

# Laurea Magistrale in Metodologie per la Conservazione e il Restauro dei Beni Culturali

*Paolo Prati*

*Dipartimento di Fisica, studio S830  
Tel. 010-3536439; [prati@ge.infn.it](mailto:prati@ge.infn.it)*

***Fisica e Metodologie Fisiche  
per la Conservazione dei Beni Culturali***

A.A. 2021/2022

# DI COSA SI OCCUPA LA TERMODINAMICA

La termodinamica (TD) nasce come studio ed applicazione della trasmissione dell'energia termica cioè del *calore*

Più in generale la TD si occupa dello stato interno di un sistema fisico che quindi non è più semplificabile come un «punto materiale» ma è un oggetto complesso il cui stato/condizione viene descritto in base ai valori assunti da un numero limitato di variabili macroscopiche misurabili. Tra le sette grandezze alla base del SI di unità di misura due (temperatura e quantità di sostanza  $\leftrightarrow$  numero di moli) sono specifiche della TD.

Tra le variabili termodinamiche riveste un ruolo particolare la temperatura, una grandezza che ha valori compresi tra zero e un numero positivo molto elevato (forse  $10^{39}$  al momento del Big Bang)

Il concetto di temperatura è complesso e così definito:

*Due sistemi in equilibrio termico, cioè che posti a contatto non cambiano il loro stato TD, hanno la stessa temperatura.*

# PRINCIPIO ZERO DELLA TERMODINAMICA

Come in meccanica, la TD si struttura intorno ad alcuni (quattro) principi:

Il **Principio ZERO** stabilisce che:

*Se due corpi/sistemi TD, A e B, sono entrambi in condizioni di equilibrio termico con uno stesso corpo/sistema C, allora A e B sono in equilibrio termico tra loro*

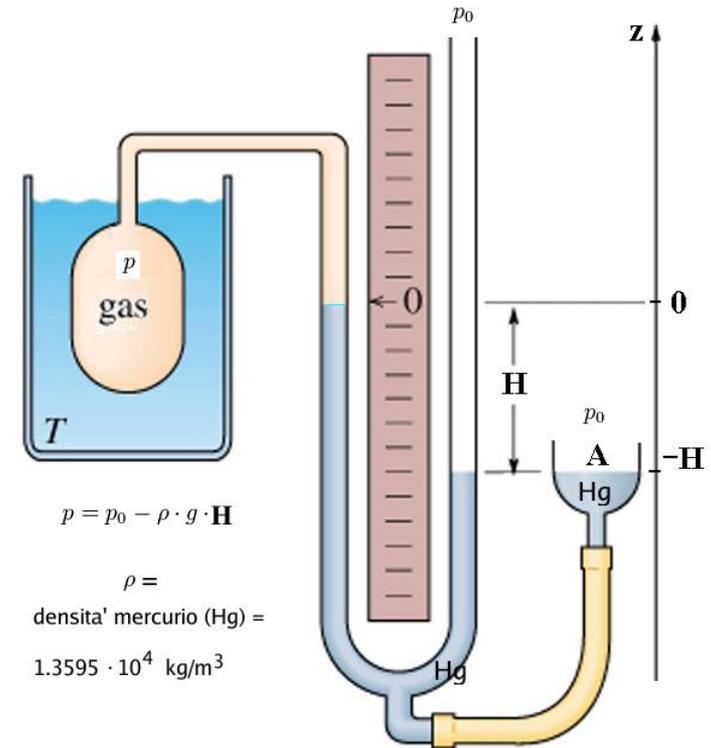
La temperatura è una grandezza fisica e deve essere quindi misurabile: occorre quindi individuare una condizione di equilibrio termico riproducibile con precisione e a cui attribuire un particolare valore numerico.

Nel SI la temperatura,  $T$ , si misura in **Kelvin, K**: si assume che esista una temperatura limite inferiore detta **ZERO ASSOLUTO = 0 K**. Inoltre si fissa come situazione di equilibrio termico di riferimento quella del **punto triplo dell'acqua** (che si può ottenere solo in una condizione) e si fissa che  $T_3 = 273.16 \text{ K}$

Quindi: 
$$1 \text{ K} = (T_3 - T_0)/273.16$$

# MISURA E SCALE DI TEMPERATURA

La misura della temperatura si esegue con un **termometro** ovvero uno strumento in grado di osservare modifiche dello stato di un sistema al variare della  $T$ . Tra i vari tipi di termometro quello ritenuto di riferimento è il termometro a gas a volume costante rappresentato in figura.



Nella pratica quotidiana è diffuso l'uso di scale di temperatura diverse da quella del SI:

*Scala Celsius:*  $T_C = T - 273,25$

*Scala Fahrenheit:*  $T_F = 9/5 T + 32$

Anche nei solidi la variazione della temperatura comporta effetti significativi quali quello della dilatazione termica:  $\Delta l = \alpha l \Delta T$  e  $\Delta V = \beta V \Delta T$

# TEMPERATURA E CALORE



In TD spesso si distingue tra il sistema oggetto di studio e l'**Ambiente** che lo circonda.

Se  $T_S$  e  $T_A$  sono diverse allora si verifica un «trasferimento di energia» che viene chiamata **CALORE** che *prosegue fino a che  $T_A = T_S$* .

Se  $T_A > T_S \rightarrow Q$  va da A verso S  $\rightarrow Q > 0$

Se  $T_A < T_S \rightarrow Q$  va da S verso A  $\rightarrow Q < 0$

Storicamente si è introdotta/usata la CALORIA = Q che porta la T di 1 g H<sub>2</sub>O da 14.5 a 15.5 °C

Dal 1948 [Q] = Joule  $\rightarrow 1 \text{ cal} = 4.186 \text{ J}$  (=  $3.969 \cdot 10^{-3}$  BTU)

A parità di temperature il trasferimento del calore dipende dalle caratteristiche del sistema riassunte nel valore della **CAPACITA' TERMICA**, C, definita dalla:

$$Q = C\Delta T = C(T_{fs} - T_{is})$$

# CALORE SPECIFICO

La **CAPACITA' TERMICA**, dipende anche da caratteristiche contingenti quali la massa del sistema. Per definire una quantità caratteristica di un dato materiale si introduce il CALORE SPECIFICO,  $c$ , definito dalla:

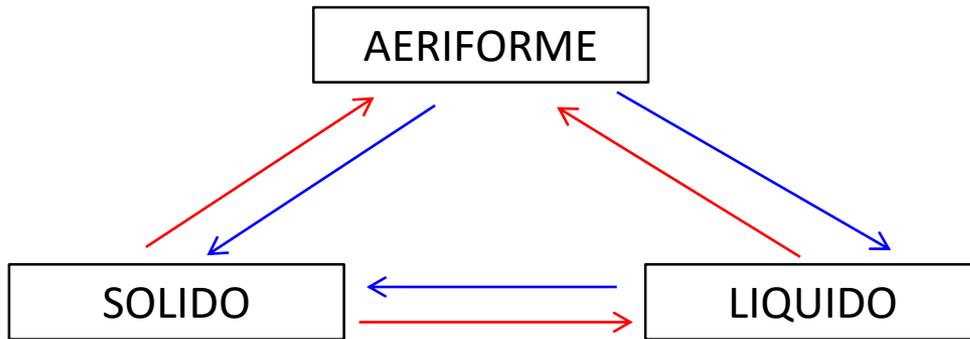
$$Q = cm\Delta T$$

Materiale/sostanza	$c$ [cal/g K]	$c$ [J/kg K] (SI)
Pb	0.0305	128
Cu	0.0923	386
Granito	0.19	709
Acqua	1	4190
Ghiaccio ( $T = -10\text{ }^{\circ}\text{C}$ )	0.53	2220

Similmente si definisce il CALORE SPECIFICO MOLARE,  $c^m \rightarrow Q = c^m n \Delta T$ , con  $n$  = numero di moli

*(memo: 1 mole =  $6.022 \cdot 10^{23}$  atomi o molecole = Numero di Avogadro)*

# CALORE SPECIFICO E TRANSIZIONI DI FASE



- S → A sublimazione
- A → S brinamento
- L → A evaporazione
- A → L condensazione
- S → L fusione
- L → S solidificazione

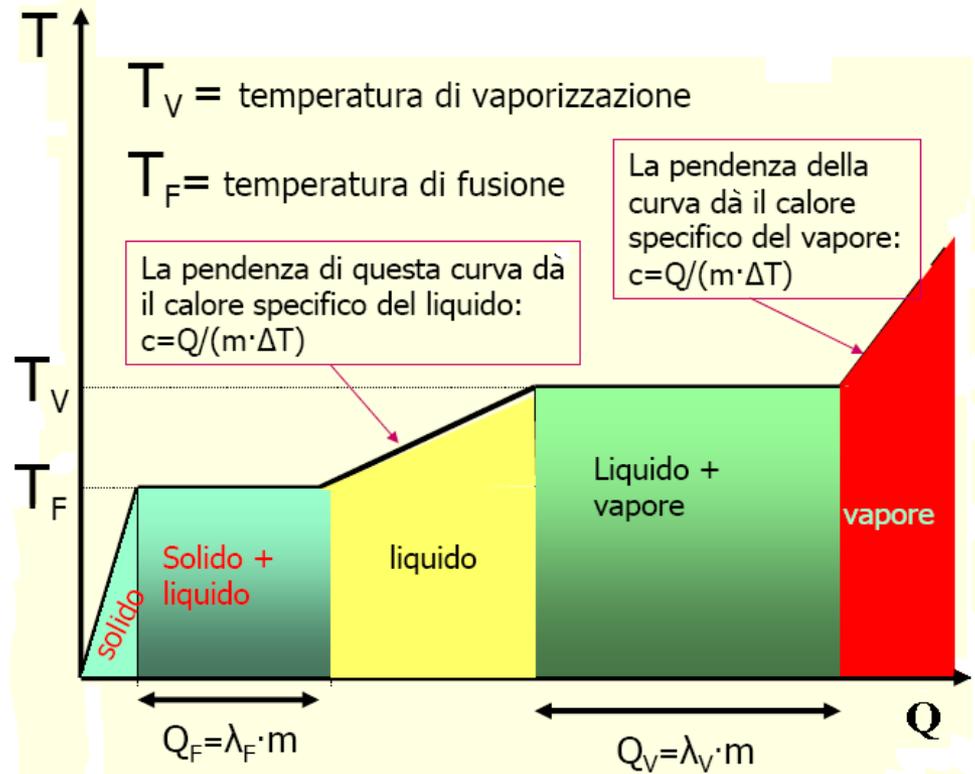
Quando la temperatura di un corpo/sostanza raggiunge certi particolari valori di temperatura (e pressione in realtà) di verifica il fenomeno della transizione di fase.

Durante tutta la transizione di fase la T si mantiene costante.

Si definisce **CALORE LATENTE**,  $\lambda$ , il calore totale che porta alla transizione di fase di tutta la massa. Esempio:

$\lambda_{ev} = 539 \text{ cal/g} = 2260 \text{ kJ/kg}$   
 $\lambda_{fu} = 79.5 \text{ cal/g} = 333 \text{ kJ/kg}$

Per H<sub>2</sub>O



# TEMPERATURA E TRANSIZIONE DI FASE (2)

Esercizio: quanto  $Q$  deve essere assorbito da un blocco di ghiaccio di massa  $M$  per farlo passare da  $T_i = -20^\circ\text{C}$  a  $T_f = +25^\circ\text{C}$

Svolgimento: l'intero processo si può suddividere in tre fasi

*Fase 1*:  $Q_1$  per passare da  $T_i = -20$  a  $T = 0^\circ\text{C}$   $\rightarrow Q_1 = cM\Delta T_1$

*Fase 2*:  $Q_2$  per passare da ghiaccio ad acqua liquida  $\rightarrow Q_2 = M\lambda_{fu}$

*Fase 3*:  $Q_3$  per passare da  $T = 0$  a  $T_f = 25^\circ\text{C}$   $\rightarrow Q_3 = cM\Delta T_2$

E quindi:  $Q = Q_1 + Q_2 + Q_3$

---

Esercizio: due cubetti di ghiaccio, ciascuno di massa  $m = 50\text{ g}$  e con  $T_i = -15^\circ\text{C}$  vengono inseriti in un bicchiere di aperitivo con  $m_l = 200\text{ g}$  e  $T_l = 25^\circ\text{C}$ .

Qual è la temperatura finale della bevanda quando ghiaccio ed acqua raggiungono la stessa temperatura? Ripetere il calcolo nel caso il barman decida di usare un solo cubetto.

## PRESSIONE

È opportuno definire un'altra variabile termodinamica, la pressione. Un fluido (liquido o gas) contenuto in un recipiente esercita forze sulle sue pareti. Considerata una piccola area  $\Delta S$  della parete e la corrispondente intensità  $\Delta F$  della forza (normale) esercitata dal fluido su quell'areola, si definisce pressione assoluta  $p$  il rapporto

$$p = \lim_{\Delta S \rightarrow 0} \frac{\Delta F}{\Delta S}. \quad (2)$$

Nel S.I. l'unità di misura per la pressione è il *Pascal* = *Newton/metro*<sup>2</sup>, indicata con  $Pa$ . La pressione atmosferica vale circa  $10^{+5} Pa$ . Esiste l'*atmosfera* (*atm*) come unità tecnica. Vale la formula di conversione  $1 atm = 1.01325 \cdot 10^{+5} Pa \cong 10^{+5} Pa$ .

## PRESSIONE (2)

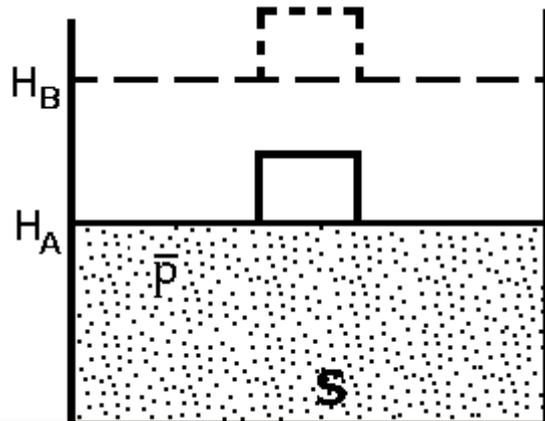
La definizione (2) di pressione assoluta può essere applicata ad una qualsiasi areola (anche virtuale) interna al fluido e porta alla definizione di un campo di pressione definito in tutto il volume occupato dal fluido.

Se il sistema termodinamico è in uno stato di equilibrio, la pressione  $p$  diventa una variabile di stato ed assume un unico valore.

Lo stato dei sistemi monocomponenti ed omogenei ( $n$  moli di sostanza pura in una sola fase) è descritto da tre variabili di stato (oltre a  $n$ ): volume  $V$ , pressione  $p$  e temperatura  $T$ .

*I valori di  $V$ ,  $p$ ,  $T$  (e/o altre variabili) in generale non sono indipendenti tra loro ma sono legati da una relazione che viene chiamata Equazione di stato (eg. Gas ideali e reali)*

# CALORE E LAVORO

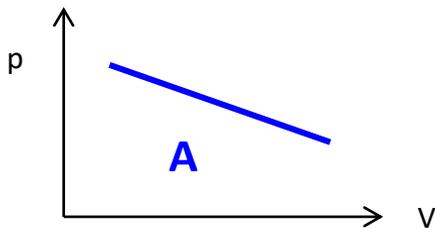


Se il gas si espande si ha che:

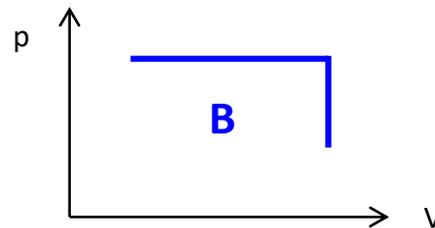
$$dL = Fds = pAds = pdV$$

$$L = \int_{V_i}^{V_f} pdV$$

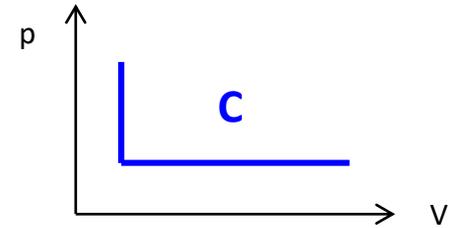
Per risolvere l'integrale occorre conoscere la forma della funzione  $p(V)$ .



$$L_A > 0$$



$$L_B > 0$$

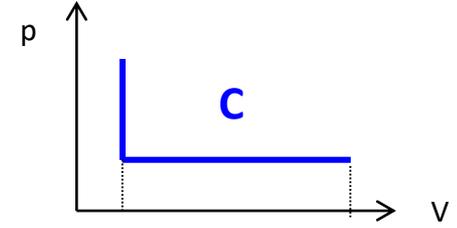
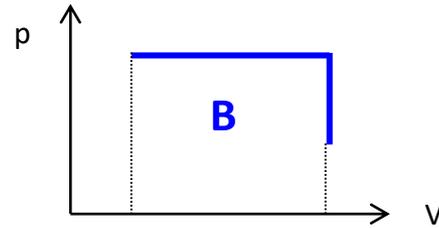
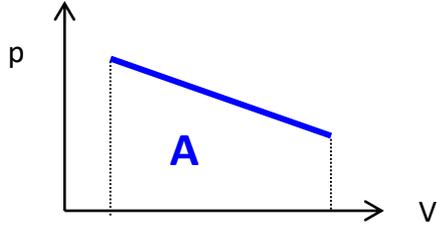


$$L_C > 0$$

Se  $L > 0 \rightarrow$  Il lavoro è fatto **DAL** sistema (il gas in questo caso)

Se  $L < 0 \rightarrow \rightarrow$  Il lavoro è fatto **SUL** sistema (da forze esterne)

# PRIMO PRINCIPIO DELLA TD



$$L_B > L_A > L_C$$

*In questo caso DIPENDE dal percorso ma...*

Nelle varie modalità in cui il sistema può compiere o subire lavoro in generale si verificherà anche un trasferimento di calore da e/o verso il sistema. Risulta che:

$$Q - L = \text{costante}$$

indipendentemente da dal percorso seguito per passare dallo stato iniziale a quello finale.

In questo consiste il Primo Principio della TD che viene generalmente scritto come:

$$\Delta E_{\text{int}} = Q - L$$

e che generalizza, considerando anche lo stato interno del sistema, il teorema di conservazione dell'energia meccanica.

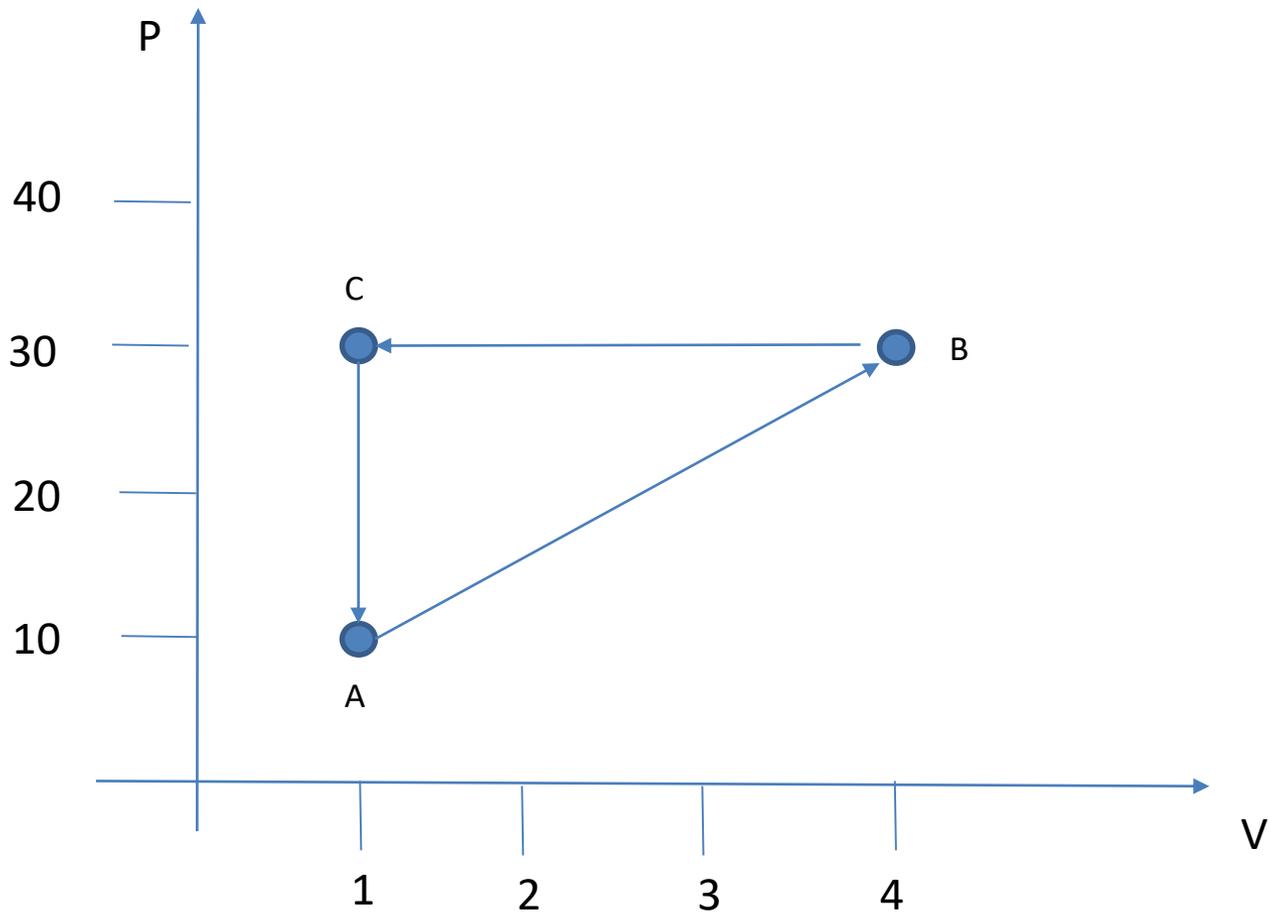
# TRASFORMAZIONI TD PARTICOLARI

Trasformazione	Caratteristica	I principio
ADIABATICA	$Q = 0$	$\Delta E = -L$
ISOCORA	$L = 0$	$\Delta E = Q$
CICLO CHIUSO	$\Delta E = 0$	$Q = L$
ESPANSIONE LIBERA	$Q = L = 0$	$\Delta E = 0$

Il valore della Energia Interna dipende dallo stato del sistema ovvero dal valore delle coordinate TD  $\rightarrow E$  (interna) è una Funzione di stato

In caso di espansione libera si possono definire unicamente lo stato iniziale e quello finale del sistema mentre durante il transitorio la variabile termodinamiche non hanno un valore definito . Inoltre  $Q=0$  (perché il fenomeno è rapido e quindi non c'è tempo di scambiare calore,  $L= 0$  perché non ci sono forze che intervengono)

# ESERCIZIO SUI CICLI TD

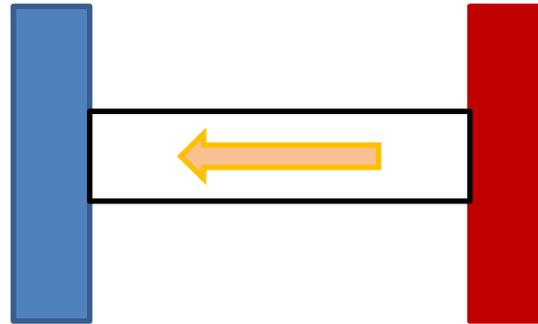


Calcolare il calore (assorbito o ceduto ?) dal sistema durante un ciclo.

# TRASMISSIONE DEL CALORE

Il calore può fluire tra sistemi diversi in tre diverse modalità:

1) Per **CONDUZIONE**: quando due corpi solidi sono in contatto



Con  $A$  ed  $l$ , superficie e lunghezza del «conduttore» che collega i due corpi

$$\frac{Q}{t} = W_{term} = K \frac{A}{l} (T_c - T_f)$$

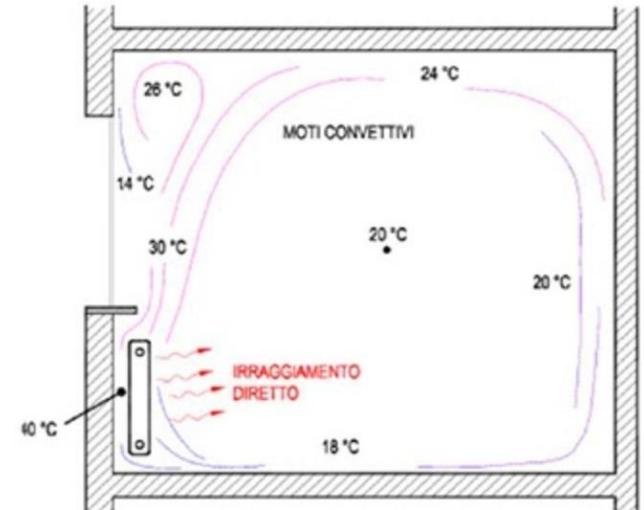
Con  $K$  si indica qui la *conducibilità termica*  $\rightarrow 1/K =$  *resistenza termica*.

Inoltre  $K/l = k =$  *conducibilità per unità di lunghezza*  $\rightarrow$   
 $l/K =$  *resistività termica*  $= \rho_{term}$

materiale	$K$ [W/m k]
Cu	401
Acciaio	14
Aria	0.026
Vetro	1
Lana di vetro	0.048

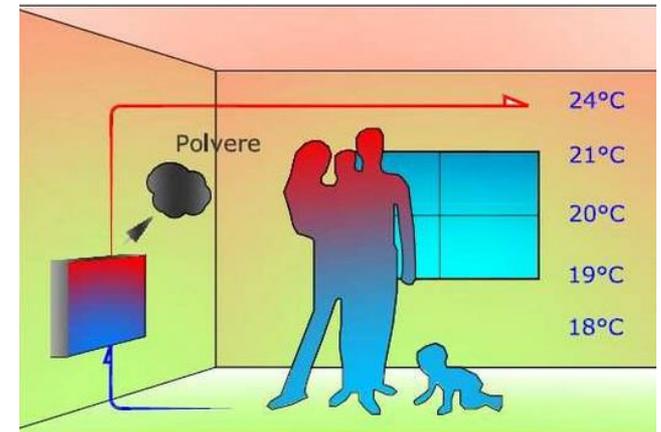
# TRASMISSIONE DEL CALORE (2)

2) Per **CONVEZIONE**: quando due fluidi sono in contatto tra loro o con un solido.



Esempio: in prossimità di un termosifone l'aria si scalda e sale verso l'altobraffreddandosi per poi riscendere → **MOTI CONVETTIVI** (gli stessi che si hanno in atmosfera e nella circolazione marina)

Note:



*Non esiste una formula semplice e generale per descrivere questo fenomeno complesso*

*A contatto con il termosifone lo scambio termico avviene per una forma di conduzione*

# TRASMISSIONE DEL CALORE (3)

2) Per **IRRAGGIAMENTO**: anche in assenza di qualunque contatto tra i due corpi che scambiano calore.

Ogni corpo, in funzione della sua temperatura, emette radiazione elettromagnetica che, per sua natura, si trasmette anche nel vuoto.

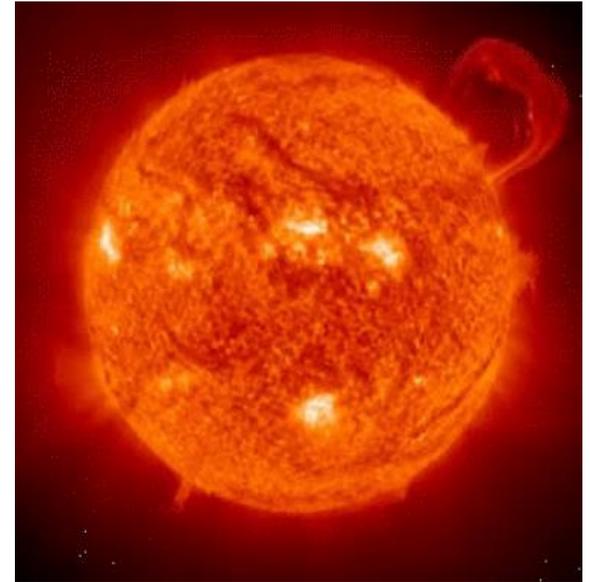
Questa *radiazione termica* è quantitativamente descritta dalla Legge di Stefan- Boltzmann

$$W_{\text{irr}} = A\sigma\varepsilon T^4$$

Con  $\sigma = 5.6703$  (SI) = costante di S.B.

$\varepsilon$  = *emittanza o emissività*; dipende dalla superficie del corpo  $\rightarrow 0 < \varepsilon < 1$

$A$  = superficie del corpo



NOTA: la relazione vale anche per la potenza assorbita da un corpo ovvero:

$$W_{\text{ass}} = A\sigma\varepsilon T_{\text{amb}}^4$$

Quindi:

$$W_{\text{net}} = A\sigma\varepsilon (T_{\text{amb}}^4 - T^4)$$

# GAS IDEALI: EQUAZIONE DI STATO

I gas ideali ( o *perfetti*) sono un sistema teorico composto da una grandissima quantità di atomi o molecole senza alcuna forza che si esercita tra ciascun «individuo» se non al momento degli urti occasionali. I gas reali tendono a comportarsi come quelli ideali quando sono molto rarefatti (→ densità molto bassa).

Da un punto di vista formale si definisce gas ideale un sistema termodinamico i cui stati sono descritti dalla equazione:

$$PV = nRT$$

Detta appunto **Legge** (o, meglio, equazione di stato) **dei GAS PERFETTI**

Con  $R = 8.31 \text{ J/mole K (SI)}$  = *costante dei gas perfetti* e  $n$  = *numero di moli*.

In realtà  $R = K_B N_{av}$  , con:

$$K_B = \text{costante di Boltzmann} = 1,38064852(79) \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$$

$$N_{av} = \text{numero di Avogadro} = 6.022 \cdot 10^{23} \quad (\text{n. atomi/molecole in 1 mole})$$

# PROPRIETA' DEI GAS IDEALI

Trasformazioni termodinamiche per i gas ideali:

1) ISOTERMA  $\rightarrow L = nrT \ln \frac{V_f}{V_i}$  (dimostrare usando l'eq. dei gas perfetti)

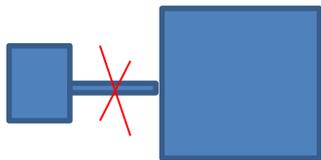
2) ISOBARA  $\rightarrow L = p\Delta V$

3) ISOCORA  $\rightarrow L = 0$

$$E_{int} = \frac{3}{2} nRT$$

$$c_V = \frac{3}{2} R = 12.5 \frac{J}{mole K}$$

$$c_P = c_V + R = \frac{5}{2} R = 20.83 \frac{J}{mole K}$$



V1

V2

$$P_1 = 5 \cdot 10^5 \text{ kPa}; T_1 = 300 \text{ K}$$

$$P_2 = 10^5 \text{ kPa}; T_2 = 400 \text{ K}$$

$$V_2 = 4V_1$$

Se si apre il rubinetto che separa  $V_1$  da  $V_2$  quale sarà la  $P$  finale nei due volumi?

# IL II PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA

Il primo Principio della TD quantifica la conservazione dell'energia ma non stabilisce in quale «direzione» debba fluire il calore (*e in realtà anche il tempo*) →  $\Delta E = Q - L$  resta vero anche se il calore dovesse scorrere da corpi «freddi» verso corpi «caldi».

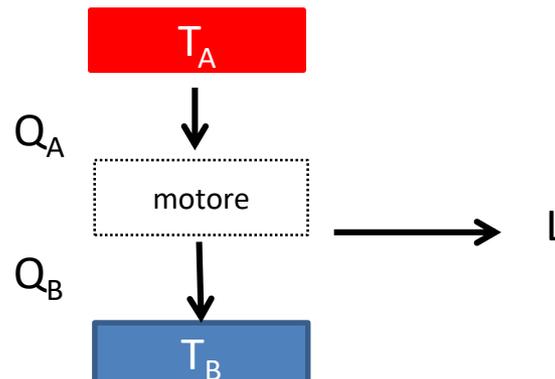
Questo però non corrisponde all'esperienza ormai accumulata da lunghissimo tempo ovvero al fatto che:

**Q non fluisce SPONTANEAMENTE dal corpo 1 al corpo 2 se  $T_1 < T_2$**

*(Enunciato di Clausius del II principio)*

Per una formulazione più generale del II principio occorre introdurre il concetto di **Macchina Termica** = *dispositivo che trasforma energia termica (i.e. flussi di calore) in energia meccanica (i.e. lavoro)*. Una qualunque macchina termica può essere schematizzata come:

In ogni macchina termica è presente un «*fluido operante*» che viene scaldato/raffreddato

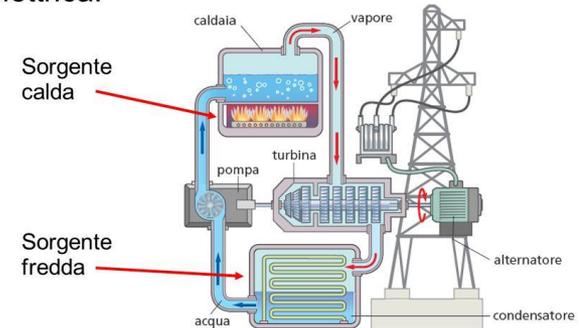
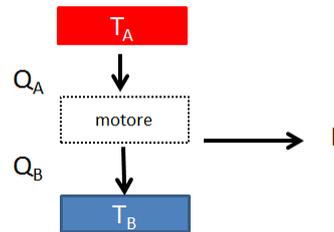
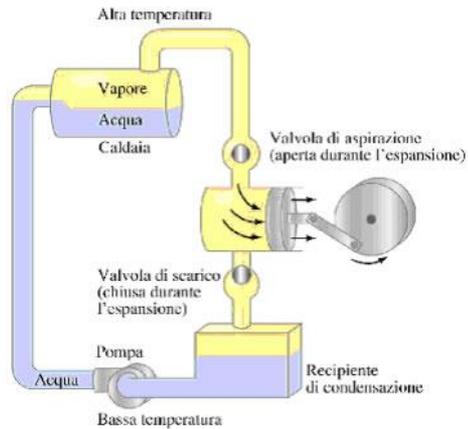


I Principio:  
 $\Delta E = (Q_A - Q_B) - L$   
Per un ciclo chiuso:  
 $Q_A = Q_B + L$

# IL II PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA (2)

## Le macchine termiche

- Una **centrale termoelettrica** è una macchina termica: il vapore fa girare le pale di una turbina, collegata a un alternatore che produce energia elettrica.



In ogni caso si definisce il rendimento della macchina termica,  $\varepsilon$ , come:

$$\varepsilon = \frac{L}{Q_A}$$

e:

$$\varepsilon = \frac{Q_A - Q_B}{Q_A} = 1 - \frac{Q_B}{Q_A} \quad \text{ne segue che} \quad \varepsilon = 1 \iff Q_B = 0 !!$$

Ma:

Non esiste una macchina termica che trasformi tutto il calore in lavoro (ovvero  $Q_B \neq 0$  ed  $\varepsilon < 100\%$  **SEMPRE !!**), enunciato di Kelvin-Planck del II Principio.

## IL II PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA (3)

Si può dimostrare che gli enunciati di Clausius e Kelvin-Plank sono equivalenti. Inoltre si può anche verificare che, fissate  $T_A$  e  $T_B$ , il rendimento massimo possibile per una macchina termica è quello di un sistema ideale, detto Macchina di Carnot, per cui vale che:

$$\varepsilon_{car} = 1 - \frac{T_B}{T_A}$$

Per qualunque macchina termica reale quindi:

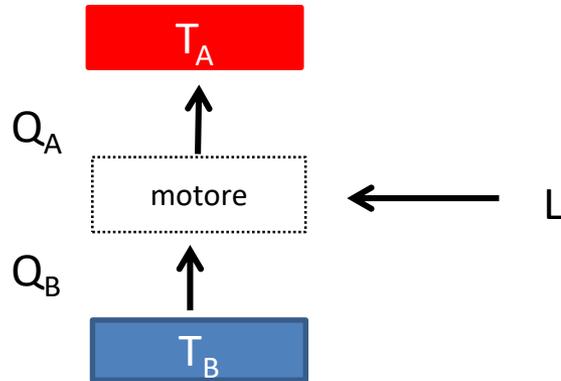
$$\varepsilon_{real} < \varepsilon_{car}$$

Nota: per avere  $\varepsilon_{car} = 1$  occorrerebbe  $T_B = 0$   $\longrightarrow$  non è possibile raggiungere la temperatura dello zero assoluto (altro enunciato del II Principio della TD)

---

*Trovo in rete l'offerta di una macchina termica di ultima generazione che scalda un fluido operante a  $T = 130$  °C e con prezzi crescenti a seconda del rendimento pari a: 0.1; 0.16; 0.24; 0.30. Mi posso fidare?*

## IL II PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA (4)



Il secondo principio si applica a tutti i sistemi fisici incluso i frigoriferi con conseguenze del tutto simili a quelle discusse per le macchine termiche:

$$\eta = \frac{Q_B}{L} = \frac{Q_B}{Q_A - Q_B} < \frac{T_B}{T_A - T_B}$$

$\eta$  = coefficiente di prestazione

---

*Una centrale elettrica di potenza brucia carbone a 750 °C. Il calore viene poi ceduto all'acqua di un fiume che scorre vicino alla centrale e che ha una temperatura di 15 °C. Se la centrale produce  $W_e = 300$  MW di potenza elettrica, quanto vale il minimo inquinamento termico (cioè la potenza ceduta all'acqua del fiume) che la centrale produce?*

*Un frigorifero consuma 500 W elettrici e ha un coefficiente di prestazione pari a 2.5. Quanto calore è in grado di sottrarre nell'unità di tempo ai cibi in esso contenuti?*

# IL II PRINCIPIO DELLA TD e L'ENTROPIA

Il II principio della TD si può esprimere anche in un altro modo, più formale, facendo riferimento ad una variabile TD chiamata **ENTROPIA**,  $S$ , che **misura il grado di ordine** di un sistema fisico. L'entropia è definita da un'equazione che quantifica la sua variazione ovvero:

$$\Delta S = \frac{Q_{rev}}{T}$$

dove  $T$  è costante durante tutta la trasformazione **reversibile** che il sistema compie. Nei casi in cui  $T$  non è costante si può sempre scrivere:

$$dS = \frac{dQ_{rev}}{T} \rightarrow \Delta S = \int_i^f dS = \int_i^f \frac{dQ_{rev}}{T}$$

Si può dimostrare che  $\Delta S$  è la stessa per qualunque trasformazione reversibile che fa passare il sistema dallo stato  $i$  allo stato  $f$  ovvero che  **$\Delta S$  dipende solo dagli stati iniziali e finali** ovvero che  **$S$  è funzione di stato** (come l'energia interna e l'energia potenziale in un sistema meccanico/elettrico)

# IL II PRINCIPIO DELLA TD e L'ENTROPIA (2)

Note:

- $\Delta S = 0$  per trasformazioni reversibili a ciclo chiuso
  - Il TERZO principio della TD afferma che  $S = 0$  quando  $T = 0$  K e quindi è possibile calcolare il valore dell'entropia di un sistema anche se quello che conta veramente sono le sue variazioni
- 

In una qualunque trasformazione TD se un sistema assorbe o cede calore c'è un flusso uguale ed opposto da o verso l'ambiente che provocherà una variazione di entropia. Si può quindi definire, per ogni trasformazione TD, la variazione di entropia dell'Universo ovvero:

$$\Delta S_U = \Delta S_{\text{sys}} + \Delta S_{\text{amb}}$$

Il II principio della TD afferma che può verificarsi  $\Delta S_U = 0$  solo per trasformazioni reversibili (quindi ideali) e che per qualunque trasformazione reale (cioè irreversibile o spontanea) si ha che:

$$\Delta S_U > 0 \text{ SEMPRE !!!}$$

# ENTROPIA E DISORDINE

$\Delta S_U > 0$  per ogni trasformazione irreversibile può anche essere espresso come:

*Qualunque trasformazione irreversibile porta ad uno stato di maggiore disordine*

ovvero

*Qualunque trasformazione irreversibile fa sì che una certa quantità di energia non sia più disponibile per compiere lavoro utile*

Poiché l'energia disponibile nell'Universo è finita (cioè non è infinita) ne segue che l'energia disponibile si degrada continuamente e **l'Universo va incontro alla morte termica** (forse...) →  
**E' fondamentale usare «bene» l'energia !!**

La formulazione più concettuale del II principio è di tipo statistico. In un sistema TD l'entropia è data da:

$$S = k \ln W$$

Con  $k$  = cost. di Boltzmann e  $W$  = n° di configurazioni (microstati) possibili. Per il II principio:

**Una trasf. irreversibile porta il sistema verso lo stato di  $S$  massima ovvero quello che corrisponde al massimo valore di  $W$ .**

*es: se lancio in aria 4 monete uguali che probabilità ho che cadendo mostrino 4 «teste»?*

*E se le monete sono  $10^{50}$ ?*

# ESERCIZI SU ENTROPIA E II PRINCIPIO

Verificare che  $\Delta S_{\text{tot}} > 0$  nelle situazioni seguenti:

1) Scambio di calore tra due sistemi a temperature  $T_A$  e  $T_B$  con  $T_A > T_B$

*(ad esempio quando si miscelano due liquidi a temperatura diversa)*

2) Espansione libera (quindi adiabatica) di  $n$  moli di un gas perfetto

3) Trasmissione di calore da un termostato a temperatura  $T_2$  verso un oggetto di massa  $m$ , calore specifico  $c$  che si trova a temperatura iniziale  $T_1$ ; con  $T_2 < T_1$

*(ad esempio quando mi tuffo in mare...)*

*E per finire:*

*Un gas perfetto monoatomico composto da 2 moli si trova all'interno di un contenitore chiuso da un pistone scorrevole lungo la verticale. Inizialmente il gas occupa un volume di  $0.4 \text{ m}^3$  e ha una temperatura di  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ . Ad un certo punto il pistone si abbassa mantenendo sul gas una pressione costante ed il volume occupato dal gas si dimezza. Calcolare:*

- Il lavoro compiuto sul gas*
- Il calore scambiato dal gas*
- la variazione di entropia del gas.*