

Lezione VII

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**).

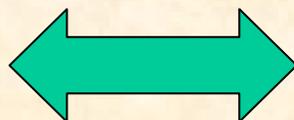
- **Calore:** forma macroscopica di energia ceduta o acquistata da un sistema, a causa della differenza di temperatura fra esso e l'ambiente.

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

DILATAZIONE TERMICA

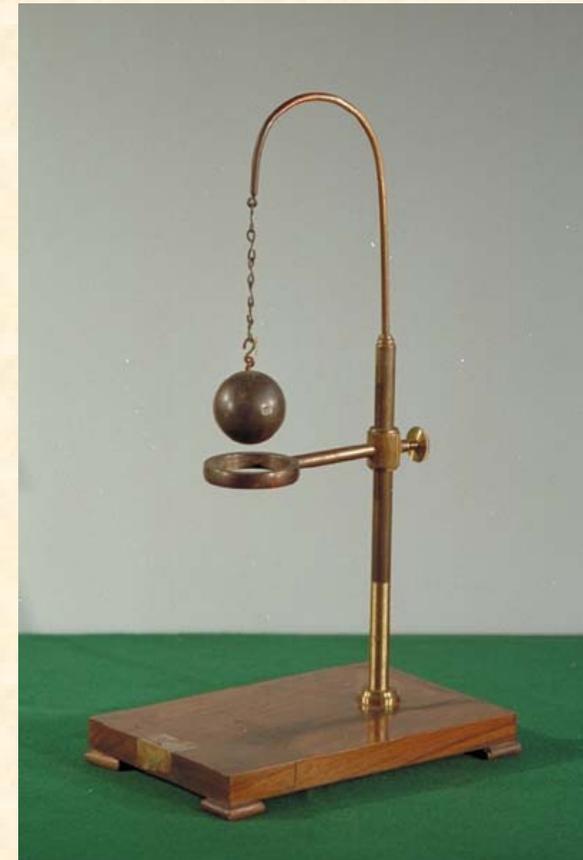
Sia dato un corpo le cui dimensioni in due direzioni dello spazio siano trascurabili rispetto alla terza. Quando gli viene fornita energia, sotto forma di calore, esso subisce un allungamento (*dilatazione termica lineare*), che è proporzionale alla sua lunghezza iniziale, l_0 , e all'incremento di temperatura,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

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

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

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

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



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.

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**.

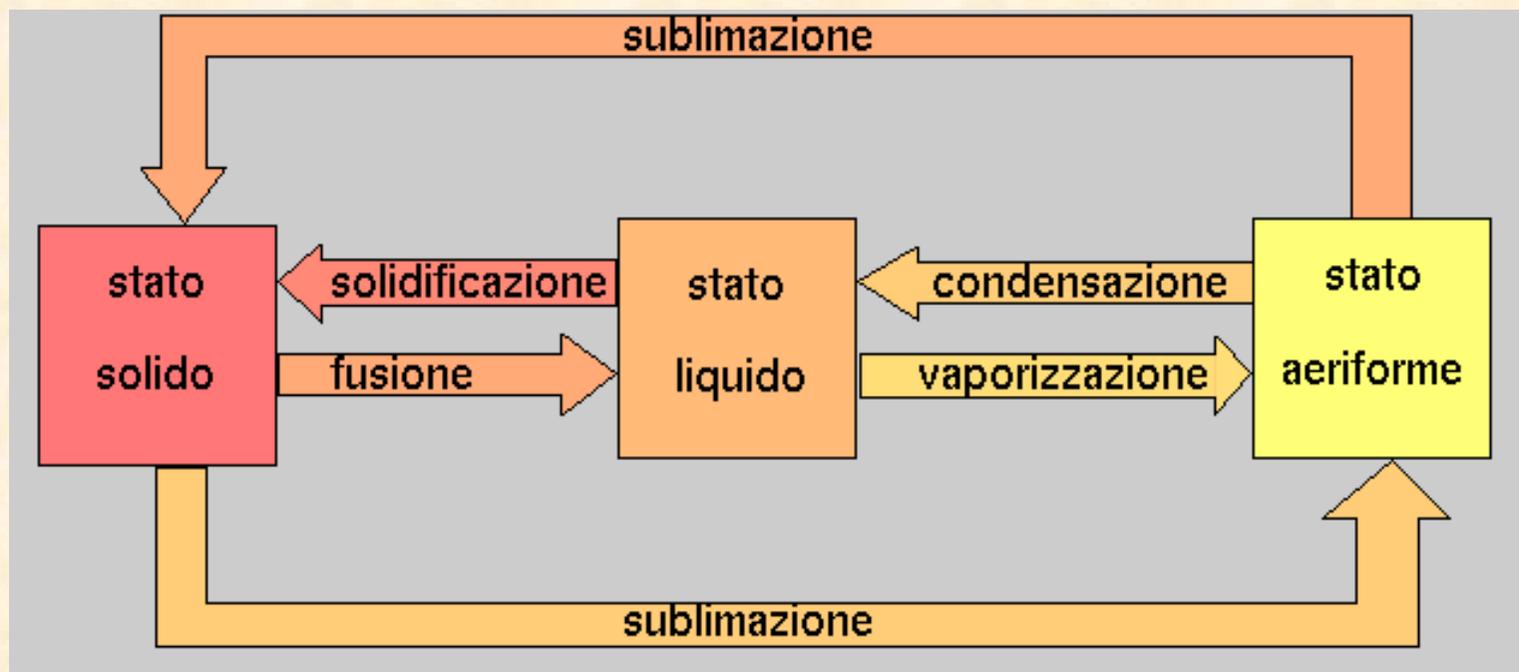
$$Q = c M (t_1 - t_0)$$

La somministrazione di calore ad un corpo non ha sempre l'effetto di aumentare la temperatura. Ad esempio, se riscaldiamo una pentola d'acqua, la temperatura salirà fino a che l'acqua non comincerà a bollire, ma poi rimarrà costante durante tutta la fase di ebollizione. In questo caso, il calore fornito al corpo produce quello che si chiama **cambiamento di stato**.

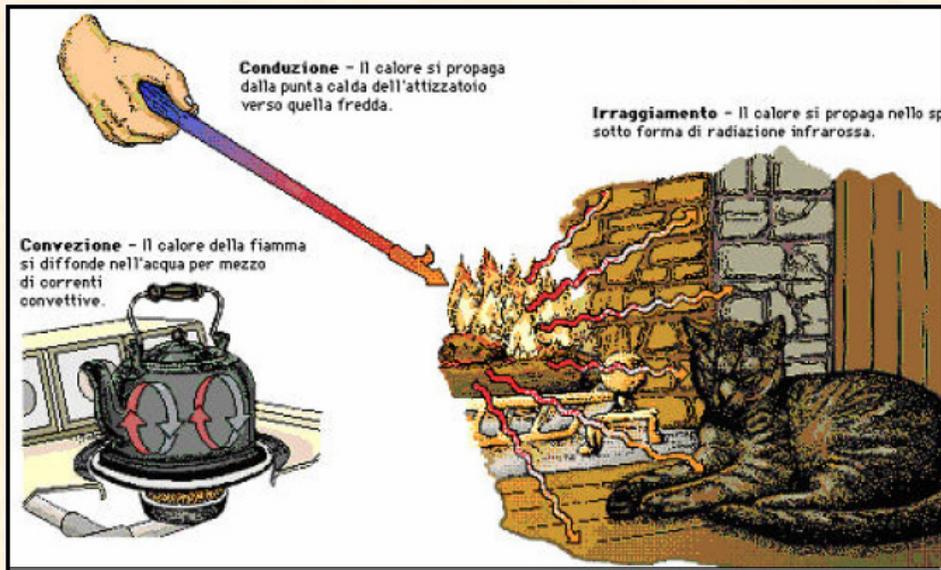
CAMBIAMENTI DI STATO

Le sostanze possono trovarsi in natura in tre differenti stati di aggregazione: **solido**, **liquido** e **aeriforme**; questi stati, caratteristici di quasi tutte le sostanze, sono una funzione delle loro condizioni di pressione e di temperatura.

Per esempio, è noto che riscaldando il ghiaccio questo si liquefa e che riscaldando ulteriormente l'acqua questa evapora, mentre raffreddando il vapore o comprimendolo questo si trasforma in liquido. Queste trasformazioni vengono definite **passaggi o cambiamenti di stato**.



TRASMISSIONE DEL CALORE



Il calore può essere trasmesso attraverso tre modalità:

- **conduzione:** il trasporto avviene per contatto, a causa degli urti fra le molecole dei corpi, senza trasporto di materia (es.: una sbarra di ferro posta su una sorgente di calore);
- **convezione:** il trasporto avviene per spostamento macroscopico di materia riscaldata sostituita da materia più fredda (es.: l'acqua in un recipiente posto su una sorgente di calore);
- **irraggiamento:** il trasporto avviene, senza che sia coinvolta materia, tramite radiazione elettromagnetica.

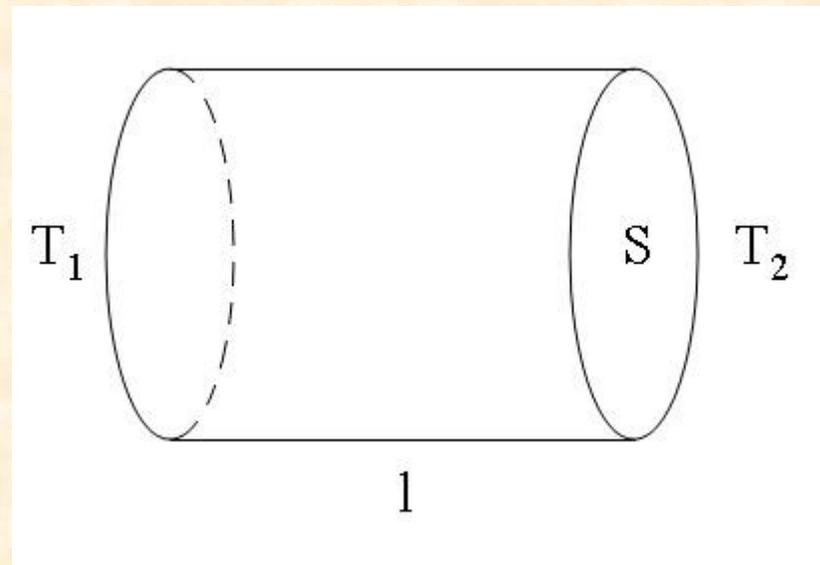
CONDUCIBILITÀ TERMICA

Consideriamo una barra di metallo di lunghezza l e sezione S , le cui due estremità siano a temperatura differente, T_1 e T_2 . La quantità di calore trasmesso nel tempo Δt risulta proporzionale a S , ΔT e Δt e inversamente proporzionale a l :

$$Q = \lambda \frac{S \Delta T \Delta t}{l}$$

λ è detto **coefficiente di conducibilità termica**.

$$[\lambda] = \frac{J}{m s ^\circ K}$$



TERMODINAMICA

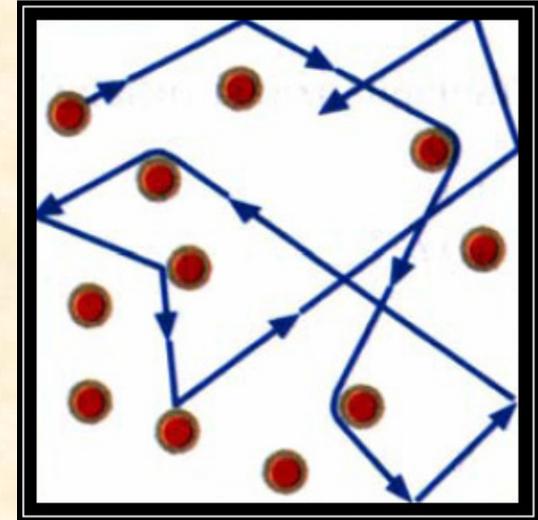
Quando un sistema è composto da moltissime particelle, non è possibile usare la dinamica Newtoniana. Si passa, allora, ad una descrizione macroscopica (termodinamica).

La termodinamica studia le trasformazioni subite da un sistema macroscopico a seguito dello scambio di energia con altri sistemi o con l'ambiente. Essa fornisce un bilancio energetico dei fenomeni in atto nel sistema considerato.

In ambito termodinamico lo stato di un sistema **in equilibrio** è descritto da una serie di variabili macroscopiche (ad esempio temperatura, pressione, volume, etc.). 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 .

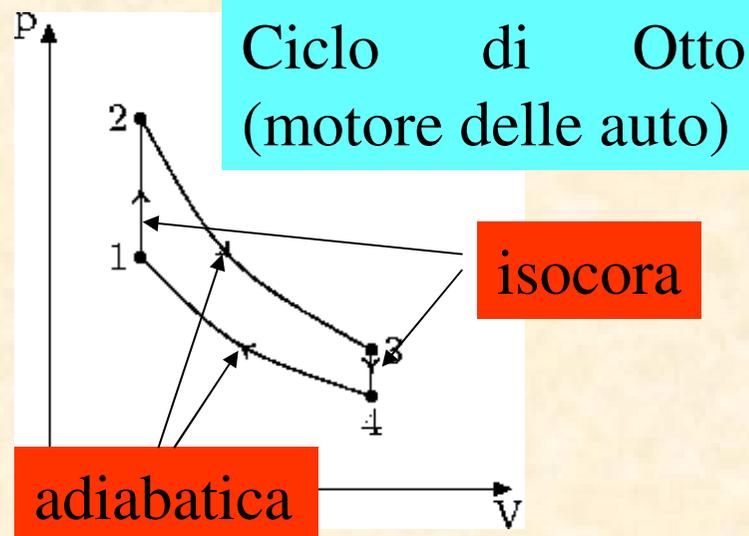
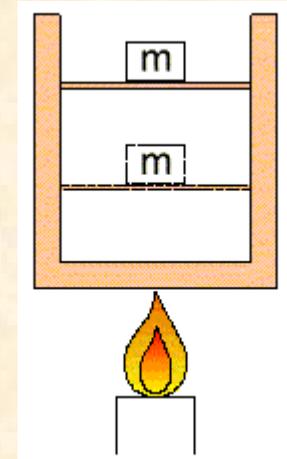
$$R = 8.31 \text{ J mol}^{-1} \text{ } ^\circ\text{K}^{-1}$$

$$f(p, V, T) = 0 \quad pV = nRT$$



TRASFORMAZIONI TERMODINAMICHE

Le **trasformazioni termodinamiche** sono quei processi attraverso cui un sistema passa da uno stato termodinamico di equilibrio ad un altro. Per esempio, un gas racchiuso in un recipiente con un pistone, riscaldato da una sorgente di calore, si espande e solleva il pistone. In una trasformazione termodinamica, un sistema può scambiare calore con l'esterno e compiere un certo lavoro.



Particolari trasformazioni termodinamiche sono: le **isoterme** (a temperatura costante), **isobare** (a pressione costante), **isocore** (a volume costante), **adiabatiche** (senza scambi di calore con l'esterno). Se il sistema ritorna nello stato iniziale, la trasformazione è detta **ciclo**.

I GAS PERFETTI

Un gas perfetto è un gas in cui le interazioni fra le molecole costituenti sono trascurabili (anche se sufficientemente intense da portare il gas all'equilibrio). Esso è una idealizzazione di un gas reale, che si può avvicinare alla situazione di gas perfetto quando è molto rarefatto. Le grandezze macroscopiche che possono rappresentare questo sistema sono:

- volume, **V**
- pressione, **p**
- temperatura, **T**

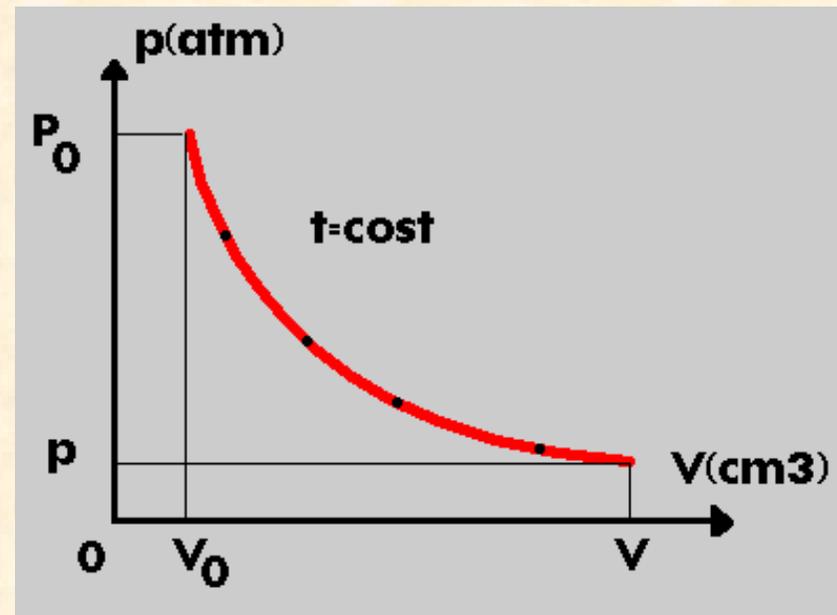
I gas perfetti obbediscono a due leggi fondamentali: la legge di Boyle e le leggi di Gay-Lussac.

LA LEGGE DI BOYLE

A TEMPERATURA COSTANTE, IL VOLUME DI UNA MASSA DI GAS È INVERSAMENTE PROPORZIONALE ALLA SUA PRESSIONE.

In forma analitica la legge di Boyle si può scrivere nella forma:
 $PV = \text{costante}$

Se si riportano nel piano (p, V) i valori trovati nelle misure di una massa di gas a temperatura costante in cui varia il volume e si raccordano, si ottiene un ramo di iperbole equilatera chiamata **ISOTERMA**.



LE LEGGI DI GAY-LUSSAC

Queste determinano le relazioni tra volume e temperatura nel caso in cui il gas sia mantenuto a pressione costante oppure tra pressione e temperatura se esso è a volume costante. La prima dice:

A PRESSIONE COSTANTE, LA VARIAZIONE RELATIVA DEL VOLUME È PROPORZIONALE AL CORRISPONDENTE AUMENTO DI TEMPERATURA.

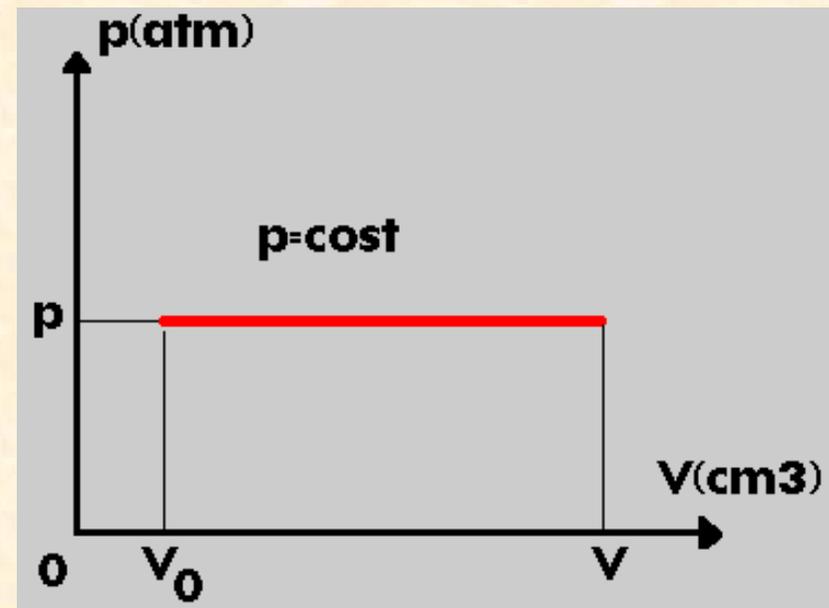
In forma analitica questo significa che, se V_0 è il volume a temperatura 0°C :

$$\frac{V - V_0}{V_0} = \lambda t \quad V = V_0(1 + \lambda t)$$

Poiché $\lambda = 1/273$:

$$V = V_0 \left(\frac{273}{273} + \frac{t}{273} \right) = V_0 \frac{T}{273}$$

dove $t+273$ è la temperatura assoluta, T .



La seconda legge di Gay-Lussac dice:

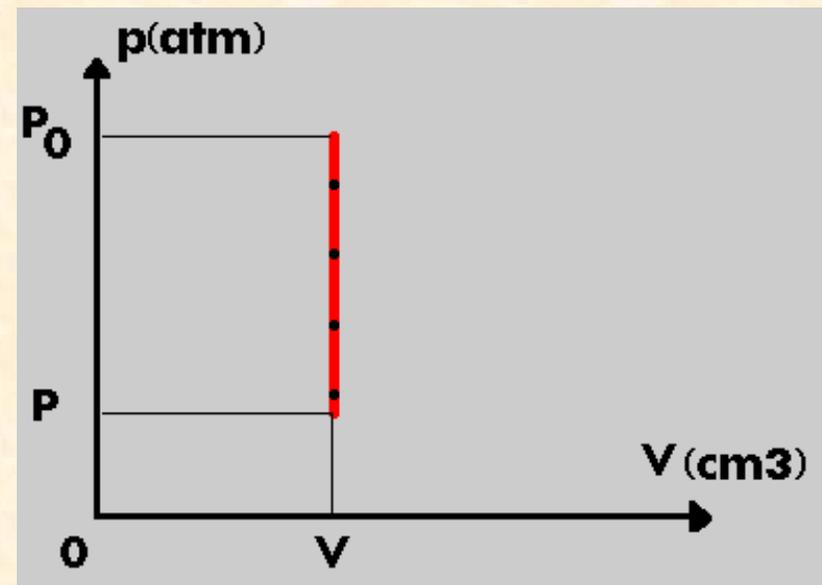
A VOLUME COSTANTE, LA VARIAZIONE RELATIVA DELLA PRESSIONE È PROPORZIONALE AL CORRISPONDENTE AUMENTO DI TEMPERATURA.

In forma analitica questo significa che, se p_0 è la pressione a temperatura 0°C :

$$\frac{p - p_0}{p_0} = \alpha t \quad p = p_0(1 + \alpha t)$$

Poiché $\alpha = \lambda = 1/273$:

$$p = p_0 \left(\frac{273}{273} + \frac{t}{273} \right) = p_0 \frac{T}{273}$$



LA LEGGE DEI GAS PERFETTI

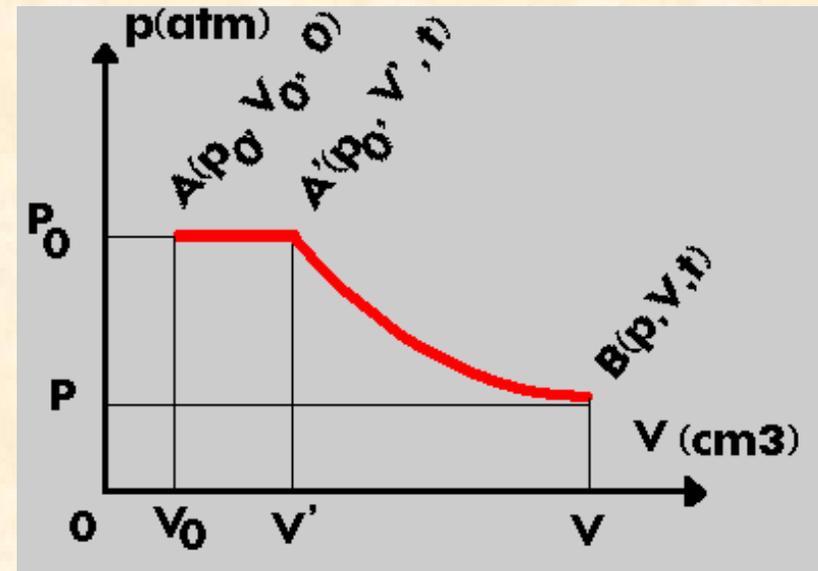
Consideriamo un gas perfetto, che sia in uno stato iniziale $A(p_0, V_0, 0^\circ\text{C})$. Applichiamo, ora, una trasformazione isobara, riscaldandolo fino a temperatura t . Il sistema sarà nello stato di equilibrio $A'(p_0, V', t)$ con

$$V' = V_0 \frac{T}{273}$$

Mantenendo, ora, la temperatura costante, facciamo una trasformazione isoterma. Lo stato finale sarà $B(p, V, t)$. Per la legge di Boyle e la prima legge di Gay-Lussac:

$$p V = p_0 V' = p_0 V_0 \frac{T}{273} = n R T$$

dove si è riespressa la costante $p_0 V_0/273$ con $n R$.



n è il numero di moli del gas, mentre R è detta **costante dei gas** ed è una costante universale il cui valore dipende solo dalle unità di misura usate:

$$R = 0.0821 \text{ (l Atm)/}(\text{°K mole})$$

$$R = 8.31 \text{ Joule/}(\text{°K mole})$$

L'equazione di stato dei gas perfetti diventa quindi:

$$p V = n R T$$

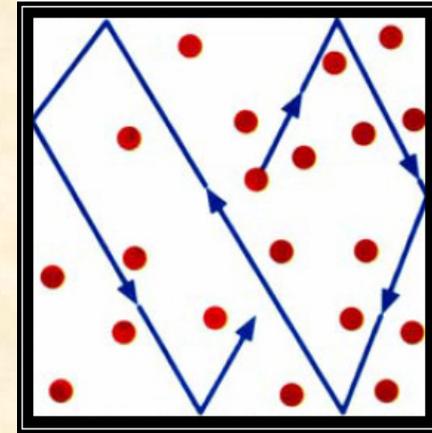
IL PRIMO PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA

Esistono due modi per modificare l'**energia interna** di un corpo: fornendo calore o compiendo un lavoro sul sistema. Il primo principio della termodinamica quantifica questo bilancio energetico. Esso non è altro che una generalizzazione del principio di conservazione dell'energia e afferma che

$$\Delta U = Q - L$$

Questo significa che l'energia interna di un corpo può aumentare ($\Delta U > 0$) se il corpo assorbe una certa quantità di calore ($Q > 0$) oppure se su di esso viene compiuto un lavoro ($L < 0$ e quindi $-L > 0$). Al contrario, diminuisce ($\Delta U < 0$) se il corpo cede una certa quantità di calore ($Q < 0$) oppure se esso compie un lavoro ($L > 0$ e quindi $-L < 0$).

Consideriamo un **gas perfetto**, cioè un gas a bassa densità, in cui le molecole interagiscono “poco” fra di loro. Si dimostra che in questo caso l’energia interna del gas dipende solo dalla temperatura. Possiamo, allora, enunciare alcune interessanti proprietà dei gas perfetti:

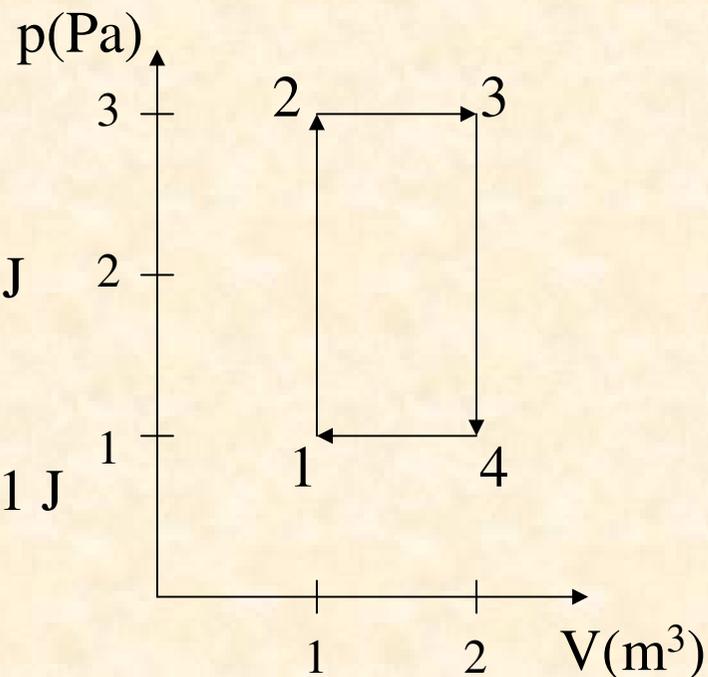


- in una trasformazione isoterma l’energia interna non può cambiare: quindi $\Delta U = 0$;
- in una trasformazione isobara il lavoro compiuto dal gas è pari a $L = p \Delta V$;
- in una trasformazione isocora il volume non cambia: quindi il gas non può compiere lavoro, $L = 0$;
- in una trasformazione adiabatica il gas non può scambiare calore con l’esterno: quindi $Q = 0$.

Es:

Quanto vale il lavoro compiuto da un gas perfetto nel ciclo in figura?

- 1→2: isocora → $L_{12}=0$
2→3: isobara → $L_{23}=p \Delta V=3 \cdot 1 \text{ J}=3 \text{ J}$
3→4: isocora → $L_{34}=0$
4→1: isobara → $L_{41}=p \Delta V=-1 \cdot 1 \text{ J}=-1 \text{ J}$



$$\mathbf{L_{tot} = L_{12} + L_{23} + L_{34} + L_{41} = (3-1) \text{ J} = 2 \text{ J}}$$

IL SECONDO PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA

Il primo principio della termodinamica ci dice che un aumento in una delle forme di energia deve essere accompagnato da una diminuzione di qualche altra forma di energia, ma non pone alcuna restrizione sui tipi di conversione di energia che possono avere luogo; inoltre, esso non fa alcuna distinzione fra calore e lavoro. Secondo il primo principio, l'energia interna di un corpo può essere aumentata sia fornendo calore che eseguendo del lavoro su di esso. Ma c'è una differenza importante fra calore e lavoro che non è evidente dal primo principio. Per esempio, è possibile convertire lavoro completamente in calore, ma, in pratica, è impossibile convertire calore completamente in lavoro senza produrre delle modifiche nell'ambiente circostante.

- È impossibile realizzare un processo che abbia come unico risultato il trasferimento di calore da un corpo freddo ad uno caldo (**enunciato di Clausius**).
- È impossibile realizzare un processo che abbia come unico risultato la trasformazione in lavoro del calore fornito da un'unica sorgente a temperatura uniforme (**enunciato di Kelvin-Planck**).

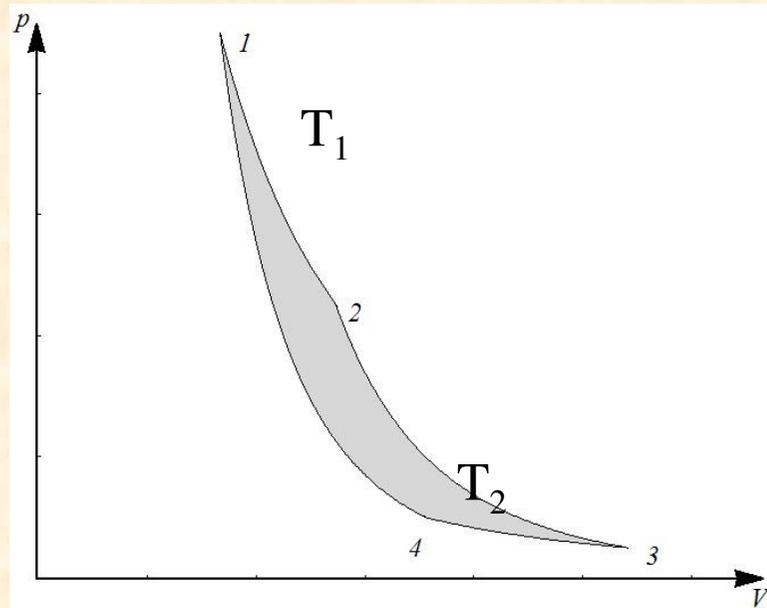
I due enunciati del secondo principio sono equivalenti. Essi, in pratica, stabiliscono quali processi possano o non possano avvenire in natura. Di tutti i processi permessi dal primo principio, solo certi tipi di trasformazioni di energia possono avere luogo, e sono quelli permessi dal secondo principio.

RENDIMENTO DI UNA MACCHINA TERMICA E CICLO DI CARNOT

Il rendimento di una macchina termica è definito come $\eta = L/Q_{\text{ass}} < 1$.

Nella macchina di Carnot vale:

$$\eta = 1 - T_2/T_1$$



Il ciclo di Carnot di un gas perfetto è composto da due isoterme, 12 e 34, a temperature $T_1 > T_2$ e due adiabatiche, 23 e 41.

Espansione isoterma (12): il gas preleva la quantità di calore Q_1 dalla sorgente più calda T_1 .

Espansione adiabatica (23): il gas continua ad espandersi a discapito della propria energia interna.

Compressione isoterma (34): il gas viene messo a contatto con la sorgente a temperatura $T_2 < T_1$ cedendo una quantità di calore Q_2 .

Compressione adiabatica (41): il gas comprimendosi è riportato alla temperatura T_1 .

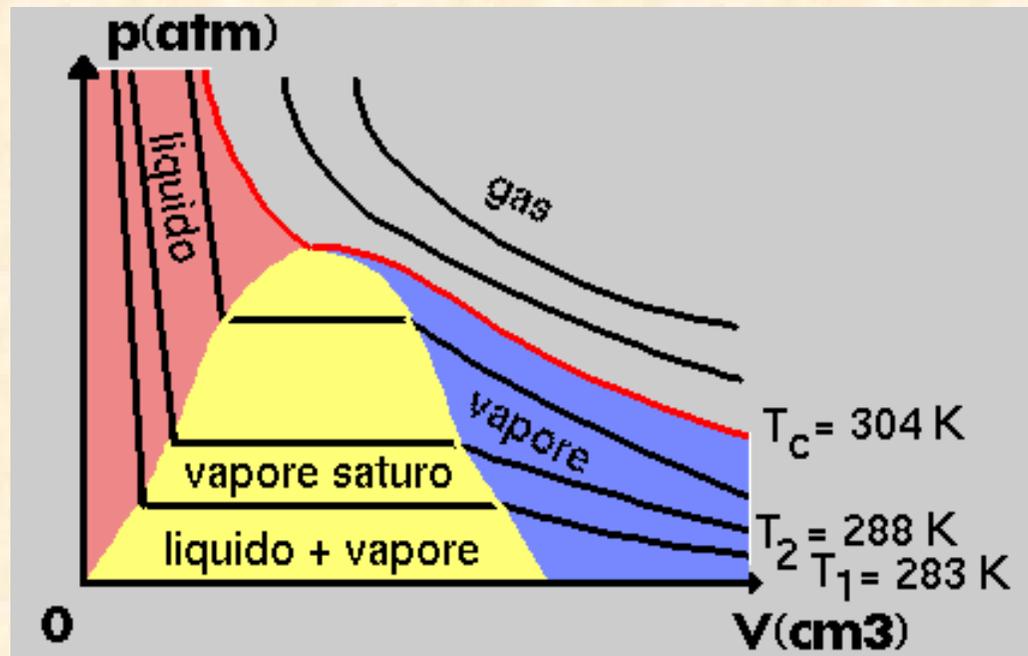
LA LIQUEFAZIONE DEI GAS: LE ESPERIENZE DI ANDREWS

In generale si usa la parola "vapore" per indicare lo stato aeriforme di una sostanza che, a temperatura e pressione normale si trova allo stato liquido. Sono comunemente chiamati "gas" quei corpi i quali, a condizioni normali, si trovano invece allo stato aeriforme (es. l'ossigeno). La distinzione tra gas e vapore risale a circa un secolo fa, quando furono compiuti importanti esperimenti per liquefare i gas. Poiché era possibile condensare i vapori tramite la compressione, i fisici pensarono che lo stesso metodo potesse essere applicato per i gas. Tale ipotesi si rivelò fallimentare!

Corpi aeriformi come l'ossigeno, l'idrogeno, l'azoto, pur sottoposti, a temperatura normale, a pressioni anche rilevanti, rimanevano sempre allo stato aeriforme, e per questo furono chiamati "*gas incoercibili*".

Fu il fisico irlandese **Thomas Andrews** a dimostrare sperimentalmente che anche i gas possono essere liquefatti e che non esiste una sostanziale differenza tra gas e vapore.

Egli partì dall'osservazione che la condensazione dei vapori presupponeva una pressione tanto maggiore quanto più elevata è la sua temperatura. Ciò è mostrato nei seguenti diagrammi, dove t_1, t_2, t_3, \dots sono crescenti. In particolare l'esperienza dimostra che esiste per ogni vapore una data temperatura, detta **TEMPERATURA CRITICA**, che gode della seguente proprietà: per temperature superiori a quella critica il vapore non si liquefa nemmeno con pressioni elevatissime.



LA SOLUBILITA' DEI GAS NEI LIQUIDI

Quando un gas è posto a contatto con un liquido esso entra in soluzione in misura più o meno grande. La quantità di gas disciolto è misurata dalla sua concentrazione.

- Solubilità chimica (il gas reagisce chimicamente con il liquido)
- Solubilità fisica (il gas non interagisce con il liquido)

Legge di Henry

Esiste una relazione di proporzionalità tra la concentrazione di gas c_i e la sua pressione parziale p_i

$$c_i = \alpha p_i$$

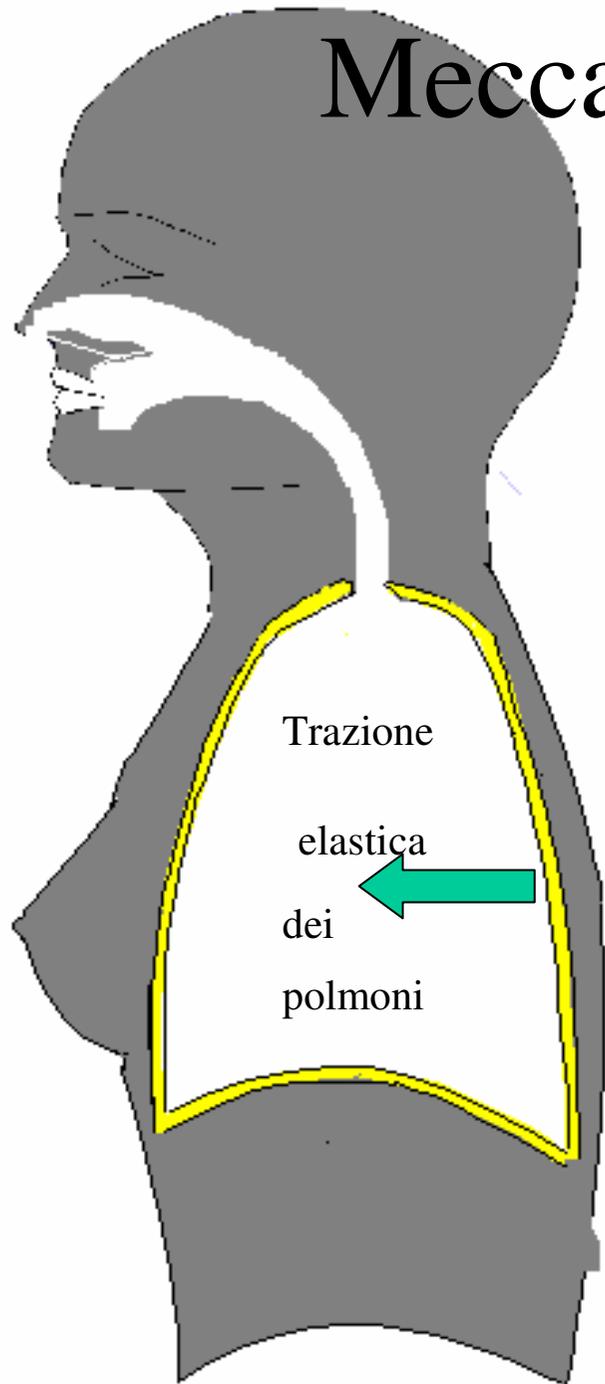
dove α è detto coefficiente di solubilità.

gas	0 °C	20 °C
O ₂	4.9	3.1
N ₂	2.4	1.6
CO ₂	170	81

ml di gas/100 ml di acqua

Meccanica respiratoria

Lo spazio endopleurico è completamente chiuso; sulle pareti pleuriche agiscono due forze opposte



Trazione
elastica
dei
polmoni

Trazione
operata dalle
costole e dal
diaframma

Per effetto di queste forze la pressione endopleurica è negativa (subatmosferica)

Tanto più si espande il polmone tanto più aumenta la sua tensione elastica tanto più negativa è la pressione endopleurica

Composizione dell'aria atmosferica

Pressione parziale dei gas

P_{O_2}

P_{CO_2}

P_{N_2}

Composizione dell'aria atmosferica

O_2 20.93% P_{O_2} 159 mm

CO_2 = 0.03% P_{CO_2}

N_2 = 79% P_{N_2} 600 mm

Composizione dell'aria alveolare

Scambi respiratori tra aria alveolare e sangue

Scambi respiratori tra sangue e tessuti

Scambi gassosi

