

15. STATO LIQUIDO

15.1. Legami dipolari

D. Gli atomi, le molecole e gli ioni di una sostanza allo stato liquido possiedono una energia tale da superare le forze di coesione; questa energia tende ad allontanare le particelle le une dalle altre senza che aumentino troppo le distanze tra loro. Le particelle sono libere di scorrere le une sulle altre e di conseguenza un liquido possiede un volume proprio ma non ha forma propria, acquistando quella del recipiente che lo contiene, senza peraltro riempirlo come farebbe un gas.

R. A che cosa sono dovute le forze di coesione tra le particelle di un liquido?

D. Mi ha fatto la stessa domanda a proposito dei gas reali: tra le molecole di liquidi apolari si stabiliscono legami di van der Waals. Nei liquidi costituiti da molecole polari si possono stabilire anche *legami dipolari*. Il risultato è la formazione di aggregati molecola-molecola o molecola-ione, in cui le zone elettricamente cariche di una particella sono attratte da zone cariche di elettricità di segno contrario, altre molecole polari o ioni.

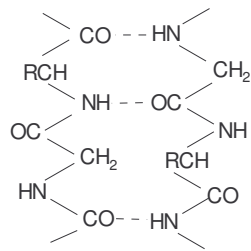
Esempi. a) Il manifestarsi di forze di attrazione tra le molecole è un fenomeno simile a quello che avviene quando si getta su un tavolo una manciata di ancorine per agitatori magnetici: si formano aggregati disordinati dovuti agli effetti attrattivi dei poli eteronimi e agli effetti repulsivi dei poli omonimi venuti casualmente in contatto. In modo analogo, quando due molecole polarizzate di una sostanza vengono in contatto, secondo le reciproche posizioni si possono manifestare interazioni attrattive e repulsive ma in genere prevalgono le prime.

b). Nelle soluzioni acquose di un sale C^+A^- non esistono ioni C^+ o A^- «nudi»: i cationi C^+ attraggono alcune molecole di acqua circostanti formando aggregati $C(OH_2)_n^+$ e gli anioni A^- attraggono alcune molecole di acqua formando aggregati $A(H_2O)_n^-$.

15.2. Legame idrogeno

D. Un particolare legame dipolare è il *legame idrogeno*, debole ma non per questo poco importante; la sua energia è $8\div 42$ kJ/mol, nettamente

inferiore alle energie dei legami covalenti, dell'ordine di centinaia di kilojoule alla mole. I legami idrogeno si stabiliscono tra molecole fortemente polari contenenti *atomi molto elettronegativi* (fluoro, ossigeno e zolfo) legati all'idrogeno. Oltre a questi legami idrogeno *intermolecolari* si possono stabilire anche legami idrogeno nell'interno di una molecola organica, per esempio tra atomi di ossigeno e di idrogeno di aggruppamenti CO, OH, NH, ecc. (legami idrogeno *intramolecolari*).



Legami idrogeno intramolecolari (tratteggiati) in un frammento di poliammide.

Esempi. a) Le molecole dell'acido fluoridrico tendono a costituire associazioni molecolari $(HF)_n$ in cui un atomo di idrogeno di una molecola $\delta^+H-F^{\delta-}$ forma un legame idrogeno con un atomo di fluoro di una molecola vicina. Per questo motivo, l'acido fluoridrico è un acido debole (come vedremo più avanti) mentre gli acidi HCl, HBr e HI, in cui il legame idrogeno è trascurabile, sono forti.

b) L'acqua tende a formare associazioni molecolari $(H_2O)_n$ in cui un atomo di idrogeno di una molecola $\delta^+H-O-\underset{\delta^-}{H}$ forma un legame idrogeno con un atomo di idrogeno di

una molecola vicina. Ciò spiega perché le temperature di fusione e di ebollizione dell'acqua sono notevolmente più alte di quelle di composti simili quali H_2S , H_2Se , H_2Te e altri idruri. Così ad esempio, alla temperatura ambiente, H_2S è gassoso (solido fonde a $-83^\circ C$ e liquido bolle a $-62^\circ C$) mentre l'acqua è liquida, fonde a $0^\circ C$ e bolle a $100^\circ C$.

c) La conformazione a elica del DNA è dovuta alla formazione di ponti di idrogeno intramolecolari tra atomi di idrogeno di aggruppamenti NH e atomi di ossigeno di aggruppamenti CO. Si stabiliscono legami idrogeno intramolecolari tra gruppi NH e CO anche tra le catene di molti plastomeri, come ad esempio nelle poliammidi (nailon).

15.3. Alcune proprietà dei liquidi

D. Caratteristiche di un liquido sono:

* *Isotropia*. Come i gas, i liquidi sono isotropi, possedendo, a differenza dei solidi, uguali proprietà in tutte le direzioni.

* *Incompressibilità*. Le particelle dei liquidi, a differenza di quelle dei gas, sono molto vicine; per effetto della pressione, il loro volume non diminuisce apprezzabilmente.

* *Dilatazione termica*. Per azione della temperatura, i liquidi aumentano di volume.

Esempio. Il coefficiente di dilatazione termica cubica dell'acqua, a 20 °C, è 210 J/kg·K e quello del mercurio è 182 J/kg·K. I comuni termometri a mercurio sono basati sulla dilatazione termica di questo metallo; poichè il mercurio congela a - 39 °C, per misurare temperature più basse lo si sostituisce con etanolo (congela a - 114 °C) o con pentano (congela a - 130 °C).

**Densità*. Come per i solidi e i gas, per effetto della dilatazione termica, la densità diminuisce con l'aumentare della temperatura. Fa eccezione l'acqua, come abbiamo visto quando abbiamo parlato delle grandezze fisiche.

Tab. 15/1. Densità di alcuni liquidi. (kg/dm³ a 20 °C).

	<i>d</i>		<i>d</i>
etere etilico	0,71	olio di oliva	0,92
benzina	0,72	cloroformio	1,49
acetone	0,79	tetraclorometano	1,59
etanolo	0,80	acido solforico	1,84
benzene	0,88	mercurio	13,5

R. Che cosa è il coefficiente di dilatazione termica?

D. Si deve distinguere tra dilatazione lineare, areica e cubica. Il coefficiente di dilatazione termica *lineare* è il coefficiente di proporzionalità α nell'equazione che governa la dilatazione termica di un oggetto filiforme: $l_t = l_0 (1 + \alpha t)$, dove l_0 è la lunghezza a 0 °C e l_t la lunghezza alla temperatura t . Il coefficiente di dilatazione termica *areica* è il coefficiente β nell'equazione $A_t = A_0 (1 + \beta t)$, dove A_0 è l'area di una superficie a 0 °C e A_t è l'area alla temperatura t . Il coefficiente di dilatazione termica *cubica* è il coefficiente γ dell'equazione $V_t = V_0 (1 + \gamma t)$, dove V_0 è il volume a 0 °C e

V_t il volume alla temperatura t . I tre coefficienti si esprimono in *kelvin reciproco* (K^{-1}) o in *grado Celsius reciproco* ($^{\circ}C^{-1}$). Per i gas, $\gamma \approx 1/273 \text{ }^{\circ}C^{-1}$, come abbiamo visto.

15.4. Flusso di un liquido

D. In senso largo, per *flusso* si intende la quantità di materia, o di energia, che attraversa perpendicolarmente una determinata superficie nell'unità di tempo.

Il flusso di un liquido in un condotto è detto *portata* (Q) ed è il volume V che attraversa una sezione del condotto in un tempo t ; $Q = V/t$. L'unità di misura SI della portata è il *metro cubo al secondo* (m^3/s).

Esempio. La portata media del sangue nel sistema circolatorio in un adulto è $\approx 87 \text{ cm}^3/s$, corrispondenti a $\approx 5,2 \text{ l/min}$.

Quando un liquido *ideale*, supposto incompressibile e privo di attriti tra le particelle che lo compongono, scorre lentamente in un condotto a portata costante, la velocità delle sue particelle è la stessa in ogni punto del condotto.

Ad un aumento della sezione del condotto corrisponde una diminuzione della velocità del liquido e viceversa. «La velocità di un liquido ideale è inversamente proporzionale alla sezione del condotto in cui scorre». E' questa una legge dovuta a Leonardo da Vinci (1452-1519). Indicando con v_1 la velocità del liquido che attraversa una sezione S_1 del condotto e con v_2 la velocità del liquido che attraversa una sezione S_2 , per un liquido ideale si ha

$$v_1 : v_2 = S_2 : S_1$$

Quando il condotto è cilindrico, poichè la sezione è direttamente proporzionale al quadrato del diametro D , vale la proporzione

$$v_1 : v_2 = D_2^2 : D_1^2$$

Il sangue arterioso circola raggiungendo tutte le parti del corpo attraverso vasi via via più piccoli: arterie, arteriole, capillari e quindi...

R. ... la velocità del sangue aumenta progressivamente con il diminuire del diametro dei vasi.

D. No. Avviene il contrario: la velocità del sangue è alta nell'aorta e bassissima nei capillari. Il fenomeno è spiegabile considerando che, se il diametro D_1 è quello dell'aorta, il diametro D_2 non è quello di un singolo capillare ma la somma dei diametri di tutti i capillari. La velocità del sangue nell'aorta di un cane (diametro medio 10 mm) è di circa 30 cm/s. I capillari hanno un diametro medio di 0,008 mm ma sono circa un miliardo e duecento milioni.

15.5. Moto di un liquido reale

D. Per un liquido *reale* che scorre in un condotto, anche se la sezione non varia, la pressione diminuisce nel senso del moto. Tra due sezioni di un tubo vi è sempre una differenza di pressione Δp chiamata *perdita di carico*, che si verifica perchè una parte dell'energia del liquido viene dissipata in calore per effetto dell'attrito che si manifesta tra le particelle che scorrono e tra le stesse e le pareti del condotto. La perdita di carico viene accentuata dalle eventuali brusche diminuzioni della sezione del tubo per la presenza di valvole, gomiti, griglie o altri ostacoli.

Esempio. Nella grande circolazione, la pressione del sangue, che nel ventricolo sinistro è circa 120 torr, decresce gradualmente nei vasi periferici fin quasi ad annullarsi; è la pompa cuore che produce la pressione necessaria affinché il sangue possa riprendere a circolare.

A basse velocità, un liquido defluisce in un tubo cilindrico come se fosse costituito da tante lamelle cilindriche concentriche scorrenti le une sulle altre. In questo caso si parla di *regime laminare*. Le lamelle hanno velocità diversa: una lamella veloce tende a trascinare una lamella adiacente più lenta e questa, a sua volta, frena quella più veloce con cui viene in contatto.

Mi dica un po'. Quali sono le lamelle più lente e quelle più veloci?

R. Le lamelle in contatto con le pareti del tubo saranno le più lente mentre la lamella assiale sarà la più veloce.

D. Quando la velocità del liquido aumenta, ad una certa velocità, detta *velocità critica*, che dipende da molti fattori, il moto cessa di essere laminare e diventa *turbolento*, o vorticoso; le particelle descrivono traiettorie irregolari a velocità variabili e nel liquido compaiono vortici.

Esempio. Il sangue scorre nelle arterie e nelle vene con regime laminare che diventa turbolento - producendo rumori caratteristici - nel cuore, nel primo tratto dell'aorta, in alcuni stati patologici e quando si misura la pressione arteriosa.

R. A proposito, su quale principio è basata la misura della pressione arteriosa?

D. L'apparecchio per la misura della pressione arteriosa si chiama *sfigmomanometro* (dal greco *sphygmós*, polso).

Il medico, mentre ausculta il polso con lo stetoscopio, comprime l'aria nel manicotto dello sfigmomanometro provocando un restringimento dell'arteria omerale. Per la legge di Leonardo la velocità del sangue aumenta e, raggiunto un valore critico, il regime passa da laminare a turbolento, producendo rumore. Continuando a stringere il braccio, il manicotto chiude l'arteria omerale impedendo il flusso di sangue e il rumore cessa. A questo punto, aprendo lentamente e gradualmente la valvola del manicotto, quando il rumore ricompare il manometro fornisce la pressione massima, o *sistolica* (~ 16 kPa, ovvero ~ 120 mmHg per un adulto da 20 a 40 anni). Poi, il rumore scompare di nuovo per il ritorno del sangue al moto laminare: a questo punto il manometro indica la pressione minima, o *diastolica* (~ 11 kPa ovvero ~ 80 mmHg per un adulto da 20 a 40 anni).

15.6. Viscosità dinamica (η)

R. Ho letto da qualche parte che l'olio di oliva è più denso dell'acqua. Ho qualche dubbio.

D. Nella vita quotidiana, *densità* e *viscosità* vengono talvolta confusi. L'olio di oliva è *meno denso* dell'acqua, sui cui galleggia, ma *più viscoso*, scorrendo più difficilmente. Vediamo come si definisce la grandezza fisica *viscosità*.

Affinchè un liquido possa scorrere in un tubo sottile con *regime laminare* da una sezione *A* ad una sezione *B* è necessario che si stabilisca una differenza di pressione Δp tra le due sezioni, per vincere la resistenza opposta dall' attrito. Tale «differenza di pressione è direttamente proporzionale alla portata Q e alla lunghezza l e inversamente proporzionale alla quarta potenza del raggio r del tubo». E' questa una legge dovuta al fisiologo francese Jean Léonard-Marie Poiseuille (1799-1869)

$$\Delta p = \eta \frac{8 Q l}{\pi r^4}$$

dove η è una costante di proporzionalità, chiamata *viscosità dinamica*, che dipende dalla natura del liquido e diminuisce con l'aumentare della temperatura. Un liquido, riscaldato, diventa più fluido, cioè scorre più facilmente, come tutti possono notare quando si frigge qualche cibo.

La legge di Poiseuille non è applicabile al moto turbolento; a parità di Δp la portata Q è minore di quella che si avrebbe se il moto fosse laminare.

Dalla legge di Poiseuille si deduce che la differenza di pressione deve essere tanto più alta quanto più alta è la portata, quanto più lungo è il tubo, quanto più alta è la viscosità del liquido e quanto più piccola è la sezione del tubo.

R. Qual è l'unità di misura SI della viscosità?

D. Ricaviamola insieme esprimendo la pressione in *pascal* (Pa), la portata in *metri cubi al secondo* (m³/s), la *lunghezza* e il *raggio* del condotto in metri (m) e risolvendo l'equazione di Poiseuille rispetto a η .

$$\eta = \frac{\Delta p \pi r^4}{8 Q l} \quad \text{e quindi} \quad \frac{\text{Pa} \times \text{m}^4}{\text{m}^3/\text{s} \times \text{m}} = \text{Pa} \times \text{s}$$

L' unità di misura SI della viscosità dinamica è quindi il *pascal per secondo* (Pa·s). Una unità non SI è il *poise* (P) con i suoi sottomultipli *centipoise* (cP) e *millipoise* (mP). Il *centipoise* equivale al *millipascal per secondo*.

Tab. 15/2. Viscosità dinamica dell'acqua a varie temperature.

°C	0	10	20	30	40	50
mPa·s	1,792	1,307	1.002	0,797	0,653	0,548

Esempi. a) La viscosità dinamica dell'acqua, a 20 °C, è $\approx 1 \text{ mPa}\cdot\text{s} \approx 1 \text{ cP}$.

b) La viscosità dinamica del sangue, a 37 °C, è $\approx 4 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ (circa quadrupla di quella dell'acqua); a 0 °C raddoppia, provocando un pericoloso rallentamento della circolazione nelle estremità. Molte cause (emorragie, eccessiva sudorazione, fleboclisi troppo veloci) possono variare la viscosità del sangue. Quando la viscosità del sangue aumenta, per la legge di Poiseuille, anche la pressione aumenta. Infatti, durante un esercizio fisico intenso e prolungato la sudorazione provoca un aumento dell'ematocrito (la parte corpuscolata del sangue), da cui un aumento della viscosità e della pressione. Per questo motivo, per riportare la viscosità ai valori normali occorre bere molta acqua, o meglio soluzioni saline, per compensare la disidratazione.

c) Con l'invecchiamento, i vasi sanguigni perdono elasticità e si restringono per cui, diminuendo r e rimanendo costante la portata Q , per la legge di Poiseuille la pressione del sangue aumenta.

d) E' noto che la pressione necessaria per la circolazione sistemica è fornita dalla zona sinistra del cuore mentre quella per la circolazione polmonare, avente un percorso l più corto, dalla zona destra. Poichè nelle due circolazioni la portata Q del sangue è la stessa, la parte sinistra del cuore, per la legge di Poiseuille, esercita una pressione più grande di quella esercitata dalla parte destra: per questo motivo è più «robusta».

Tab. 15/3. Viscosità dinamica di alcuni liquidi a 20 °C.

	mPa·s		mPa·s
etere etilico	0,23	mercurio	1,5
acetone	0,33	acido solforico	28
benzene	0,7	olio di oliva	84
etanolo	1,2	glicerolo	1500

15.7. Legge di Newton

D. Consideri due lastre piane e parallele di area A , poste a distanza l , tra le quali sia posto un liquido. La forza F da applicare tangenzialmente ad

una lastra affinché scorra sull'altra a velocità costante v , inferiore alla velocità critica, secondo Newton è

$$F = \eta A \frac{v}{l}$$

dove η è la viscosità dinamica del liquido. Il rapporto $v/l = D$ si chiama *velocità di scorrimento*, o *caduta di taglio*; il rapporto $F/A = \tau$ prende il nome di *tensione tangenziale*, per cui

$$F = \eta A D \quad \text{da cui} \quad F/A = \eta D \quad \text{ovvero} \quad \tau = \eta D$$

Per i liquidi che seguono la legge di Newton, come l'acqua, i solventi organici, il plasma sanguigno, detti *liquidi newtoniani*, la tensione tangenziale τ è direttamente proporzionale alla velocità di scorrimento D , per cui la loro viscosità η è una costante che dipende soltanto dalla temperatura.

Altri liquidi, come il sangue, gli oli siliconici, alcune resine fuse, non seguono la legge di Newton per cui vengono detti *liquidi non newtoniani*. La loro viscosità dinamica dipende, oltre che dalla temperatura, anche dalla velocità di scorrimento: può quindi diminuire o aumentare mentre il liquido scorre.

R. Per misurare la viscosità dei liquidi newtoniani e non newtoniani occorreranno apparecchi diversi?

D. Necessariamente. La viscosità dei liquidi *newtoniani* si determina misurando il tempo di scorrimento del liquido in un tubo calibrato (come nel *viscosimetro di Ostwald*) o il tempo di caduta di una sfera nel liquido (come nel *viscosimetro di Höppler*). Per questi liquidi, il diagramma D/τ è una retta passante per l'origine degli assi.

La viscosità dei liquidi *non newtoniani* si determina nei *viscosimetri reologici* (come i *viscosimetri Rheomat*) in cui un cilindro può ruotare nel liquido a velocità prefissate. Vengono misurati i valori della tensione tangenziale applicata alla superficie e i corrispondenti valori della velocità

di scorrimento. Da questi si costruisce la curva D/τ . Secondo la forma di questa curva i liquidi non newtoniani si possono classificare in tre categorie.

* Liquidi *aventi viscosità strutturale*. Per essi, D aumenta più rapidamente di τ e quindi la viscosità *diminuisce* con l'aumentare della tensione tangenziale. Alcuni plastomeri, a basse tensioni tangenziali, sono solidi elastici ma, quando τ raggiunge un valore minimo (limite di scorrimento), si comportano come liquidi a viscosità strutturale.

* Liquidi *dilatanti*. Per essi D cresce più lentamente di τ e quindi la loro viscosità *aumenta* con l'aumentare della tensione tangenziale; si comportano in questo modo gli oli siliconici e le dispersioni di argilla in acqua.

* Liquidi *tixotropici*. La loro viscosità diminuisce non soltanto con l'aumentare di τ ma anche con la *durata dello scorrimento*, fino al raggiungimento di un equilibrio. Dopo uno scorrimento di durata limitata, con il riposo la viscosità torna ad aumentare. A questo fenomeno è stata attribuita la famosa «liquefazione» del sangue di San Gennaro, riprodotta dal chimico Luigi Garlaschelli del CICAP, usando dispersioni acquose di idrossido di ferro. Comportamento opposto hanno i liquidi *reopessici*, la cui viscosità aumenta con la durata dello scorrimento, subendo un consolidamento crescente fino a raggiungere un equilibrio.

R. Che cosa è il CICAP?

D. CICAP significa *Comitato italiano per il controllo delle affermazioni sul paranormale*; tra i soci fondatori si annoverano l'astrofisica Margherita Hack (una volta, in TV, è stata presentata come astrologa!), i Nobel Rita Levi Montalcini, Carlo Rubbia e Renato Dulbecco, Umberto Eco, il chimico Luigi Garlaschelli, il farmacologo Silvio Garattini, il fisico Tullio Regge, il giornalista Piero Angela e altri uomini di cultura. Molti sedicenti «maghi» si sono rifiutati di sottoporsi agli esperimenti adottati dal CICAP per svelare i trucchi. Ma i maghi vengono ascoltati dalla gente mentre il benemerito CICAP è quasi sconosciuto. Guardiamoci intorno: siamo nel XXI secolo ma sembra che la macchina del tempo di H.G. Wells sia stata rimessa in funzione, direzione Medioevo. Riemergono ideologie irrazionali, intere pagine di giornali e

settimanali anche seri sono dedicate agli oroscopi. In TV imperversa la pubblicità demenziale di maghi e fattucchiere dai nomi buffi: vendono miracolosi bracciali contro le malattie reumatiche, talismani e paccottiglia del genere. Astrologi, cartomanti, chiromanti, veggenti, sensitivi, psicofonici, rbdomanti, facendo leva sull' ignoranza e la superstizione dei clienti, chiedono e ottengono, per le loro «consulenze», onorari superiori a quelli percepiti da un primario ospedaliero. Commettendo reati di circonvenzione d'incapace, truffa, abuso della credulità popolare, esercizio abusivo della professione medica. Se questo non è Medioevo

Ma torniamo alla viscosità.

15.8. Viscosità cinematica (ν)

D. La *viscosità cinematica* di un liquido è il rapporto tra la viscosità dinamica η di un liquido e la sua densità d ; $\nu = \eta / d$. L'unità di misura SI è il *metro quadrato al secondo* (m^2/s); unità fuori SI è lo *stokes* (St) con il suo sottomultiplo *centistokes* (cSt), equivalente al *micrometro quadrato al secondo* ($\mu\text{m}^2/\text{s}$). Così ad esempio, la viscosità cinematica dell'acqua, a 20°C , è $\approx 1 \mu\text{m}^2/\text{s} \approx 1 \text{cSt}$.

Esempi. Viscosità cinematiche di alcuni prodotti petroliferi ($\mu\text{m}^2/\text{s}$): benzina, 0,8; cherosene, 2,5; gasolio, 4,5; lubrificante per auto, 400; olio combustibile leggero, 2000.

La *fluidità* di un liquido è l'inverso della viscosità. La *fluidità dinamica* (f_d) è l'inverso della viscosità dinamica; $f_d = 1 / \eta$. La sua unità di misura SI è il *metro quadrato al newton per secondo* ($\text{m}^2/\text{N s}$).

La *fluidità cinematica* (f_c), detta anche *resistenza idraulica*, è l'inverso della viscosità cinematica; $f_c = 1 / \nu$. La sua unità di misura SI è il *secondo al metro quadrato* (s/m^2).

15.9. Viscosità relativa (η_r).

D. Per determinare la viscosità dei lubrificanti e degli oli combustibili si usano semplici apparecchiature e i risultati si esprimono in «gradi» convenzionali. In Europa si usa il *viscosimetro di Engler*, in cui si misura il rapporto tra il tempo di efflusso, attraverso un foro calibrato, di un

determinato volume di liquido, ad una determinata temperatura, e il tempo di efflusso di uno stesso volume di acqua a 20 °C. Nei Paesi Anglosassoni si usano i *viscosimetri di Redwood* e di *Saybolt*, in cui si misura il tempo di efflusso, attraverso un orificio calibrato, di un determinato volume di liquido, ad una determinata temperatura. I gradi Engler, quindi, esprimono la viscosità come un rapporto tra due intervalli di tempo di efflusso mentre i gradi Redwood e Saybolt la esprimono come tempi di efflusso.

R. Di che cosa sono «fatti» i lubrificanti?

D. Gli oli e i grassi lubrificanti, in maggioranza, sono miscele di idrocarburi altobollenti, ricavati dal petrolio, contenenti particolari additivi.

15.10. Indice di viscosità

R. Sulla confezione di un lubrificante per motori ho notato la sigla 10W-40. Che cosa rappresenta?

D. Rappresenta la *gradazione SAE (Society of automotive engineers)* dell'olio. La SAE classifica gli oli per motori in base ai valori minimi e massimi della viscosità a bassa temperatura (0 °F ovvero - 17,8 °C) e ad alta temperatura (210 °F ovvero 98,9 °C), espressi in secondi Saybolt universal (SSU). Gradazione 10 W (*winter*, inverno) significa viscosità, a 0 °F, inferiore a 12 000 SSU; gradazione 40 significa viscosità, a 210 °F, compresa tra 70 e 85 SSU. Nei nostri climi temperati si usano gli oli SAE 20, 30, 40, 50.

Un comune olio per motori, a motore freddo, risulta troppo viscoso, ostacolando l'avviamento; quando il motore è a pieno regime l'olio diventa troppo fluido. Per questo motivo i lubrificanti per auto «multigrade» contengono particolari additivi che riducono la diminuzione della viscosità per azione della temperatura. La «resistenza» dell'olio alle variazioni di temperatura è espressa dall'*indice di viscosità (I.V.)*, calcolato applicando una formula nella quale compaiono le viscosità dell'olio in esame a 100 °F e 210 °F e quelle di due oli campione, ricavati da un petrolio greggio asfaltoso del Nuovo Messico e da un petrolio greggio della Pennsylvania, aventi rispettivamente $I.V. = 0$ e $I.V. = 100$. Gli oli «extra» per climi

temperati hanno *I.V.* > 120 mentre quelli per climi freddi hanno *I.V.* > 140. Gli oli *multigrade*, o *viscostatici*, devono avere *I.V.* > 125.

Additivi che aumentano l'indice di viscosità dei lubrificanti sono polimeri acrilici, come ad esempio il *paratone* della Esso. A temperature molto basse nei lubrificanti si separano cristalli di paraffina, che tengono ad aggregarsi; per questo motivo i lubrificanti contengono additivi anticongelanti, come ad esempio il *paraflow* della Esso. Quando le condizioni sono particolarmente gravose, per esempio nei motori degli aereogetti, si impiegano *lubrificanti sintetici*, ottenuti cioè per via chimica; i più importanti sono i *siliconi* e i *poliglicoli* (li incontreremo molto più avanti) aventi alto *I.V.*, basso punto di congelamento, inerzia chimica. Altri additivi sono particolari polimeri, come ad esempio il *paratac* della Esso, che aumentano l'*untuosità*, cioè l'aderenza alle parti metalliche da lubrificare. Per applicazioni in cui l'olio è sottoposto a forti pressioni (per esempio negli ingranaggi elicoidali, si richiedono oli particolarmente untuosi, contenenti additivi a base di saponi di piombo in grado di combinarsi chimicamente con i metalli, detti *lubrificanti E.P.* (extreme pressure). Altri additivi sono inibitori di corrosione e sostanze che aumentano il punto di infiammabilità del lubrificante, impedendo la formazione di residui carboniosi.

R. Che cosa sono gli oli lubrificanti detergenti?

D. Il termine non deve trarre in inganno: non si tratta di oli adatti per «pulire» un motore dove sono stati usati oli comuni ma impiegati per mantenerlo pulito impedendo la formazione di depositi. Gli oli detergenti si classificano in *regolare*, *premium* (per condizioni difficili) e *heavy duty* (servizio pesante). Contengono un antiossidante, un antischiumogeno e il detergente vero e proprio, che ingloba le impurità in una forma che passa attraverso il filtro; per questo motivo appaiono, dopo in certo tempo, più scuri di un comune olio.

Tab. 15/4. Classificazione SAE dei lubrificanti.

		SSU a 0 °F		SSU a 210 °F	
		min.	max	min	max
oli per motori	5 W	-	4 000	-	-
	10 W	-	< 12 000	40	-
	20 W	-	48 000	45	-
	20	-	-	45	< 58
	30	-	-	58	< 70
oli per cambi e differenziali	40	-	-	70	< 85
	50	-	-	85	110
	75	-	15 000	-	-
	80	15 000	100 000	48	-
	90	-	750 000	75	120
	140	-	-	120	200
	250	-	-	200	-

15.11. Tensione superficiale.

R. Ho visto, in un documentario, una buffa lucertola, il basilisco, camminare sull'acqua. La superficie di un liquido a contatto con l'aria viene spesso paragonata ad una membrana elastica. Il paragone regge?

D. No. Secondo G. Tonzig («100 errori di Fisica»), dalla membrana «proverrebbero, in condizioni statiche, forze proporzionali alla deformazione», ciò che non si verifica alla superficie di un liquido.

Ogni particella *interna* di una massa liquida è sottoposta a forze di coesione, agenti in tutte le direzioni, da parte delle particelle circostanti. Quando un liquido si trova in un recipiente aperto, le particelle *superficiali* del liquido a contatto con l'aria, o un altro gas, invece, sono sottoposte a forze di attrazione verso l'interno, superiori a quelle esistenti tra le particelle del liquido e le molecole di aria. Ne deriva che il numero delle particelle superficiali, e quindi la superficie del liquido, tendono a ridursi al minimo possibile.

Esempio. L'effetto della tensione superficiale è visibile osservando un bicchiere riempito con acqua fino all'orlo: il recipiente riesce a contenere acqua in quantità leggermente superiore al suo volume, formandosi una bassa cupoletta di liquido oltre il bordo.

La *tensione superficiale* (τ) di un liquido è una *forza lineica*, forza F occorrente per tenere unite le labbra di un ipotetico taglio di lunghezza l sulla superficie del liquido, a contatto con un gas

$$\tau = \frac{F}{l}$$

L'unità di misura SI è il *newton al metro* (N/m)

E' più usato è il suo sottomultiplo *millinewton al metro* (mN/m), equivalente alla vecchia unità fuori SI *dina al centimetro* (dyn/cm). Non mi chiedo ora la definizione di dina: ignoriamola come abbiamo ignorato il kilogrammo-forza.

La tensione superficiale si può anche considerare come il lavoro necessario per portare, dall'interno alla superficie del liquido, un numero di particelle tale da creare una nuova unità di superficie.

La tensione superficiale si manifesta anche tra le superfici di contatto solido-liquido e liquido-liquido; in questi casi si parla di *tensione interfacciale*.

Esempi. Alla temperatura ambiente, la tensione interfacciale acqua-olio lubrificante è ≈ 20 mN/m; la tensione interfacciale acqua-mercurio è ≈ 375 mN/m.

Tab. 15/5. Tensione superficiale di alcuni liquidi a 20 °C in contatto con l'aria.

	mN/m		mN/m
etere etilico	17	cloroformio	27
esano	18	benzene	29
etanolo	22	carbonio solfuro	32
acetone	23	glicerolo	62
metanolo	23	acqua	73
tetraclorometano	26	mercurio	500

La tensione superficiale diminuisce con l'aumentare della temperatura.

Tab. 15/6. Tensione superficiale dell'acqua a contatto con l'aria.

°C	10	20	30	40	50
mN/m	74,22	72,75	71,18	69,56	67,91

Esempi. a) Alla tensione superficiale è attribuibile la tendenza dei liquidi a formare gocce quasi sferiche perchè la sfera è il solido che, a parità di volume, presenta la minore superficie. Il fenomeno è particolarmente evidente per il mercurio ma anche con l'acqua su paraffina o su una superficie unta. b) Osservi il comportamento di un filo di acqua uscente da un rubinetto. Poichè l'acqua cade con moto uniformemente accelerato, all'aumento della velocità, per la legge di Leonardo, corrisponde una diminuzione della sezione e infatti il filo si assottiglia e tende infine a frazionarsi in gocce.

15.12. Imbibizione e idrofobizzazione

D. Una goccia di liquido deposta su una superficie piana è sottoposta a tre tensioni, agenti sul lembo della goccia al punto di contatto solido-liquido-aria, che determinano il suo comportamento:

- * tensione superficiale liquido-aria (τ);
- * tensione interfacciale solido-liquido (sl);
- * tensione interfacciale solido-aria (sa).

La tensione superficiale agisce tangenzialmente alla superficie del liquido e forma, con superficie solido-liquido, un angolo α , detto *angolo di contatto*. La goccia è in equilibrio quando la tensione interfacciale sa è bilanciata dalla somma della tensione interfacciale sl e della tensione superficiale τ del liquido. Quest'ultima, però, non agisce per l'intero valore ma per una frazione, proiezione di τ sul piano di appoggio della goccia, prodotto della tensione superficiale per il coseno dell'angolo di contatto. Si possono verificare due casi.

1) $sa > sl$. In questo caso α è compreso tra 0° e 90° per cui $\cos \alpha$ è un numero positivo che diminuisce con l'aumentare dell'angolo di contatto. Esempi. Per $\alpha = 25^\circ$, $\cos \alpha = 0,9$; per $\alpha = 45^\circ$, $\cos \alpha = 0,7$; per $\alpha = 60^\circ$, $\cos \alpha = 0,5$.

Quando si depone una goccia d'acqua su una lastra di vetro pulitissima, sa è superiore a sl e la goccia tende ad appiattirsi. L'angolo di contatto α diminuisce e aumenta il valore di $\tau \cos \alpha$, l'equilibrio si raggiunge quando

$$sa = sl + \tau \cos \alpha$$

Quando sa supera la somma $sl + \tau \cos \alpha$ la goccia si stende completamente formando un film sottilissimo e si ha dunque la completa bagnatura della superficie di vetro.

Esempio. Nell'industria e nella vita domestica è spesso necessario ottenere una rapida e completa imbibizione con acqua di un materiale. Non potendosi agire sul valore della tensione interfacciale sa non resta che abbassare il valore della tensione superficiale dell'acqua disciogliendovi un *tensioattivo*, come vedremo più avanti.

Una curiosità. Il Nobel-Ignobile per la fisica è stato assegnato, nel 1999, all'inglese Len Fisher, per i suoi studi sulla velocità di imbibizione dei biscotti nel tè, funzione del diametro dei pori dei biscotti, della tensione superficiale, della viscosità e della temperatura della bevanda.

2) $sa < sl$. In questo caso l'angolo di contatto α è superiore a 90° e quindi $\cos \alpha$ è negativo. Esempi. Per $\alpha = 120^\circ$, $\cos \alpha = -0,5$; per $\alpha = 130^\circ$, $\cos \alpha = -0,6$; per $\alpha = 145^\circ$, $\cos \alpha = -0,8$.

Quando si depone una goccia di acqua su una lastra di paraffina, essendo sa inferiore a sl , la goccia non tende a spandersi; si raggiunge l'equilibrio quando

$$sa = sl - \tau \cos \alpha$$

Esempi. a) Quando si vuole che l'acqua piovana non venga assorbita da un materiale, non potendo ovviamente diminuire la tensione superficiale dell'acqua, si procede alla idrofobizzazione, trattamento del materiale con sostanze idrorepellenti. In questo caso le gocce d'acqua, anzichè appiattirsi e imbibire la superficie del materiale, si appallottolano e scorrono via. b) Le piume degli uccelli acquatici sono ricoperte da un olio idrorepellente, per cui non si bagnano. c) Alcuni insetti leggerissimi (*hydrometra*) sono in grado di «pattinare» sull'acqua; le loro zampe pelose sono rivestite da una sostanza oleosa idrorepellente.

Lo sa perché, nelle giornate umide, i vetri dell'automobile si appannano?

R. C'è ancora di mezzo la tensione superficiale?

D. Sì. Se i vetri fossero perfettamente puliti e sgrassati il vapor d'acqua si condenserebbe bagnando il vetro uniformemente. La polvere e le altre impurità aumentano l'angolo di contatto rendendo i vetri simili a lastre di paraffina, sulle quali il vapore si condensa in goccioline che, diffondendo la luce in tutte le direzioni, diminuiscono la visibilità. Gli antiappannanti sono dei tensioattivi: formando uno strato sottilissimo sulla superficie del vetro riducono l'angolo di contatto vetro-acqua.

15.13. Tensioattivi

D. La concentrazione di una soluzione, nelle vicinanze della superficie libera, è leggermente diversa da quella esistente all'interno della soluzione stessa.

La tensione superficiale di una soluzione può essere quindi più alta o più bassa di quella del solvente perchè la forza di attrazione F_s delle particelle del soluto, dalla superficie verso l'interno, è diversa dalla forza F_l delle particelle del solvente.

* Quando F_l è maggiore di F_s le particelle del soluto tendono a concentrarsi verso l'interno e la tensione superficiale della soluzione è più alta di quella del solvente. Aumentano la tensione superficiale dell'acqua i sali e gli idrossidi ad alta concentrazione.

Esempio. Alla temperatura ambiente, a tensione superficiale di una soluzione acquosa al 50 % di potassio carbonato è ≈ 107 mN/m, decisamente più alta di quella dell'acqua (≈ 73 mN/m).

* Quando F_l è minore di F_s le particelle del soluto tendono a concentrarsi in superficie e la tensione superficiale della soluzione è più bassa di quella del solvente. Abbassano la tensione superficiale dell'acqua l'ammoniaca, gli acidi inorganici (acido solforico escluso), gli acidi carbossilici ed in particolare sostanze di svariata composizione chimica, i *tensioattivi*. Sono questi molecole o ioni organici a lunga catena di atomi di carbonio. Le loro particelle tendono a disporsi *a palizzata* alla superficie dell'acqua perchè una estremità della catena è *idrofila* (cioè presenta affinità per l'acqua) e l'altra è *idrofoba* (tende a sfuggire dall'acqua) e *lipofila*, possedendo affinità per le sostanze grasse.

I tensioattivi sono impiegati nell'industria tessile, in altre industrie e nella vita domestica come *imbibenti*, *detergenti*, *ammorbidenti*,

emulsionanti, ecc. Per abbassare la tensione superficiale dell'acqua non occorrono quantità elevate di tensioattivi; così ad esempio, sciogliendo in acqua lo 0,1÷0,2 % di un tensioattivo commerciale la tensione superficiale si abbassa da ≈ 73 mN/m a 30÷40 mN/m. La diminuzione della tensione superficiale, usando percentuali superiori di tensioattivo, è trascurabile.

Altri esempi. a) La tensione superficiale dell'urina è molto vicina a quella dell'acqua; si abbassa fortemente quando in essa sono presenti sostanze biliari, tensioattive. b) Il distacco della sporcizia da un tessuto da parte dell'acqua è facilitato dall'agitazione; alcuni popoli primitivi lavavano i loro poveri indumenti sbattendoli contro una pietra, o colpendoli con un legno piatto. La presenza di un tensioattivo rende il lavaggio molto più efficace. L'estremità lipofila delle molecole o degli ioni del tensioattivo aderisce alle particelle di sudiciume (costituito da sostanze grasse e polveri) staccandole dal tessuto e disponendosi a corona intorno ad ogni granello di sporcizia; così «protetti», tali granelli non possono più riunirsi tra loro e riprecipitare sul tessuto stesso. Nel risciacquo, insieme al tensioattivo, viene rimosso anche il sudiciume. c) Quando si dibatte dell'olio lubrificante con acqua si forma una emulsione labile che, cessata l'agitazione, dopo breve tempo si rompe e i due liquidi stratificano. Se però vengono aggiunti particolari tensioattivi (*emulsionanti*) questi frantumano l'olio in piccole goccioline avvolte da molecole o ioni del tensioattivo e l'emulsione è stabile. E' noto l'uso di emulsioni lattescenti olio-acqua come agenti lubrificanti e di raffreddamento nella tornitura, nella fresatura e nel taglio dei metalli.

15.14. Tensione superficiale e pressione

D. Nell'interno di una bolla di gas racchiusa in un liquido «la pressione è leggermente superiore alla pressione esterna, aumentando con l'aumento della tensione superficiale del liquido e diminuendo con l'aumentare del raggio». E' questa una legge dovuta al matematico Pierre Simon de Laplace (1749-1827).

R. Ecco perché, quando si produce una bolla di sapone e si smette di soffiare nel tubetto, la bolla si sgonfia.

D. E anche perché, quando si uniscono due bolle di sapone, la più grande cresce a spese della più piccola.

Esempio. Gli alveoli bronchiali sono sfere piccolissime, di varie dimensioni, rivestiti internamente di liquido. Negli alveoli più grandi, per la legge di Laplace, la pressione

dovrebbe essere inferiore a quella esistente negli alveoli più piccoli. In realtà, la pressione esistente negli alveoli sia grandi che piccoli è leggermente inferiore alla pressione atmosferica durante l'inspirazione ed appena superiore alla fine dell'espiazione. Ciò è dovuto alla presenza, nel liquido alveolare, di un tensioattivo (dipalmitoil-lecitina) che varia la tensione superficiale del liquido con il variare del raggio. Quando il raggio dell'alveolo diminuisce, anche la tensione superficiale diminuisce, e viceversa: la variazione di pressione, quindi, è molto piccola. Negli alveoli di grande diametro la tensione superficiale è 40÷50 mN/m mentre il quelli di piccolo diametro è soltanto 2÷5 mN/m. Se non vi fosse il tensioattivo - come accade per una grave malattia dei neonati - la tensione superficiale dell'acqua provocherebbe il collasso di milioni di alveoli (*atelettasia*).

15.15. Capillarità

D. In un liquido contenuto in un recipiente si manifestano due forze attrattive: la *coesione* tra le particelle del liquido e l'*adesione* tra le particelle e il recipiente. Per le particelle liquide più vicine alle pareti del recipiente la forza di adesione può superare quella di coesione ed in questo caso il liquido «bagna» le pareti (acqua in un recipiente di vetro, per esempio). Nel caso contrario (per esempio mercurio in un recipiente di vetro) il liquido «non bagna» le pareti.

Quando si immerge in acqua un tubo capillare di vetro, il liquido sale nel capillare per effetto della tensione superficiale τ . L'altezza h del liquido nel capillare si calcola applicando un'equazione dovuta al medico e fisico inglese James Jurin (1684-1750)

$$h = \frac{2 \tau}{r d g}$$

dove r è il raggio del capillare e d la densità del liquido. Come si vede, l'altezza del liquido è tanto maggiore quanto più alta è la tensione superficiale e quanto più è sottile il capillare.