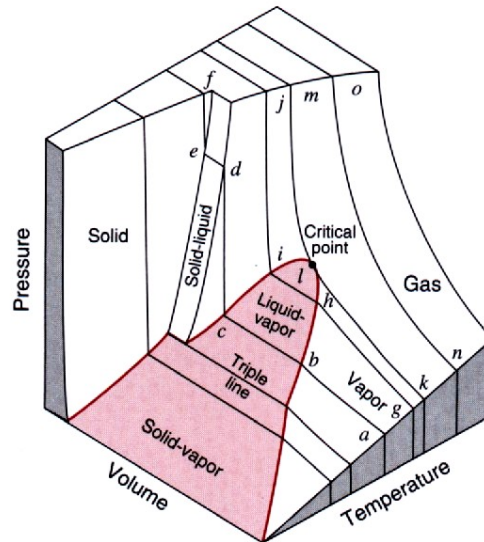
$$p_{\text{sat}} = f(T) \quad (7.3)$$

Se, mantenendo costanti tutte le altre grandezze di stato, si aumenta il volume  $V$  le condizioni di equilibrio si raggiungono sempre alla medesima pressione di saturazione ma aumenta la massa  $m_v$  della sostanza che cambia di fase. Può accadere che il volume  $V$  del sistema sia così grande che il liquido continui a evaporare senza mai raggiungere la pressione di saturazione del vapore: in tal caso tutto il liquido passerà in fase aeriforme e le condizioni raggiunte alla fine del transitorio saranno di vapore non saturo o di gas secondo quanto grande è il volume  $V$ .

Il passaggio da una fase all'altra non avviene in modo gratuito ma richiede dell'energia in quote diverse per ogni sostanza. L'energia necessaria a provocare il passaggio di fase dell'unità di massa di una determinata sostanza prende il nome, secondo il passaggio considerato, di: *calore di fusione (solidificazione)*, *calore di sublimazione (condensazione)* o *calore di evaporazione (condensazione)* di quella sostanza e la sua unità di misura è [J/kg]. Il *calore di evaporazione*  $r$  (o di vaporizzazione) è una funzione della sola temperatura.

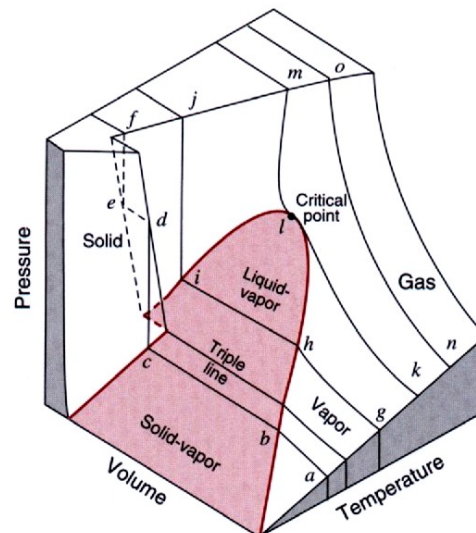
## 7.4 DIAGRAMMI DI STATO

Se si considerano tutti gli stati di aggregazione in cui può presentarsi una sostanza pura, rappresentate su un sistema di coordinate spaziali le grandezze  $p, v, T$  il legame funzionale esistente tra di esse è rappresentabile graficamente come una superficie continua formata dall'insieme delle singole superfici che descrivono ognuna gli stati della sostanza nelle singole fasi o in condizione bifasica. Se si considera un diagramma  $p - v - T$ , è possibile descriverci il comportamento di una sostanza distinguendo (vedi figura 4.1) le zone in cui coesiste un equilibrio bifase dalle zone in cui la sostanza considerata si trova in equilibrio in un dato stato di aggregazione molecolare.



**Figura 1:** Diagramma p-v-T per una sostanza pura.

Tracciando le linee isobare (uguale pressione) o le linee isoterme (uguale temperatura) è possibile seguire i cambiamenti di fase. Le curve p - v - T si presentano come in figura 4.2: è da notare il comportamento caratteristico dell'acqua (ma anche di antimonio, bismuto e gallio) che presentano una diversa inclinazione delle superfici di separazione solido - liquido. Tali sostanze infatti, durante il processo di solidificazione aumentano il volume specifico.

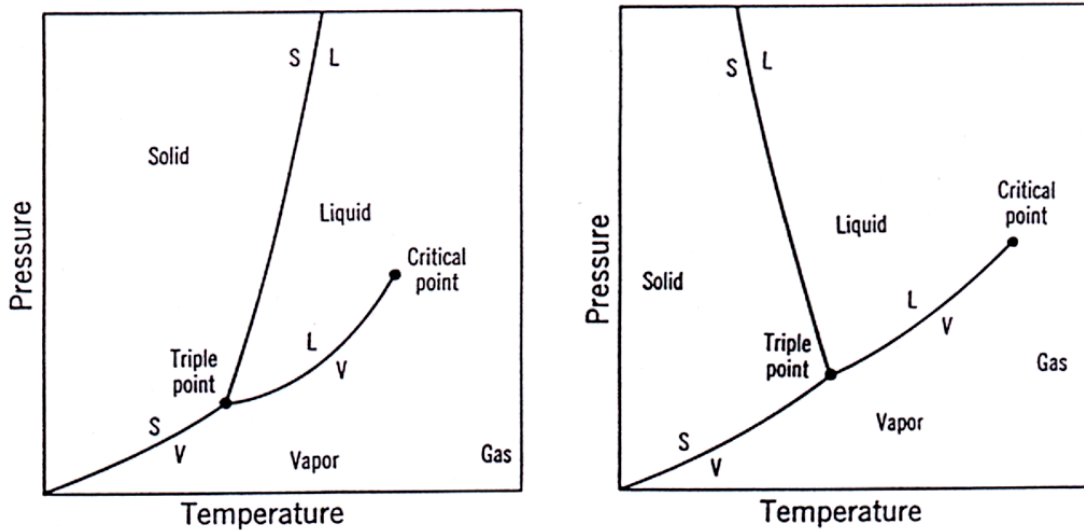


**Figura 2:** Diagramma p-v-T per l'acqua

Nel diagramma p - v -T è possibile evidenziare il punto triplo: ovvero la condizione per la quale coesistono in equilibrio le tre fasi. Per ciascuna sostanza al punto triplo

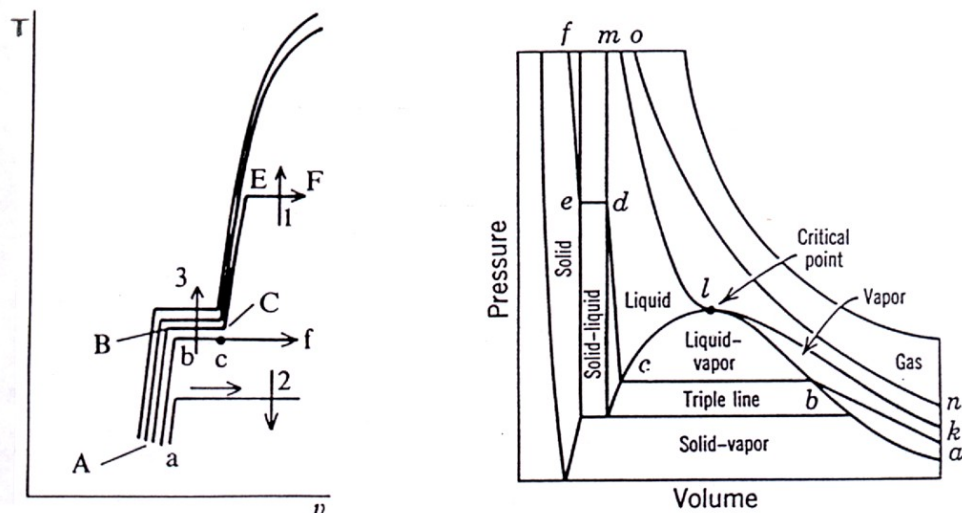
corrispondono valori delle grandezze  $p$ ,  $v$ ,  $T$  rigorosamente definiti. Per l'acqua, per esempio,  $p = 611 \text{ Pa}$ ,  $v = 0,001 \text{ m}^3/\text{kg}$ ,  $T = 273,16 \text{ K}$  o anche  $0,01 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Proiettando le diverse superfici nel piano  $p - T$ , è possibile ottenere il diagramma di equilibrio. In una tale rappresentazione le aree a due fasi si riducono a linee: i cambiamenti di fase avvengono infatti a pressione e temperatura costanti (figura 7.3)



**Figura 3:** Diagramma di equilibrio  $p$ - $T$  per una sostanza pura (a), per l'acqua (b)

Possono essere interessanti anche i diagrammi  $T - v$  e  $p - v$ : nel primo, proiettando una linea isobara, è possibile seguire i passaggi di fase (vedi in figura 4) e rilevare le eventuali anomalie nel comportamento. Il secondo è utilizzabile soprattutto per seguire le trasformazioni liquido - vapore: in esso si può infatti evidenziare con chiarezza la curva che delimita l'equilibrio bifase liquido - vapore.



**Figura 4:** Diagrammi  $T$ - $v$  e  $p$ - $v$  per una sostanza pura

Tale curva (detta *curva limite* o campana di Andrews) culmina nel punto critico, caratteristico di ciascuna sostanza. Il punto critico è caratterizzato dal fatto che tutte le proprietà dei due stati di aggregazione diventano identiche. Esso costituisce il limite oltre il quale non si riesce a distinguere, percorrendo una trasformazione isoterma, lo stato di aggregazione liquido da quello aeriforme: oltre tale isoterma (detta critica) si parla genericamente di fluido

Se il sistema effettua una trasformazione isoterma (a temperatura inferiore a quella critica: vedi figura) che parte da uno stato di equilibrio liquido L e che termina in uno stato di equilibrio nell'aeriforme G, il punto di partenza è detto di liquido sottoraffreddato (avente cioè una temperatura inferiore rispetto alla temperatura che ha il corrispondente stato di saturazione, posto sulla curva limite, ad uguale pressione  $p_L$ ), mentre lo stato di arrivo è detto di vapore surriscaldato (ovvero avente una temperatura superiore rispetto alla temperatura che ha il corrispondente stato di saturazione, posto sulla curva limite, ad uguale pressione  $p_G$ ).

## 7.5 EQUAZIONI DI STATO

Sulla base del postulato noto come *regola delle fasi*, per un fluido puro comprimibile monofase, qualsiasi grandezza intensiva può essere descritta come funzione di solo altre due grandezze intensive. Le relazioni che coinvolgono la pressione  $p$ , la temperatura  $T$  ed il volume specifico  $v$  assumono grande importanza, sono note come equazioni di stato e possono essere date nella forma implicita:

$$f(p, v, T) = 0 \quad (7.1)$$

Lo scopo più ovvio di una tale relazione è l'utilizzo che se ne può fare per la determinazione del comportamento di una sostanza in un determinato intervallo di valori di pressione, temperatura e volume specifico. Nel prossimo capitolo si approfondirà questo argomento considerando una classe di fluidi termodinamici molto interessanti: i gas ideali.

## 7.6 I GAS

### IL GAS IDEALE

Il *gas perfetto o ideale* costituisce un modello astratto del comportamento dei gas cui tendono molti gas reali a pressioni prossime a quella atmosferica. Per esso si possono ricavare leggi semplici in grado di descriverne il comportamento al variare delle

grandezze termodinamiche. Una serie di importanti leggi, che descrivono il comportamento dei gas reali a bassa pressione, e che costituiscono la base per la definizione del modello di gas ideale, furono determinate tra il secolo XVII al XIX da alcuni i ricercatori che studiavano le trasformazioni compiute dai gas reali a pressioni vicine alla pressione atmosferica.

Il primo importante risultato fu ottenuto nel 1662 da R. Boyle e, indipendentemente da lui, da E. Mariotte. Essi mostrarono che, *a temperatura costante*, il prodotto della pressione di un gas per il suo volume è una costante.

Nel 1802 G. Guy-Lussac mostrò che se si riscalda un gas a pressione costante al crescere della temperatura cresce linearmente anche il volume. Un secondo risultato mostrò che se si riscalda un gas a volume costante al crescere della temperatura cresce linearmente anche la pressione.

Questi risultati vennero infine sintetizzati in quella che viene denominata equazione di Clapeyron che descrive il comportamento dei gas atmosferici a bassa pressione riconoscendo al rapporto  $pV/T$  un valore che dipende dalla massa  $m$  del gas e da una costante  $R$  che è caratteristica di ogni singolo gas. L'equazione di Clapeyron assume pertanto la nota forma:

$$pV = mRT \quad (7.4)$$

La costante caratteristica  $R$ , che è espressa in  $[J/(kg K)]$ , ha valori diversi secondo le sostanze e viene detta *costante caratteristica del gas*. Per esempio vale: per l'aria 287, per il vapor d'acqua 461, per l'ossigeno 260, per l'idrogeno 4125  $J/(kg K)$ .

### 7.6.1 PRIMA PROPRIETÀ DEL GAS PERFETTO

Si noti che nella (7.4), portando il termine  $m$  che esprime la massa al primo membro e indicando con  $v$  il volume specifico del gas in oggetto la cui unità di misura è  $[m^3/kg]$ , l'equazione di Clapeyron può essere espressa nella forma:

$$pv = RT \quad (7.5)$$

La (7.5), sebbene in una forma particolare che richiede la determinazione della costante caratteristica specifica del gas in esame, esprime *la prima proprietà del gas perfetto*. Si osservi che essa esprime anche un legame funzionale tra le grandezze di stato intensive  $p$ ,  $v$ ,  $T$  e rappresenta pertanto anche ***l'equazione di stato del gas perfetto***. Si noti che, poichè il gas è un sistema monofase e monocomponente che per la regola delle fasi di Gibbs ha due gradi di libertà, imposti i valori di due delle tre grandezze  $p$ ,  $v$ ,  $T$  dall'equazione di stato (7.5) è possibile ricavare la terza.

Una forma più generale e indubbiamente più elegante della (7.5) si può sviluppare in seguito alla *legge di Avogadro* afferma che *volumi uguali  $V$  di gas perfetti alla*



medesima pressione e temperatura contengono un numero uguale di molecole  $n$ . Tenendo a mente questa legge è pertanto possibile legare il numero delle molecole del gas alla sua massa ed esprimere in modo più generale la (7.4). Se  $m$  è la massa [kg] e  $M$  è la massa di una molecola (detta *massa molecolare* [kg/kmol]) di un certo gas il rapporto  $m/M$  fornisce il numero  $n$  di molecole [kmol] di quel gas che sono presenti nel volume  $V$  alla temperatura  $T$ . La *legge di Avogadro* stabilisce dunque che il numero di molecole  $n$ , e quindi il rapporto  $m/M$ , è una costante per tutti i gas. Cioè si può scrivere:

$$n = \frac{m}{M} = \text{costante} \quad (7.6)$$

Dalla (7.6) risulta allora anche che  $m = n M$ . Si può allora utilizzare questa eguaglianza nella (7.4) e si ottiene:

$$pV = nMRT \quad (7.7)$$

Si osserva che il prodotto tra la massa molecolare  $M$  e la costante caratteristica  $R$  ha un valore costante per tutti i gas che vale 8314,3 [J/(kmol K)] e che qui si indica con  $R^*$ . Questo valore è detto *costante universale dei gas perfetti*. La (7.1) si può allora scrivere:

$$pV = nR^*T \quad (7.8)$$

oppure, dividendo il volume  $V$  per il numero di molecole  $n$  e ottenendo così il volume di una molecola  $v^* = V/n$  (detto *volume molare* o *volume di Avogadro* ed espresso in [m<sup>3</sup>/kmol]), l'equazione di Clapeyron si può anche scrivere:

$$p v^* = R^* T \quad (7.9)$$

Per concludere è bene notare che la prima proprietà dei gas perfetti espressa dalle varie forme della (7.4), consente di definire molte altre proprietà. Per esempio, ricordando che l'inverso del volume specifico  $v$  (che si misura in m<sup>3</sup>/kg) corrisponde alla densità  $\rho$  (che si misura in kg/m<sup>3</sup>) si ottiene:

$$\rho = \frac{p}{RT} \quad (7.10)$$

Pertanto, nota la densità  $\rho_0$  di un dato gas in un certo stato di riferimento che corrisponde alla pressione  $p_0$ , e alla temperatura  $T_0$ , è possibile ottenere la densità del gas in qualsiasi altro stato caratterizzato dalla pressione  $p$  e dalla temperatura  $T$ . Infatti dalla (7.10) risulta:

$$R = \frac{p_0}{\rho_0 T_0} R = \frac{p}{\rho T}$$

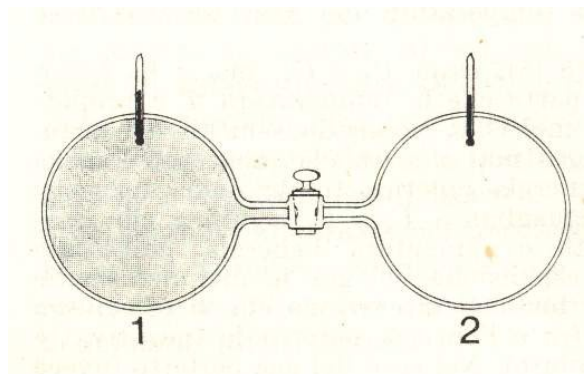
e uguagliando le due si ottiene:

$$\rho = \rho_0 \frac{p}{p_0} \frac{T_0}{T} \quad (7.11)$$

Si noti d'altra parte che la densità (al pari della pressione, della temperatura e di tutte le altre grandezze di stato) si può definire numericamente solo attraverso le sue variazioni rispetto ad uno stato di riferimento: usualmente si assumono come riferimento le condizioni standard  $T_0 = 273.15 \text{ K}$  e  $p_0 = 101315 \text{ Pa}$ .

### 7.6.2 SECONDA PROPRIETÀ DEL GAS PERFETTO

La determinazione della seconda proprietà del gas ideale può essere fatta derivare dalla classica esperienza sull'espansione irreversibile di un gas condotta da Joule.



**Figura 5:** *Esperienza di Joule*

L'esperienza può venire realizzata immergendo due recipienti rigidi, tra loro collegati tramite una valvola, in un serbatoio d'acqua reso adiabatico per poterlo utilizzare come calorimetro.

In uno dei due recipienti, avente volume  $V_1$ , è contenuta una massa  $m$  di gas a pressione  $p_1$ ; e con temperatura  $T_1$  uguale a quella dell'acqua contenuta nel calorimetro; nel secondo recipiente di volume  $V_2$ , è invece stato prodotto il vuoto. Dopo un certo tempo, abbastanza lungo perché l'intero sistema si porti in equilibrio termico e assuma temperatura  $T_{k,r}$ , la valvola viene aperta ed il gas viene fatto espandere nel secondo recipiente. Dopo tale operazione il volume riempito dal gas, comprendendo anche il secondo recipiente, diviene  $V_f = (V_1 + V_2)$ , mentre la pressione diminuisce.

Agendo con pressioni iniziali  $p_1$  sufficientemente basse (condizione alla quale il comportamento dei gas reali approssima molto bene quello del gas perfetto), Joule constatò che la temperatura del sistema non subiva variazioni ovvero che la

temperatura  $T_k$ , alla fine del processo si manteneva uguale a quella iniziale  $T_1$ . Il processo, pertanto, si poteva considerare isoterma. D'altra parte, poiché i recipienti erano rigidi essi non davano luogo neppure a scambi di lavoro tra il gas e l'acqua del calorimetro e la trasformazione subita dal gas si poteva considerare *isoterma e a lavoro nullo* o, in altre parole, ad *energia interna costante*. Dalla reiterazione dell'esperienza di Joule, o più elegantemente con processi matematici, si può dimostrare ovvero che *per un gas perfetto l'energia interna è solo funzione della temperatura assoluta T*.

Più esattamente, come si vedrà nel seguito, l'energia interna è una funzione lineare della temperatura. E' infatti:

$$\Delta u = c_v \Delta T \quad (7.12)$$

### 7.6.3 TERZA PROPRIETÀ DEL GAS PERFETTO

Dalle suddette proprietà dei gas perfetti se ne deduce anche una terza. Ricordando infatti che la definizione di entalpia è:  $h = (u + p v)$  si vede che entrambi gli addendi al secondo membro sono delle funzioni della temperatura e si deduce, pertanto, che *l'entalpia di un gas perfetto è solo funzione della temperatura*. Più esattamente, come si vedrà nel seguito, l'entalpia è una funzione lineare della temperatura. E' infatti:

$$\Delta h = c_p \Delta T \quad (7.13)$$

### 7.6.4 CALORI SPECIFICI DEL GAS PERFETTO

Il *calore specifico a volume costante* di qualsiasi sostanza è, per definizione, il rapporto tra la quantità di calore che si deve fornire alla massa unitaria della sostanza per far variare la sua temperatura di un grado mediante una trasformazione a volume costante.

In generale si ha allora:

$$c_v = \frac{dq}{dT} = \left( \frac{\partial u}{\partial T} \right)_v \quad (7.14)$$

Il *calore specifico a pressione costante* di qualsiasi sostanza è, per definizione, il rapporto tra la quantità di calore che si deve fornire alla massa unitaria della sostanza per far variare la sua temperatura di un grado mediante una trasformazione a pressione costante. Come si è visto in precedenza, in generale si ha allora:

$$c_p = \frac{dq}{dT} = \left( \frac{\partial h}{\partial T} \right)_p \quad (7.15)$$

Nel caso dei gas perfetti, tuttavia, sia l'energia interna che l'entalpia sono funzioni univoche della temperatura e le espressioni del *calore specifico a volume e a pressione costante* diventano rispettivamente:

$$c_v = f(T) \quad c_p = f(T)$$

Il fatto che  $c_v$  e  $c_p$  siano funzioni della sola temperatura permette di stabilire tra loro una relazione. Ricordando che la definizione di entalpia pone:

$$h = u + p v$$

e che per il gas perfetto:

$$p v = R T$$

si ottiene anche:

$$h = u + R T$$

Una variazione infinitesima di entalpia può allora essere descritta dall'equazione:

$$dh = du + R dT$$

Dividendo entrambi i membri per  $dT$  si ottiene infine:

$$\frac{dh}{dT} = \frac{du}{dT} + R$$

che corrisponde a:

$$\frac{dh}{dT} + \frac{du}{dT} = R$$

o anche:

$$c_p - c_v = R \quad (7.16)$$

Da ciò risulta:

$$c_p = R + c_v$$

Si può ora definire il rapporto:

$$\frac{c_p}{c_v} = k \quad (7.17)$$

nel quale  $k$  ha un valore sempre maggiore dell'unità che vale: 5/3, cioè 1,66, per i gas monoatomici; 7/5, cioè 1,40, per i gas biatomici; 4/3, cioè 1,33, per i gas triatomici. Dalle ultime due equazioni si ricava inoltre:

$$c_v = \frac{1}{k-1} R \quad c_p = \frac{k}{k-1} R \quad (7.18)$$

Dalle (7.18) si vede che i calori specifici a volume e pressione costante per un gas ideale sono delle costanti essendo, per un dato gas con comportamento ideale, costanti sia  $R$  che  $k$ . Per questo fatto, come già si è visto, si deduce che l'energia interna e l'entalpia sono funzioni lineari della temperatura.

## 7.8 I LIQUIDI

### 7.8.1 IL MOTO DEI FLUIDI

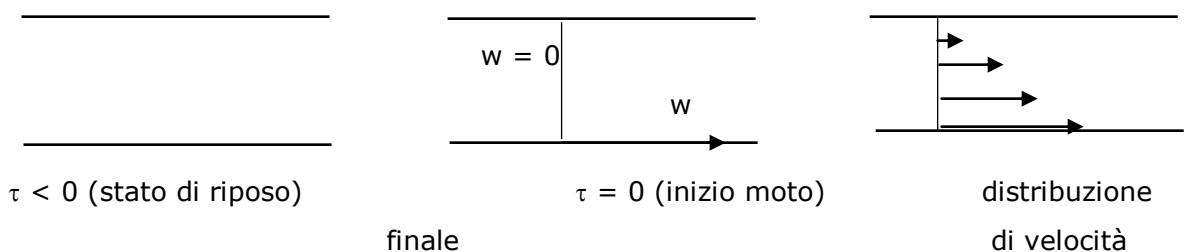
Consideriamo un fluido (gas o liquido) contenuto tra due superfici parallele molto estese di area  $A$ , separate da una distanza  $d$  molto piccola. Il sistema è inizialmente in quiete; all'istante  $\tau = 0$ , la piastra inferiore inizia a muoversi con velocità  $w$  costante in direzione  $x$ .

Il fluido acquista quantità di moto che, in regime stazionario, comporta lo stabilirsi di un profilo di velocità come in figura.

Allo stato finale, per mantenere la piastra in moto è necessaria una forza costante  $F$  che può essere espressa dalla relazione:

$$F = \mu A w / d \quad (7.19)$$

$\mu$  = viscosità dinamica [kg/(m s)]



**Figura 6:** Profilo di velocità in un condotto

Può essere più utile riscrivere la precedente relazione considerando la forza per unità di area che viene definita come tensione tangenziale (al moto) e riferendo tale grandezza alla componente della velocità in direzione del moto ( $w_x$ ):

$$\tau_{xy} = - \mu \frac{dw_x}{dy} \quad (7.20)$$

relazione che esprime la legge di Newton della viscosità.

I fluidi che seguono tale legge sono detti fluidi newtoniani: sono fluidi newtoniani tutti i gas e la maggior parte dei liquidi. Non obbediscono a questa legge liquidi con particolato sospeso, polimeri,...

### 7.8.2 STRATO LIMITE DINAMICO

Si consideri il moto di un fluido lungo una piastra piana: la velocità  $w$  sia in prevalenza parallela alla piastra considerata in modo da poter ritenere  $w = u_{\infty}$ . In vicinanza alla parete, le particelle in contatto con la superficie stessa assumono velocità nulla.

Queste particelle ritardano il moto delle particelle adiacenti sino ad una distanza  $y = \delta$  dalla superficie, distanza alla quale l'effetto descritto diviene trascurabile. Questo ritardo è associato alla presenza dello sforzo tangenziale al moto  $\tau$ , che agisce in piani paralleli alla direzione del moto stesso.

Al crescere della distanza dalla superficie considerata cresce la componente della velocità parallela alla superficie sino alla condizione data di  $u_{\infty}$ ; al crescere della distanza dal bordo di ingresso, cresce lo spessore  $\delta$  dello strato limite aumentando gli effetti della viscosità nel flusso.

Lo *strato limite* è la regione nella quale si manifesta un gradiente di velocità rilevante, uno sforzo tangenziale proporzionale al gradiente stesso; lo spessore locale  $\delta$  dello strato limite è tale che risulta  $u = 0,99 u_{\infty}$ .

La Figura 2 evidenzia lo sviluppo dello strato limite dinamico su di una lastra piana.

Come precedentemente indicato, assumendo il fluido newtoniano, lo sforzo tangenziale alla superficie  $\tau_s$ , si può determinare da:

$$\tau_s = \mu \left. \frac{\partial u}{\partial y} \right|_{x=0} \quad (7.21)$$

$\mu$  = viscosità dinamica [kg/(m s)];

$u$  = componente della velocità nella direzione del moto [m/s].

Nell'esaminare un qualsiasi problema di moto dei fluidi, per prima cosa, è indispensabile precisare il regime di moto. Si tratta cioè di esaminare se il regime è di tipo laminare o turbolento.

Questi due regimi di moto si possono descrivere esaminando un flusso che lambisce una lastra piana. Nelle vicinanze della lastra, dopo averne imboccato l'attacco, il fluido modifica il proprio regime di moto e si sviluppa il moto laminare.

Nel regime di moto laminare, il fluido procede in modo che è possibile identificarne le linee di corrente caratterizzate da componenti note o dipendenti dal tempo della velocità in entrambe le direzioni  $x$  e  $y$ . In particolare la componente normale alla

direzione del moto contribuisce in modo significativo al trasporto di energia, massa e momento.

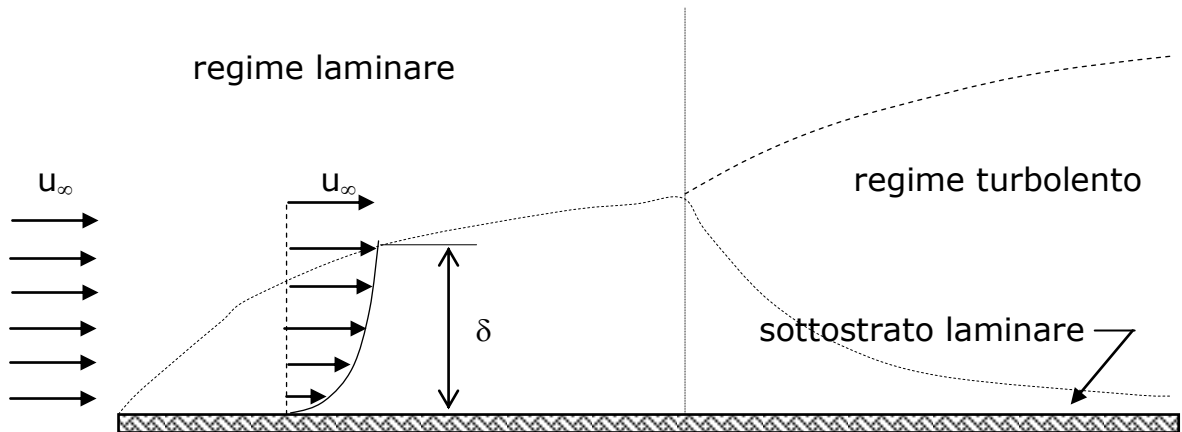
Diversamente, nel caso di moto turbolento, le traiettorie del fluido sono irregolari: le fluttuazioni della velocità provocano un aumento degli attriti e dei fenomeni di trasporto. Non vi sono leggi precise e determinabili che consentono la determinazione delle componenti della velocità.

Nella regione di moto turbolento pienamente sviluppato, lo spessore dello strato limite è distinto in tre zone: a) un sottostrato laminare, in cui il fenomeno di trasporto è prevalentemente di tipo diffusivo e in cui i profili di velocità sono quasi lineari; b) una regione detta *buffer layer*, nella quale i fenomeni di trasporto sono sia diffusivi che macromolecolari; c) la zona turbolenta, in cui il trasporto di massa ed energia è di tipo macromolecolare.

Tra la zona laminare e quella turbolenta vi è una zona di transizione: per lastra piana, si trova che tale regione è determinabile in funzione della scabrezza superficiale e del livello di turbolenza del fluido indisturbato.

Il rapporto tra le forze di inerzia e le forze viscosive è un fattore primario della stabilità del flusso laminare: se tale rapporto è basso, le perturbazioni si smorzano ed il deflusso può procedere in modo laminare in ogni punto, mentre se il rapporto supera un valore determinato, le perturbazioni si amplificano e si vengono a determinare le configurazioni di mescolamento tipiche della turbolenza. Per una lastra piana, si trova che il rapporto assume un valore critico tra  $10^5$  e  $3 \cdot 10^6$  ed è determinabile in funzione della scabrezza superficiale e del livello di turbolenza del fluido indisturbato.

Per moto all'interno di condotte, il valore del rapporto critico si riduce a 2300 (anche se occorre superare 10 000 per avere turbolenza pienamente sviluppata).



**Figura 7:** Sviluppo dello strato limite dinamico su lastra piana

Si consideri un condotto (per semplicità monodimensionale) ed in particolare il sistema fluido contenuto tra le sezioni 1-1 e 2-2 nell'istante generico  $\tau$ . All'istante  $\tau + \Delta\tau$ , il fluido sarà compreso tra le sezioni 1'-1' e 2'-2'.

La variazione di energia cinetica del sistema nell'intervallo di tempo  $\Delta\tau$  è uguale alla somma dei lavori delle forze interne ed esterne al sistema eseguiti nell'intervallo considerato.

$$\Delta E_k = \Sigma L^{(e)} + \Sigma L^{(i)} \quad (7.22)$$

$L^{(e)}$  = lavori forze esterne;

$L^{(i)}$  = lavori forze interne

Esplicitando i diversi termini si ottiene, per un sistema monodirezionale in regime stazionario:

$$\frac{w_2^2 - w_1^2}{2} + g(z_2 - z_1) + \int_1^2 \frac{dp}{\rho} + R_{12} + L'_{\text{utile},12} = 0 \quad (7.23)$$

$w$  = velocità nelle sezioni, 1 e 2;

$z$  = altezza delle sezioni 1 e 2 rispetto ad un sistema di riferimento;

$g$  = accelerazione di gravità;

$dp$  = variazione di pressione;

$\rho$  = densità del fluido [ $\text{kg/m}^3$ ]

$R_{12}$  = lavoro per unità di massa delle forze di attrito; le forze di attrito si suppongono essere localizzate sulla superficie interna del condotto;

$L'_{\text{utile},12}$  = lavoro per unità di massa scambiato direttamente con l'esterno.

Nel caso di un fluido incomprimibile, per un tratto di condotto senza attrito ( $R_{12} = 0$ ) e con scambio di lavoro con l'esterno nullo, si ottiene la seguente relazione:

$$\frac{w_2^2 - w_1^2}{2} + g(z_2 - z_1) + \frac{p_2 - p_1}{\rho} = 0 \quad (7.24)$$



relazione nota come trinomio di BERNOULLI.

La relazione può essere scritta come differenza di pressione:

$$\rho \frac{w_2^2 - w_1^2}{2} + \rho g(z_2 - z_1) + (p_2 - p_1) = 0 \quad (7.25)$$

o come differenze di quote:

$$\frac{w_2^2 - w_1^2}{2g} + (z_2 - z_1) + \frac{p_2 - p_1}{\rho g} = 0 \quad (7.26)$$

nell'ipotesi di densità costante (fluido incomprimibile).

Esaminiamo la seconda forma della relazione.

Ora se il fluido si muove in direzione orizzontale, il termine  $[\rho g (z_2 - z_1)]$  è nullo e la relazione si riduce a:

$$\rho \frac{w_2^2 - w_1^2}{2} + (p_2 - p_1) = 0 \quad (7.27)$$

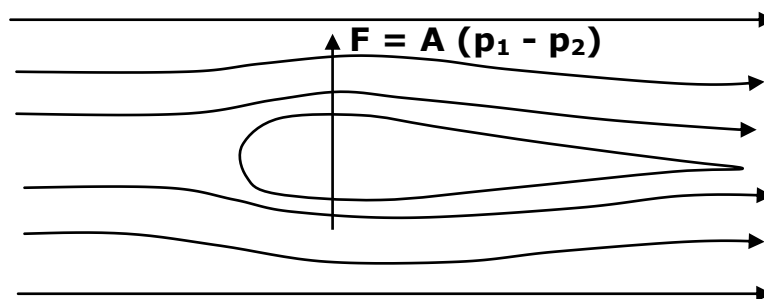
In un condotto orizzontale, quanto maggiore è la velocità, tanto minore è la pressione. Questo effetto può essere sfruttato in un profilo alare: il profilo è disegnato in modo che la velocità dell'aria sia più elevata nella parte superiore del profilo, il che provoca una pressione maggiore sotto l'ala che sopra.

Il risultato è una forza verso l'alto pari a:

$$F = A (p_1 - p_2) = \frac{1}{2} A \rho \cdot (w_2^2 - w_1^2) \quad (7.28)$$

1 riferito alla parte inferiore dell'ala;

2 riferito alla parte superiore dell'ala.



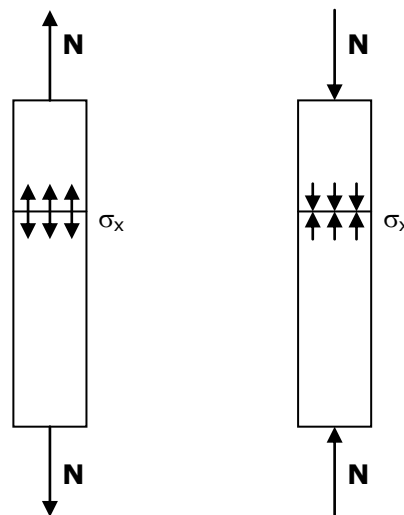
**Figura 8:** Profilo palare e portanza

## 7.9 I SOLIDI

## LE SOLLECITAZIONI

L'esperienza insegna che ogni corpo solido si deforma sotto l'azione di forze esterne e che al cessare di queste tende più o meno a riprendere la forma primitiva. Questa tendenza è una proprietà posseduta in diversa misura da tutti i corpi e si chiama *elasticità*. Non esistono corpi perfettamente elastici né perfettamente anelastici. Si può quindi pensare la deformazione di un corpo costituita da due parti: una *deformazione elastica* che scompare al cessare della sollecitazione che l'ha prodotta e una *deformazione permanente* che rimane anche dopo. Tuttavia per certi corpi l'esperienza mostra che se la sollecitazione non ha superato un certo limite, la deformazione permanente è inapprezzabile. Entro tale limite, detto *limite di elasticità*, questi corpi possono considerarsi elastici, dal momento che la deformazione praticamente si annulla al cessare della sollecitazione.

Se misuriamo la deformazione di un corpo prodotta da una forza gradatamente crescente, inizialmente essa varia in misura praticamente proporzionale alla forza, poi cresce più rapidamente. Se dunque non si supera un certo limite, detto limite di proporzionalità, la deformazione è proporzionale alla forza agente. Questa legge è detta legge di Hooke, essendo stata enunciata da Roberto Hooke nel 1678 nei termini "ut tensio sic vis". Facciamo un esempio. Si consideri una trave rettilinea di sezione retta costante, di peso trascurabile e soggetta soltanto a due sistemi di forze uguali e contrarie, applicate alle due sezioni estreme, aventi direzione normale alla sezione della trave e risultante passante per il baricentro della sezione.



**Figura 9:** *Trazione e compressione su una trave*

Questo sforzo assiale risulta costante in tutte le sezioni ed è uguale, in modulo, al modulo della risultante  $N$  di ciascuno dei due sistemi di forze. Indicata con  $x$  l'asse della trave, in ogni sezione retta di area  $A$  si hanno delle tensioni normali  $\sigma_x$  (dirette

secondo l'asse x) la cui risultante deve fare equilibrio alla forza esterna N. Lo sforzo normale N fa variare la lunghezza della trave. L'entità della deformazione non è però caratterizzata dalla variazione  $\Delta l$  della lunghezza della trave, poiché uno stesso  $\Delta l$  è più importante in una trave corta che in una lunga, ma dall'allungamento o dall'accorciamento unitario (ossia per unità di lunghezza), perciò sarà:

$$\varepsilon_x = \frac{\Delta l}{l} \quad (7.29)$$

La quantità  $\varepsilon_x$  è detta *dilatazione* (nella direzione x) ed è il rapporto di due lunghezze, quindi è un numero adimensionale.

La legge di Hooke ci assicura che se non si oltrepassa il limite di proporzionalità, la dilatazione è proporzionale alla tensione che la provoca, per cui si ha:

$$\varepsilon_x = \frac{\sigma_x}{E} \quad (7.30)$$

dove il fattore E di proporzionalità fra  $\sigma_x$  ed  $\varepsilon_x$  si chiama *modulo di elasticità normale* o *modulo di Young* del materiale costituente la trave. Si tenga presente che con il perfezionarsi dei mezzi di misura si è trovato che l'uguaglianza precedente è soddisfatta soltanto per alcuni metalli, come il ferro e gli acciai, mentre per altri materiali, come la ghisa e le pietre, la dipendenza fra  $\sigma$  ed  $\varepsilon$  non è esattamente lineare e può essere rappresentata dalla formula di Bach-Schule:

$$\varepsilon = a\sigma^n \quad (7.31)$$

dove n è un numero poco maggiore dell'unità.

Tuttavia, la legge di Hooke si assume come fondamento della Teoria dell'elasticità e della Scienza delle costruzioni per la semplicità che ne risulta.

Si tenga presente, inoltre, che il modulo di Young, definito come quoziente costante fra la tensione e la corrispondente dilatazione ( $E = \sigma_x / \varepsilon_x$ ) è valido nel caso di solidi tesi in una sola direzione x, poiché nel caso di due o tre tensioni si hanno relazioni più complesse. Poiché  $\varepsilon$  è un numero, il modulo di Young ha la stessa dimensione di  $\sigma$ , quindi, essendo  $\sigma = F/A = [F/L^2]$ , E si misura in kgf/cm<sup>2</sup> oppure kgf/mm<sup>2</sup> e in tf/cm<sup>2</sup>. Ad esempio, sperimentando con una barra di ferro omogeneo si trova che quando  $\sigma$  vale 500 kgf/cm<sup>2</sup>, l'allungamento della barra è  $2,5 \times 10^{-4}$ ; ossia  $\varepsilon$  vale 0,00025. Perciò si ricava per il ferro:

$$E = \frac{500}{0,00025} = 2\,000\,000 \text{ [kgf/cm}^2\text{]}$$

Il modulo E è tanto maggiore quanto più rigido è il materiale. Per i materiali di impiego più frequente esso vale:

<b>MATERIALE</b>	<b>MODULO DI YOUNG</b>
Ferro omogeneo	2 000 000 - 2 150 000 [kgf/cm <sup>2</sup> ]

Acciai diversi	2 100 000 – 2 200 000 [kgf/cm <sup>2</sup> ]
Ghisa	800 000 – 1 000 000 [kgf/cm <sup>2</sup> ]
Rame in fili	1 200 000 [kgf/cm <sup>2</sup> ]
Alluminio in fili	750 000 [kgf/cm <sup>2</sup> ]
Legno (in media)	100 000 [kgf/cm <sup>2</sup> ]
Calcestruzzo di cemento	150 000 – 350 000 [kgf/cm <sup>2</sup> ]
Granito	250 000 [kgf/cm <sup>2</sup> ]

**Nota:** 1 kgf/ cm<sup>2</sup> = 98066,5 Pa

A questo punto possiamo definire corpi elastici dei corpi le cui deformazioni sono piccolissime rispetto alle loro dimensioni, sono totalmente elastiche e variano secondo la legge di Hooke. Inoltre un corpo elastico è detto isotropo se le sue proprietà elastiche sono uguali in tutte le direzioni; nella pratica è molto difficile che un materiale sia isotropo, per esempio la lavorazione dei metalli, quale la laminazione, rende diverse le proprietà elastiche nelle varie direzioni; i corpi fibrosi come il legno, le rocce stratificate e i cristalli non sono affatto isotropi.

## **BIBLIOGRAFIA**

- R.C. Reid, J.M. Prausnitz, B.E. Poling, *The properties of gases & liquids*, Mc Graw Hill int. Ed. - Fourth Ed. 1987
- R.E. Sonntag, C. Borgnakke, G. J.Van Wylen, *Fundamentals of Thermodynamics*, John Wiley & Sons, 1998
- K. Wark, *Advanced thermodynamics for engineers*, Mc Graw Hill int. Ed. - 1995
- A. Cavallini, L. Mattarolo, *Termodinamica Applicata*, CLEUP - Padova - 1992
- O. Belluzzi, *Scienza delle Costruzioni*, Zanichelli, Bo, 1978