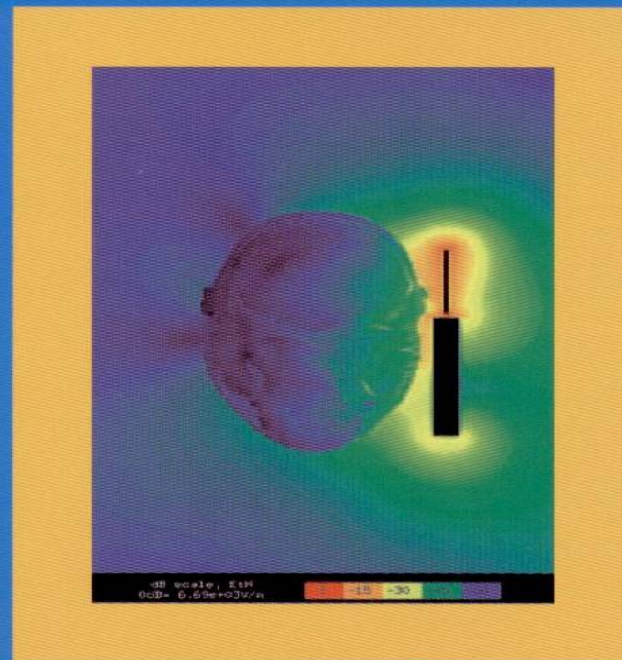


**F. BERSANI, S. BETTATI, P.F. BIAGI, V. CAPOZZI
L. FEROCI, M. LEPORE, D.G. MITA, I. ORTALLI
G. ROBERTI, P. VIGLINO, A. VITTURI**

FISICA BIOMEDICA

**Per i Corsi di Laurea Magistrale in Medicina e Chirurgia,
Odontoiatria, Medicina Veterinaria, Farmacia,
Scienze e Tecnologie Farmaceutiche, Corsi di Laurea
nelle Professioni Sanitarie e in Scienze delle Attività Motorie**

**Coordinato da
D.G. MITA – L. FEROCI**



PICCIN

TERMOLOGIA
&
TERMODINAMICA
I

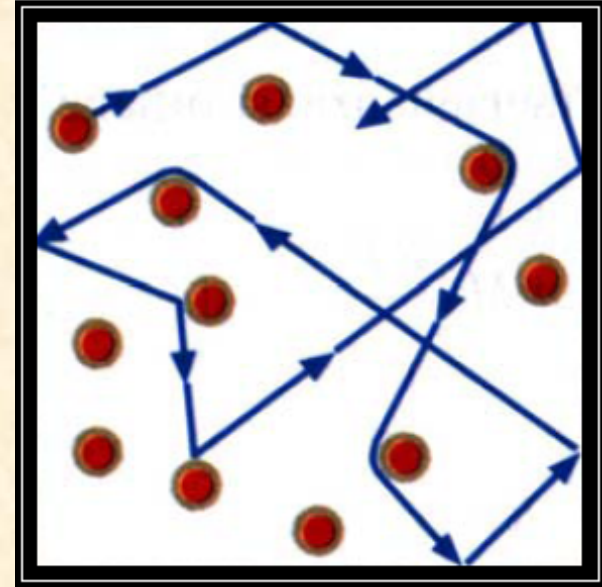
• La Meccanica studia il moto dei corpi e le cause che lo generano, ma esiste tutta una serie di fenomeni fisici come ad esempio quelli relativi al riscaldamento delle sostanze, al loro cambio di stato ed alle reazioni chimiche che possono prodursi tra esse che sembrano non avere nulla a che fare con la Meccanica. Si sviluppa quindi nell'Ottocento una descrizione di tali fenomeni che utilizza quantità definite ad hoc (come ad esempio il calore, la temperatura) e leggi nelle quali tali quantità intervengono. **I principi della Termodinamica.** Una tale descrizione di tipo fenomenologico della Termodinamica dovette però essere confrontata con una comprensione sempre maggiore della composizione microscopica della materia.

• La comprensione del legame che sussiste tra la fisica microscopica e quella macroscopica (insiemi con numero di Avogadro $\sim 6.02 \cdot 10^{23}$ mole⁻¹ di elementi) va ricercata in una trattazione statistica (media) delle quantità meccaniche definite per la singola particella (**Meccanica Statistica**).

• Le quantità fisiche proprie della Termodinamica hanno una traduzione in termini di quantità medie definite sull'insieme statistico di elementi infinitesimi che costituiscono il corpo in esame

Sistema termodinamico

Un **sistema Termodinamico** è un sistema macroscopico chimicamente definito costituito da un gran numero di componenti elementari (ordine Numero di Avogadro), ad esempio quantità di gas, di liquido o porzioni di corpi solidi. L'eventualità di seguire dettagliatamente, attraverso le leggi di Newton, il movimento delle singole componenti è resa impraticabile dalla spaventosa difficoltà computazionale (spazio a $6 \times N_A$ dimensioni) e dall'impossibilità di fissare l'enorme numero di condizioni iniziali necessarie. **Ma ci servirebbe realmente farlo? Anche in altri casi ci accontentiamo di ben più semplici descrizioni medie!**



Stato termodinamico

Definiamo quindi delle quantità fisiche ad hoc, detti **parametri termodinamici** o **variabili termodinamiche** (pressione, volume, temperatura, composizione chimica, etc.) il cui insieme definisce lo **stato di un sistema termodinamico**. In generale, queste variabili non sono tutte indipendenti, ma collegate da una relazione caratteristica del sistema, detta equazione di stato. Ad esempio, l'equazione di stato di un gas perfetto, che è una idealizzazione del gas reale, è una espressione in cui compaiono p , V e T .

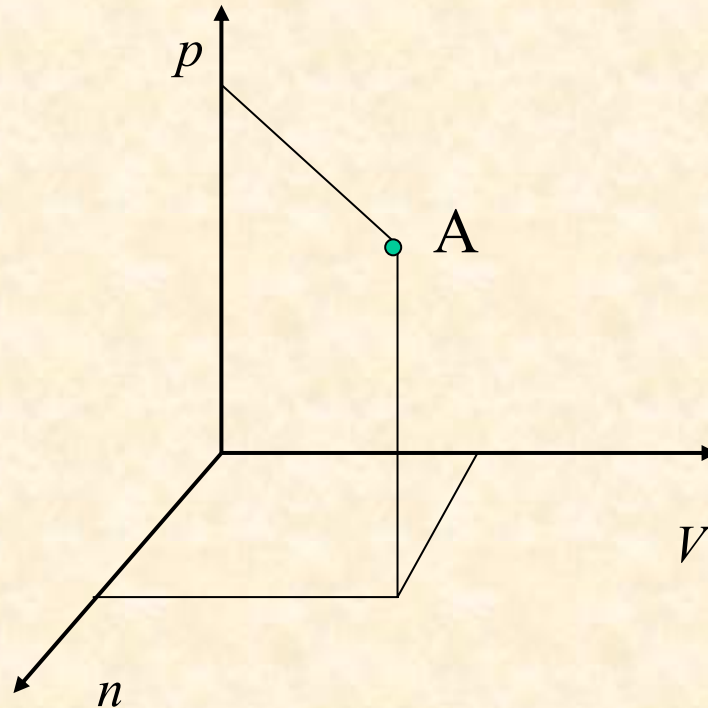
$$f(p, V, T) = 0 \quad p V = n R T$$

$$R = 8.31 \text{ J mol}^{-1} \text{ } ^\circ\text{K}^{-1}$$

Esse si suddividono in **estensive** (V , etc.) ed **intensive** (p , T , etc.).

Microscopicamente esistono una moltitudine di stati (microstati) che corrispondono al medesimo stato termodinamico (macrostato). Nello spazio a $6 \times N$ dimensioni essi definiscono un sottinsieme il cui volume è una quantità importante da rammentare per il seguito!

Graficamente lo stato A di un sistema è un punto nello spazio che ha per dimensione il numero massimo di parametri termodinamici indipendenti. Considerando un gas ad esempio, siano p , V , n le tre coordinate indipendenti



Per i gas con numero costante di moli, si adoperava spesso il piano p - V

- Definito un sistema termodinamico, è detto ambiente tutto ciò che esiste nell'universo e che non appartiene al sistema stesso. Se i sistemi sono più di uno, la definizione è analoga ed in questo caso l'ambiente sarà tutto ciò che non appartiene ai sistemi considerati.
- La termodinamica studia le relazioni che intercorrono tra le quantità termodinamiche che caratterizzano i sistemi sotto esame e per far ciò considera lo scambio di particelle (materia) e di energia che può avvenire tra sistemi e con l'ambiente circostante.
- **Sistema isolato: non scambia energia con l'esterno**
- **Sistema chiuso: non scambia materia con l'esterno**

Stato di equilibrio termodinamico

Un sistema termodinamico chiuso si dice essere in uno stato di equilibrio termodinamico se sono simultaneamente verificate le seguenti condizioni

- **Equilibrio meccanico** fra le forze che il sistema esercita sull'ambiente esterno e le forze esterne agenti sul sistema
- **Equilibrio termico** tra le varie parti che costituiscono il sistema nonché tra esso e l'ambiente esterno
- **Equilibrio chimico**, che garantisce che non siano in corso reazioni che variano la composizione del sistema

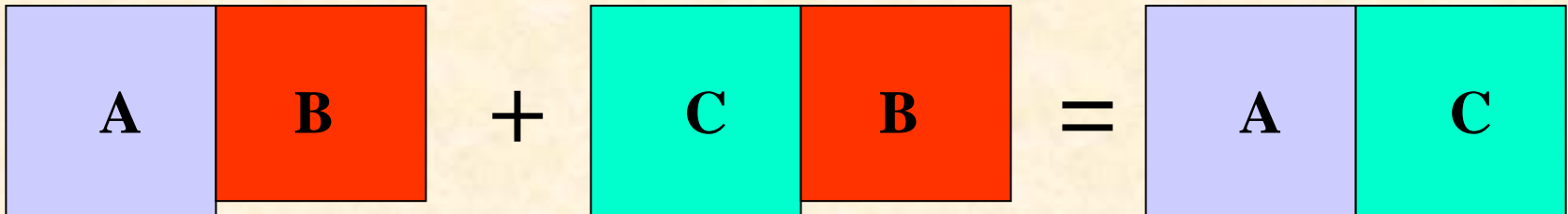
Un sistema termodinamico se lasciato isolato per un tempo sufficientemente lungo raggiunge uno stato di equilibrio termodinamico: **i suoi parametri termodinamici non variano nel tempo.**

Nel seguito parleremo della sola Termodinamica di equilibrio,

Principio zero della Termodinamica

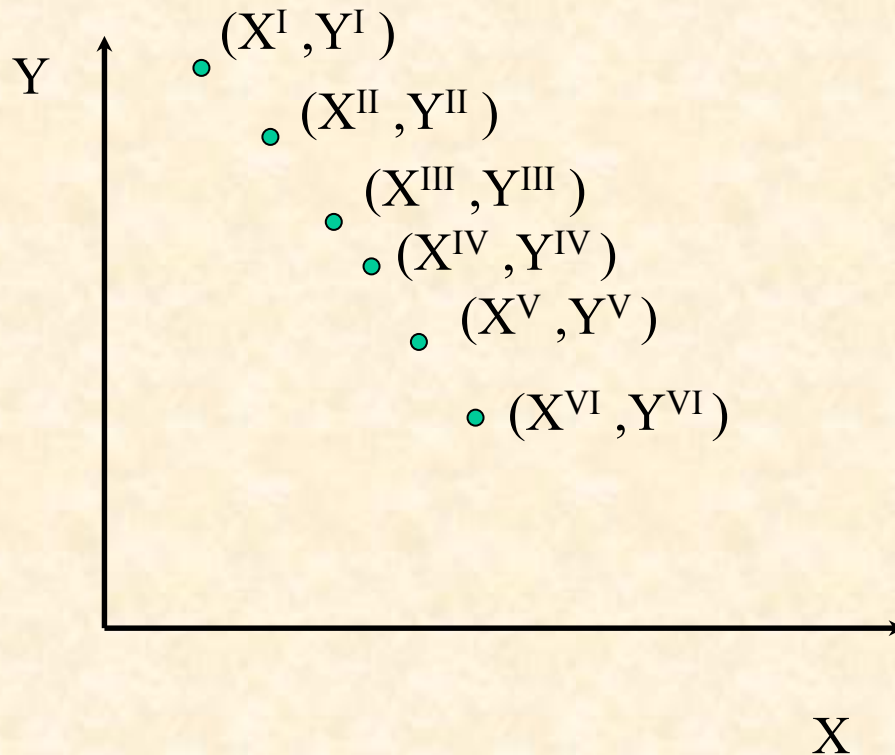
Il **principio zero della termodinamica** stabilisce che, se un corpo A è in equilibrio termico con un corpo B, e se il corpo B è a sua volta in equilibrio termico con un altro corpo C, allora A è senz'altro in equilibrio termico con il corpo C. Tale legge può essere espressa in termini matematici nel seguente modo:

Se **A in equilibrio con B**
e se **B in equilibrio con C**
Ciò implica che **A in equilibrio con C** (*proprietà transitiva*)



Esistono più stati possibili (X,Y) di un sistema termodinamico A che siano in equilibrio tra loro.

(X^I, Y^I) in eq. (X^{II}, Y^{II}) in eq. (X^{III}, Y^{III}) etc. tali punti riportati su un piano cartesiano (X,Y) rappresentano una curva, detta *isoterma*.



Nel nostro caso invece di immaginare più stati dello stesso sistema in equilibrio tra loro, immaginiamo che esistano tre sistemi, **A**, **B**, **C** rispettivamente negli stati (X', Y') , (X'', Y'') e (X''', Y''')

Applicando il principio zero ai sistemi A, B, C

A in eq. con B $\rightarrow (X', Y')$ in eq. (X'', Y'') $\rightarrow f(X', Y', X'', Y'') = 0$

B in eq. con C $\rightarrow (X'', Y'')$ in eq. (X''', Y''') $\rightarrow f(X'', Y'', X''', Y''') = 0$

Da cui

A in eq. con C $\rightarrow (X', Y')$ in eq. (X''', Y''') $\rightarrow f(X', Y', X''', Y''') = 0$

Dalla prima e seconda relazione possiamo ricavare l'espressione per Y''

$$Y'' = g(X', Y', X'')$$

$$Y'' = g(X'', X''', Y''')$$

Dovendo tali espressioni essere uguali ne deriva che $g(X', Y', X'') = g(X'', X''', Y''')$
 $X''', Y''') \rightarrow g(X', Y', X'') - g(X'', X''', Y''') = 0$ (*)

ma il principio zero afferma che anche A e C sono in equilibrio tra loro, quindi dobbiamo paragonare l'ultima relazione ricavata con l'espressione

$$f(X', Y', X''', Y''') = 0$$

che non dipende affatto da X'' , variabile termodinamica relativa al sistema B. Ne segue quindi che nell'espressione (*) non può esserci reale dipendenza da X'' , ovvero

$$g(X', Y') = g(X''', Y''') \text{ che traduce il concetto che A è in eq. con C}$$

$g(.,.)$ è una funzione dello stato del sistema e definisce il concetto di temperatura. Esistono ovviamente infinite funzioni possibili $F(g(.,.))$, ovvero definizioni possibili di temperatura

TERMOLOGIA

La termologia studia la natura e gli effetti del calore. Ne fanno parte la termometria (misura delle temperature) e la calorimetria (misura delle quantità di calore che intervengono nei fenomeni).

- **Temperatura:** grandezza fisica che esprime lo stato termico di un sistema, descrivendo la sua attitudine a scambiare calore con l'ambiente o con altri sistemi. Per definirla, si ammette che due sistemi in equilibrio fra loro condividono la stessa temperatura. Se essi sono in equilibrio con un terzo, sono in equilibrio anche fra loro (**principio zero della termodinamica**).

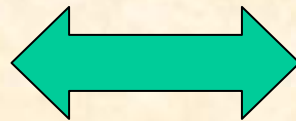
- **Calore:** forma macroscopica di energia ceduta o acquistata da un sistema, a causa della differenza di temperatura fra esso e l'ambiente.

Dal punto di vista microscopico, calore e temperatura sono collegati alle interazioni fra le molecole che costituiscono un corpo.

SCALE TERMOMETRICHE

La definizione operativa di temperatura è basata sul fatto che il riscaldamento o il raffreddamento dei corpi (passaggio di calore da un corpo ad un altro) inducono variazioni nelle loro caratteristiche fisiche (volume, pressione, resistenza elettrica). Così, ad esempio, l'espansione di un fluido (mercurio, alcol, acqua) dovuta ad un aumento di calore può essere utilizzata per misurare la temperatura.

VARIAZIONE DI
TEMPERATURA



VARIAZIONE DI VOLUME
NEL LIQUIDO
TERMOMETRICO

Un termometro è costituito da un tubo capillare di vetro con un bulbo, all'interno del quale è posto il liquido termometrico. Lungo il tubo c'è una scala graduata che è ottenuta considerando due punti di riferimento:

- fusione del ghiaccio
- ebollizione dell'acqua

	fusione ghiaccio	ebollizione acqua	
Celsius	0°C	100°C	← 100 gradi
Fahrenheit	32°F	212°F	← 180 gradi
Kelvin	273.16°K	373.16°K	← 100 gradi

Kelvin =
Temperatura
assoluta

CONVERSIONE TRA SCALE TERMOMETRICHE

Assumiamo che tra la temperatura espressa secondo la scala Celsius t_C e quella espressa secondo la scala Fahrenheit t_F vi sia una relazione lineare

$$t_C = \alpha t_F + \beta$$

Ricaviamo A e B affinché sussista l'eguaglianza riportata dalla trasparenza precedente, ovvero risolviamo il sistema

$$0 \text{ } ^\circ\text{C} = \alpha 32 \text{ } ^\circ\text{F} + \beta \quad \Rightarrow \quad \beta = -\alpha 32 \text{ } ^\circ\text{F}$$

$$100 \text{ } ^\circ\text{C} = \alpha 212 \text{ } ^\circ\text{F} + \beta \quad \Rightarrow \quad \alpha = (5/9) \text{ } ^\circ\text{C}/^\circ\text{F}$$

Da cui

$$t_C = (5/9) \text{ } ^\circ\text{C}/^\circ\text{F} (t_F - 32 \text{ } ^\circ\text{F})$$

$$t_F = (9/5) \text{ } ^\circ\text{F}/^\circ\text{C} t_C + 32 \text{ } ^\circ\text{F}$$

Calcolare in $^\circ\text{F}$ l'equivalente di $37 \text{ } ^\circ\text{C}$

DILATAZIONE TERMICA

Sia dato un corpo le cui dimensioni in due direzioni dello spazio siano trascurabili rispetto alla terza. Quando gli viene fornita energia, sotto forma di calore, esso subisce un allungamento (*dilatazione termica lineare*), che è proporzionale alla sua lunghezza iniziale, l_0 , e all'incremento di temperatura, ΔT ,

$$\Delta l = \lambda l_0 \Delta T \quad [\lambda] = K^{-1}$$

λ è detto **coefficiente di dilatazione termica lineare**. Per dilatazione cubica abbiamo il **coefficiente di dilatazione volumica**, α ,

$$\Delta V = \alpha V_0 \Delta T$$

$$[\alpha] = K^{-1} \quad \alpha = 3 \lambda$$



Coefficienti λ per alcuni materiali

Materiale	Coefficiente di dilatazione	
Acciaio al carbonio	0,000012	$1,2 \times 10^{-5}$
Acciaio inox	0,000017	$1,7 \times 10^{-5}$
Alluminio	0,000024	$2,4 \times 10^{-5}$
Alluminio leghe	0,000023	$2,3 \times 10^{-5}$
Antimonio	0,000011	$1,1 \times 10^{-5}$
Argento	0,000019	$1,9 \times 10^{-5}$
Bismuto	0,000013	$1,3 \times 10^{-5}$
Bronzo (7,9%)	0,000018	$1,8 \times 10^{-5}$
Bronzo (14%)	0,000018	$1,8 \times 10^{-5}$
Bronzo fosforoso	0,000018	$1,8 \times 10^{-5}$
Cadmio	0,000031	$3,1 \times 10^{-5}$
Cobalto	0,000018	$1,8 \times 10^{-5}$
Conglomerato cementizio	0,000012	$1,2 \times 10^{-5}$
Cromo	0,000008	$0,8 \times 10^{-5}$
Ferro	0,000012	$1,2 \times 10^{-5}$

Valutare l'allungamento subito da una sbarra di **acciaio inox** di 5 m di lunghezza a causa di un incremento di temperatura di $200 \text{ }^\circ\text{C}$

ENERGIA INTERNA

Sia dato un sistema termodinamico in equilibrio. Ogni atomo o molecola che costituisce il sistema possiede energia cinetica che contribuisce a ciò che viene identificato come **l'agitazione termica**. Nei gas e nei liquidi ciò implica un reale moto traslazionale di atomi o molecole con queste ultime che possono unire tali moti anche ad ulteriori movimenti di tipo rotazionale o vibrazionale.

La somma di tutte le componenti cinetiche e potenziali delle energie di tutti i costituenti elementari di un sistema forma quella che si definisce **energia interna** e che è spesso indicata con le lettere E oppure U. Nei solidi il movimento dei costituenti elementari è più complesso ed avviene intorno a posizioni di equilibrio nel cristallo definite dalle forze di richiamo, in questo caso all'energia interna contribuiscono i moti vibrazionali piuttosto che quelli traslazionali. Da un punto di vista macroscopico l'energia interna risulta funzione delle variabili termodinamiche $U=U(p,V,T,..)$. **Essa è una funzione di stato, ovvero determinata dal solo stato del sistema.**

IL CALORE

Si osserva che per aumentare di 1°C la temperatura di un corpo occorre una quantità di calore proporzionale alla massa, M , del corpo stesso. Poiché la quantità di calore necessaria dipende anche dalla temperatura, si dà la seguente definizione per l'unità di misura (non appartenente al S.I.).

1 Caloria = quantità di calore che fa passare 1g d'acqua da 14.5°C a 15.5°C

Se non si richiede una particolare precisione si può trascurare la dipendenza dalla temperatura iniziale. Allora, la quantità di calore necessaria per produrre una certa variazione di temperatura è proporzionale alla massa e alla variazione stessa. La costante c è detta **calore specifico** e $C = c M$ è la **capacità termica**.

$$Q = c M (t_1 - t_0)$$

Come chiariremo anche nel seguito il calore rappresenta una forma di energia essenzialmente scambiata dal sistema con l'ambiente circostante attraverso le collisioni o interazioni tra le sue componenti elementari e quelle dei corpi circostanti. Essendo una forma di energia deve esistere una equivalente meccanico della caloria:

Un certo lavoro meccanico L può essere sempre trasformato integralmente in calore Q per attrito ed il calore così prodotto essere misurato. Si è verificato sperimentalmente che in questo caso vale sempre la relazione **$L/Q=4.18 \text{ J/cal}$**

Calori specifici

I valori sono calcolati a 20 °C e 1 atm, se non diversamente indicato

Sostanza	cal/g × °C	J/kg × °C
Alluminio	0.21	896
Argento	0.057	239
Rame	0.092	385
Zinco	0.096	389
Piombo	0.031	129
Ferro	0.108	450
Stagno	0.057	239
Bronzo	0.091	380
Invar (lega di acciaio al 36% di Ni)	0.11	460
Ottone	0.091	380
Oro	0.031	129
Mercurio	0.033	139
Carbone vegetale	0.263	1200
Zolfo	0.175	732
Ghiaccio (a 0 °C)	0.488	2040
Acqua (a 0 °C)	1.01	4218
Acqua	1	4180
Acqua di mare	0.95	3925

I calori specifici intervengono nello studio dell'equilibrio termico di più corpi a contatto. Consideriamo per esempio il caso di due corpi, uno di massa m_1 , calore specifico c_1 e che si trovi alla temperatura t_1 e l'altro di massa m_2 , calore specifico c_2 e che si trovi alla temperatura t_2 . Assumiamo per semplicità che $t_1 > t_2$. Se i due corpi sono posti a contatto termico ed isolati dall'ambiente, essi raggiungono dopo un certo tempo una temperatura intermedia di equilibrio. Per trovare la temperatura di equilibrio t_e basta usare la conservazione dell'energia (calore scambiato)

$$c_1 m_1 (t_1 - t_e) = c_2 m_2 (t_e - t_2)$$

$$t_e = \frac{c_1 m_1 t_1 + c_2 m_2 t_2}{c_1 m_1 + c_2 m_2}$$

Esempio: Quanto calore è necessario per far passare la temperatura di un contenitore di alluminio di 10 Kg riempito con altri 10 Kg di acqua da 40 °C a 80 °C ? (calore specifico dell'alluminio = 0.21 kcal /kg °C)

$$Q = Q_{\text{H}_2\text{O}} + Q_{\text{A}} = (c_{\text{H}_2\text{O}} m_{\text{H}_2\text{O}} + c_{\text{A}} m_{\text{A}})(t_f - t_i) = 1.22 \times 10 \times 40 \text{ kcal} = 484 \text{ kcal} = 2026 \text{ kJ}$$

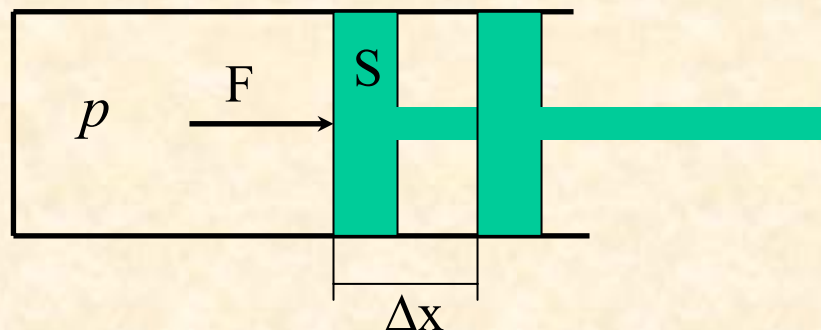
Esempio: Calcolare la temperatura di equilibrio quando si mettano a contatto 1 kg di Al posto a 30 °C con un 1 kg di Ag 40 °C.

LAVORO IN TERMODINAMICA

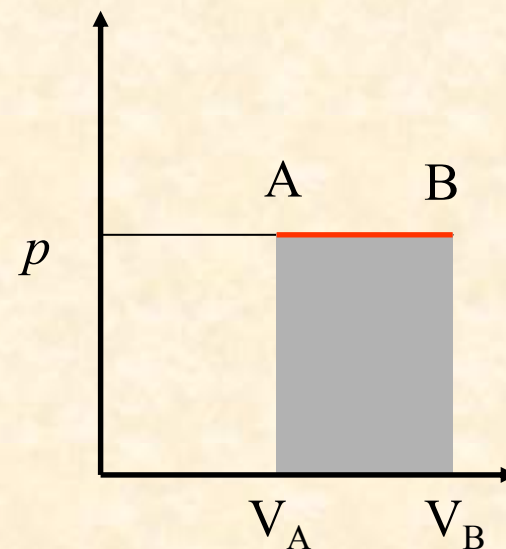
Quando un sistema termodinamico cambia di stato, ovvero subisce una *trasformazione* le forze interne in generale compiono lavoro. Tuttavia poiché descriviamo il sistema termodinamico da un punto di vista macroscopico il lavoro fatto dalle forze interne non interviene nella descrizione del fenomeno. Il sistema può invece compiere un lavoro globale all'esterno. Se le forze esterne compiono un lavoro resistente, allora si dice che il lavoro è compiuto dal sistema sull'ambiente e lo si assume **positivo**. Altrimenti se le forze esterne compiono un lavoro attivo, allora si dice che il lavoro è fatto dall'ambiente sul sistema ed il suo segno sarà **negativo**.

Un caso comune nel quale si compie lavoro esterno è quando il sistema cambia di volume

Se durante la trasformazione di espansione p è costante



$$L = F \Delta x = p S \Delta x = p \Delta V$$



È un lavoro positivo perché fatto dal sistema sull'ambiente ed è pari al prodotto tra pressione ed incremento del volume.

In generale però la pressione varia con il volume $p=p(V)$ e quindi l'espressione appena ricavata potrà essere applicata al solo caso di variazioni di volume infinitesime: $dL = p(V) dV$ il che implica

$$L = \int_{V_A}^{V_B} p(V) dV$$

