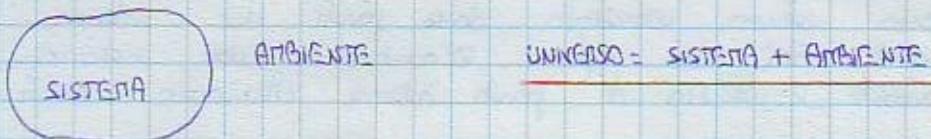


FISICA TECNICA:

Iniziamo il corso di Fisica Tecnica definendo il concetto di **sistema**. Il concetto di sistema è un concetto primitivo. Per noi un sistema è una porzione di materia che intendiamo studiare. Si ricordi che per **materia** intendiamo tutto ciò che occupa uno spazio e possiede una proprietà nota come **massa**. La massa è una grandezza, scritta che rappresenta la quantità di materia, presente in un oggetto. Graficamente un sistema viene rappresentato da una linea chiusa che è anche la fronte dello stesso. Chiamiamo **ambiente** tutto ciò che è esterno al sistema. Quindi la parte separa le sistemi dall'ambiente. Chiamiamo **universo** l'unione del sistema e dell'ambiente.



Un sistema può essere sostanzialmente di tre tipi:

- 1) **sistema aperto**: è un sistema che scambia materia ed energia con l'ambiente circostante. Per esempio se consideriamo una pentola e mettiamo un po' di acqua nella pentola, e la poniamo sul fuoco, e vaporre che ne uscirà sono la materia trasferita all'ambiente, mentre l'energia scambiata sarà sotto forma di calore.
- 2) **sistema chiuso**: è un sistema che scambia solo energia con l'ambiente. Se ricordiamo per esempio precedente della pentola, e se chiudiamo con un coperchio, non uscirà più il vapore e quindi non ci sarà scambio di materia tra il sistema e l'ambiente.
- 3) **sistema isolato**: è un sistema che non scambia né energia né materia con l'ambiente.

Nella termodinamica classica si considerano solo sistemi chiusi. Quindi inizialmente prendono in considerazione solo sistemi di questo tipo. Si noti che nei sistemi chiusi gli scambi di energia avvengono solo sotto forma di calore e di lavoro. Quindi il calore e il lavoro sono forme di scambio di energia. Indicheremo con Q il calore e L il lavoro. Entrambi si misurano in Joule (J). Quindi lo scambio di materia e di energia tra il sistema e l'ambiente sono tipi di interazione. Una rete, definita le **costituenti del sistema**, vediamo quali sono le operazioni fondamentali che mi permettono di individuare in modo preciso un sistema:

- 1) definire le tipi e la quantità dei costituenti del sistema. Per esempio se il mio sistema è una tazza d'acqua, i tipi di costituenti saranno le molecole di acqua, mentre la quantità di costituenti sono la quantità di molecole presenti nella tazza. In merito si usa il **vettore** \vec{m} così definito:

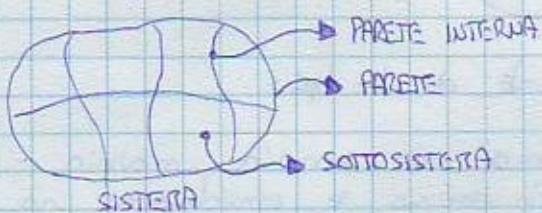
$$\vec{m} = \{m_1, m_2, \dots, m_n\}$$

chiamato **vettore quantità dei costituenti**.

2

3) Esistono le forze agenti sul sistema. Tali forze possono essere chiaramente forze interne come per esempio le forze intermolecolari, oppure possono essere forze esterne come per esempio la forza peso.

Un sistema su cui noi andremo spesso ad operare è il **sistema**. Semplice che altro non è che un sistema il quale non è subordinato da pochi interni che impediscono lo scambio di energia e/o di materia tra i vari sottosistemi, e che è soggetto solo ad una forza esterna, esercitata dalle pareti del sistema stesso. Si ricordi che una parete è quell'entità che separa l'ambiente dal sistema. Se subordiniamo il nostro sistema tramite l'utilizzo di pochi interni chiamiamo tanti sottosistemi.

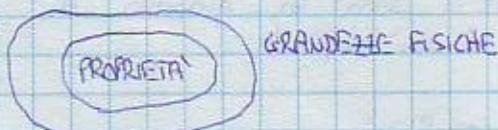


Anche il **completo di stato** è un concetto primitivo. In prima approssimazione possiamo dire che lo stato è una determinata condizione in cui si può trovare il mio sistema. Vediamo anche il **completo di processo**. Un processo intendiamo una successione continua di stati. Si pone che uno stato iniziale indicato con S_i , e transitando attraverso stati intermedi, si giunge ad uno stato finale indicato con S_f . Graficamente si ha:



S_i e S_f sono stati intermedi.

Esistono vari tipi di processi. Iniziamo a vedere alcuni. Parliamo dei processi spontanei e dei processi meccanici. Per **processo spontaneo** si intende un processo che avviene senza bisogno di aiuto. sul mondo esterno. In essere più precisi un processo spontaneo può lasciare tracce sull'ambiente durante la transizione (quando per esempio ci si trova in uno stato intermedio), ma è importante è che alla fine di tutto, quando siamo nello stato finale tali tracce siano scarse. Un sistema che subisce solo processi spontanei prende il nome di **sistema isolato**. Per **processo meccanico** invece si intende un processo chiaramente non spontaneo che ha come unici effetti sull'ambiente, effetti di tipo meccanico. Si noti che le tracce lasciate da processi non spontanei sono composte da variazioni delle proprietà estensive del sistema e dell'ambiente e queste variazioni dipendono dalle pareti del sistema. La cosa si intende per proprietà estensiva? Immaginiamo, una **proprietà** è una grandezza fisica la cui misura dipende soltanto dello stato del sistema. Si noti che il insieme delle proprietà è un **soltainsieme proprio** del insieme delle grandezze fisiche. Quindi:



Imbotti ci possono essere delle grandezze fisiche che non sono delle proprietà cioè la cui misura non dipende dello stato del sistema. Sotto spesso una proprietà viene anche detta **funzione di stato**.

Le proprietà di un sistema possono essere di due tipi:

- 1) proprietà estensive che sono proprietà B , cui misura dipende dalla massa, cioè dalla quantità di materia.
- 2) proprietà intensive che sono proprietà B , cui misura non dipende dalla quantità di materia.

Per esempio la massa e il volume sono proprietà estensive, mentre la densità ρ è una proprietà intensiva. Si ricordi che per definizione:

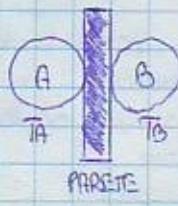
$$\text{DENSITÀ} = \frac{\text{MASSA}}{\text{VOLUME}} \Rightarrow \rho = \frac{m}{v}$$

* NB: La massa si misura in kg, il volume in m^3 e quindi la densità in kg/m^3 .

In precedenza abbiamo accennato le varietà di pareti. Vediamo adesso i principali tipi di pareti:

- 1) parete impermeabile, la quale permette trasferimenti di materia.
- 2) parete porosa, la quale permette trasferimenti di materia.
- 3) parete rigida, che non permette al sistema di variazione il proprio volume.
- 4) parete mobile, che permette al sistema di variazione il proprio volume.
- 5) parete diazionica, che permette il passaggio di calore.
- 6) parete adiabatica, che non permette il passaggio del calore, e che quindi permette solo scambi di processi meccanici.

Abbiamo già detto che il calore e il lavoro sono forme di scambio di energia per i sistemi chiusi. Siccome una parete adiabatica non permette scambi di calore, allora erano in energia scambiabile e il lavoro. Siccome un processo meccanico lascia sull'ambiente solo effetti di natura meccanica (dati dallo scambio di lavoro), ecco che le pareti adiabatiche permettono di far scorrere solo processi meccanici. Vediamo degli esempi. Supponiamo di avere due corpi A e B rispettivamente a temperatura T_A e T_B con $T_A < T_B$. Supponiamo anche che questi due corpi siano separati da una parete:



Se la parete è diazionica, si ha il naturale passaggio di calore dal corpo più caldo (B) verso il corpo più freddo (A) fino al raggiungimento dell'equilibrio termico, cioè:

$$\underline{T_A = T_B}$$

Se la parete è adiabatica, tale equilibrio termico non viene mai raggiunto, in quanto non c'è scambio di calore. Si ricordi inoltre che per l'equilibrio termico vale la proprietà di transitività e cioè se ho tre corpi A, B, C e se A è in equilibrio termico con B e B è in equilibrio termico con C, allora anche il corpo A è in equilibrio termico con C. Si può scrivere formalmente in questo modo:

(5)

$$\text{se } T_A = T_B \text{ e } T_B = T_C \Rightarrow T_A = T_C$$

Quanto è stato appena detto va sotto il nome di principio di conservazione dell'equilibrio termico. Iniziamo ora a parlare del primo principio della termodinamica. Consideriamo un sistema puramente meccanico, e consideriamo la conservazione dell'energia meccanica per un sistema di questo tipo. L'esperimento seguente va sotto il nome di esperimento Joule. Prendiamo un contenitore composto da pareti impermeabili e adiabatiche, che quindi non permettono né scambio di calore e di massa, ma permettono solo lo scambio di lavoro. Quindi si ha:

$$\begin{cases} Q=0 \\ L \neq 0 \end{cases}$$

E ricorda che l'energia meccanica netta non è che la somma di energia cinetica e di energia potenziale e può essere sempre posta uguale al lavoro svolto dalla forza imposta. Quindi:

$$E_m = E_c + E_p = L$$

Siccome le forze agenti su un sistema possono essere interne oppure esterne, abbiamo che anche le somme è data dalla somma dei lavori delle forze interne e dei lavori delle forze esterne. Quindi:

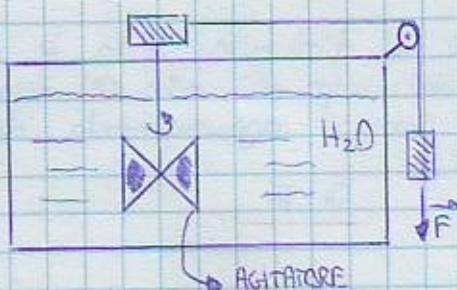
$$E_m = E_c + E_p = L_i + L_e$$

dove
 $\left\{ \begin{array}{l} E_c = \text{energia cinetica} \\ E_p = \text{energia potenziale} \\ L_i = \text{lavoro delle forze interne} \\ L_e = \text{lavoro delle forze esterne} \end{array} \right.$

Supponiamo trascurabili le forze interne e quindi di conseguenza le forze L_i svolte da tali forze. Possiamo quindi scrivere:

$$E_c + E_p = L_e$$

Ritiriamo dell'acqua nel contenitore sopra descritto, e inseriamo un AGITATORE TERMICO nell'acqua in questo modo:



All'avanzare la palla F viene compiuto lavoro esterno che permette di far ruotare e agitare termico le molecole d'acqua contenute nel contenitore.

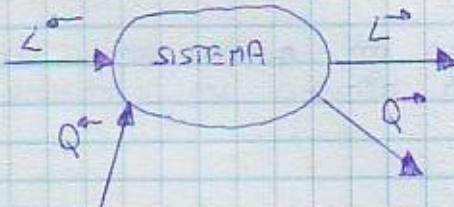
Dopo l'agitazione l'acqua ritorna alla quiete e quindi l'energia cinetica e potenziale non hanno subito variazioni. Quindi:

$$\Delta E_m = \Delta E_c + \Delta E_p = 0$$

In un sistema, ha subito un lavoro esterno. Quindi $L \neq 0$. L'unica spiegazione è che il sistema ha immagazzinato in sé energia corrispondente al lavoro compiuto. Chiamiamo questa energia **energia interna** che indichiamo con la lettera U . Quindi possiamo scrivere:

$$\underline{U = L}$$

Apriamo una piccola parentesi sulle notazioni. Consideriamo il seguente sistema:



$\begin{cases} L^{\leftarrow} & = \text{lavoro entrante} \\ L^{\rightarrow} & = \text{lavoro uscente (fatto)} \\ Q^{\leftarrow} & = \text{calore entrante (assorbito)} \\ Q^{\rightarrow} & = \text{calore uscente (esulto).} \end{cases}$

Per comodità assumiamo $Q^{\leftarrow} = L^{\rightarrow} > 0$ mentre $L^{\leftarrow} = Q^{\rightarrow} < 0$. Quindi da precedente relazione si può scrivere in questa maniera:

$$\underline{U = L^{\leftarrow}}$$

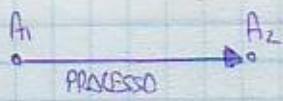
Se poi consideriamo la parte del contenitore chimico, c'è scambio di calore e quindi:

$$\underline{U = Q^{\leftarrow} - L^{\rightarrow}}$$

Per essere più precisi e corretti è la variazione di energia interna che a noi interessa e quindi scriviamo:

$$\Delta U = Q^{\leftarrow} - L^{\rightarrow} \quad \text{Questa equazione è un bilancio energetico.}$$

Consideriamo due generiche stadi A_1 e A_2 di un ipotetico sistema. Supponiamo che ci sia un processo che faccia transitare il sistema dallo stato A_1 allo stato A_2 . Abbiamo:



Lo stato A_1 è caratterizzato dall'energia interna U_1 , mentre lo stato A_2 è caratterizzato dall'energia interna U_2 .

Durante il processo il sistema interagisce con l'ambiente attraverso scambi di calore e di lavoro. Quindi la variazione di energia interna $\Delta U = U_2 - U_1$ è data dal calore assorbito dal sistema, durante il processo meno il lavoro fatto dallo stesso. Quindi:

$$\underline{\Delta U = U_2 - U_1 = Q^{\leftarrow} - L^{\rightarrow}}$$

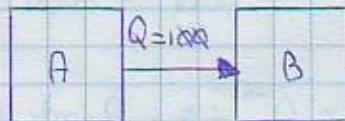
L'energia interna U si misura in joule (J). In particolare se il processo che permette la transizione dallo stato A_1 allo stato A_2 è un processo meccanico, allora si ha:

$$\Delta U = U_2 - U_1 = -L$$

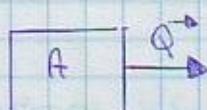
Vediamo ora la proprietà dell'energia interna. Immaginiamo l'energia interna è una proprietà ed è estensiva, cioè maggiore è la massa e maggiore è il suo valore. Inoltre l'energia interna è additiva. Supponiamo infatti di avere un sistema A suddiviso in due sottosistemi B e C. Si dimostra che:

$$A = B \cup C \Rightarrow (U_2 - U_1)^A = (U_2 - U_1)^B + (U_2 - U_1)^C$$

Inoltre l'energia interna si conserva. Vediamo ora qualche esempio. Consideriamo un sistema A che scambia energia con un sistema B attraverso un'interazione di calore $Q = 100\text{ kJ}$.



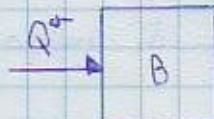
Se consideriamo le solo sistema A avremo:



$$Q_A^{\pm} = -100 \text{ kJ}$$

$$\text{Quindi: } (U_2 - U_1) = Q_A^{\pm} = -100 \text{ kJ}$$

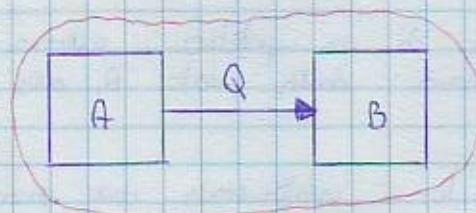
Se invece consideriamo solo le sistema B avremo:



$$Q_B^{\pm} = +100 \text{ kJ}$$

$$\text{e } (U_2 - U_1) = Q_B^{\pm} = +100 \text{ kJ}$$

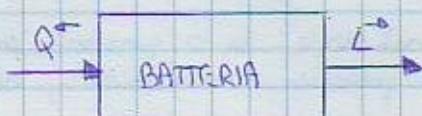
Infine se consideriamo il sistema Z composto dai sottosistemi A e B avremo:



$$Z = A \cup B$$

$$Q_Z^{\pm} = Q \Rightarrow (U_2 - U_1)^Z = 0$$

Consideriamo ora il seguente esempio. Supponiamo di caricare la batteria di un'automobile attraverso l'escogione di una corrente continua di 5A da 12V per sei ore e metà. Durante questo periodo la temperatura della batteria sale da 20 a 40°C, e la dissipazione di calore verso l'ambiente è stimabile in 25 kJ. Vogliamo calcolare la variazione complessiva di energia dell'intero sistema. Possiamo considerare come sistema da studiare la batteria dell'automobile, e scrivere la seguente equazione di bilancio:



$$\Delta U = (U_2 - U_1) = Q^{\pm} - L$$

La batteria produce un lavoro L^* pari a:

$$L^* = \int_Q^t V \cdot I dt$$

Impatti:

$$P = \frac{dL}{dt}, \text{ cioè la potenza è il derivate del lavoro nel tempo.}$$

Quindi:

$$P dt = dL \Rightarrow L = \int_Q^t P dt \quad \text{dove } P \text{ è la potenza elettrica che vale:}$$

Potenza:

$$\begin{aligned} L^* &= \int_Q^t P dt = \int_Q^t V \cdot I dt = \\ &= V \cdot I \int_Q^t dt = 60 \text{ V} \int_Q^t dt = 60 \text{ Volt} \cdot t = 60 \text{ Watt} \cdot 6,5 \cdot 3600 \text{ s} = 150 \cdot 10^3 \text{ J}. \end{aligned}$$

$$P = V \cdot I$$

Si ricordi: impatti che la potenza si misura in Watt, la tensione in Volt e la corrente in Ampere. Inoltre:

$$1 \text{ Watt} = \frac{1 \text{ Joule}}{1 \text{ secondo}}$$

Siccome stiamo considerando una batteria, quest'ultima assorbe energia dall'esterno con interazione di carriera elettrica L e quindi in realtà:

$$L^* = -150 \cdot 10^3 \text{ J} \Rightarrow L^* = -150 \cdot 10^3 \text{ J}$$

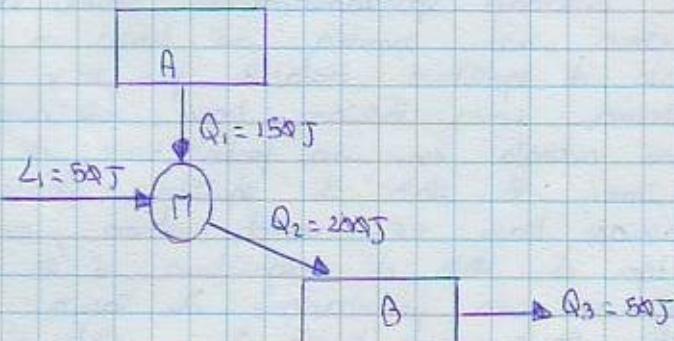
A questo punto:

$$\Delta U = (U_2 - U_1) = Q^* - L^* = (-150,7 \cdot 10^3 \text{ J}) - (-150 \cdot 10^3 \text{ J}) = 1299,3 \cdot 10^3 \text{ J}.$$

Si noti infine che $1 \text{ kcal} = 4186 \text{ J}$ e quindi:

$$25 \text{ kcal} = 25 \cdot 4186 = 104,7 \cdot 10^3 \text{ J}.$$

Considerando la batteria pari, quest'ultima vale in realtà le cariche Q , ed esso perché Q^* è negativo. Consideriamo come ultimo esempio la seguente situazione:



Verifichiamo gli scambi energetici considerando solo il sistema A. Abbiamo:

8

$$Q_1^{A \rightarrow 0} = 150 \text{ J} \Rightarrow Q_1^{A \leftarrow 0} = -150 \text{ J} \Rightarrow (U_2 - U_1)^A = Q_1^{A \leftarrow 0} = -150 \text{ J}$$

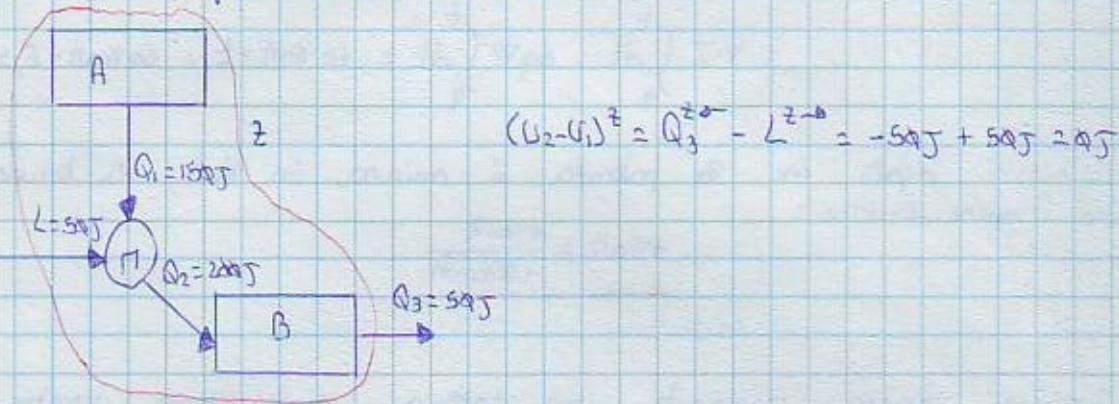
Consideriamo ora solo il sistema Π :

$$Q_1^{n \leftarrow} = 150 \text{ J}$$

$$\begin{aligned} Q_2^{n \leftarrow} &= -200 \text{ J} \Rightarrow (U_2 - U_1)^\Pi = Q_1^{n \leftarrow} + Q_2^{n \leftarrow} - L^{n \rightarrow} = 150 \text{ J} - 200 \text{ J} + 50 \text{ J} = 0 \text{ J} \\ L^{n \rightarrow} &= -50 \text{ J} \end{aligned}$$

$$\text{Consideriamo ora il sistema } B: \quad \begin{cases} Q_2^{n \leftarrow} = 200 \text{ J} \\ Q_3^{n \leftarrow} = -50 \text{ J} \end{cases} \Rightarrow (U_2 - U_1)^B = Q_2^{n \leftarrow} + Q_3^{n \leftarrow} = 200 \text{ J} - 50 \text{ J} = 150 \text{ J}.$$

Infine consideriamo il sistema complessivo $Z = A \cup B \cup \Pi$.



In precedenza abbiamo parlato del concetto di stato. Esistono vari tipi di stati, e un ipotetico schema di classificazione è il seguente:

1) stati di equilibrio (SE)

- SEI = stato di equilibrio instabile
- SEN = stato di equilibrio meta stabile
- SEG = stato di equilibrio stabile
- SME = stato di mutuo equilibrio

2) stati di non equilibrio (SNE)

Gli stati di non equilibrio evolvono spontaneamente senza passare trace nell'ambiente. Immette uno stato di equilibrio non cambia nel tempo a meno di eventuali perturbazioni. In particolare lo stato di equilibrio instabile può essere alterato con una perturbazione di ampiezza infinitesima, senza lasciare trace sull'ambiente. Lo stato di equilibrio meta stabile può essere alterato con una perturbazione di ampiezza finita, senza lasciare trace sull'ambiente. Immette lo stato di equilibrio stabile è uno stato che non può essere alterato senza lasciare trace se messo esterno con una perturbazione di ampiezza finita. L'ultimo tipo di stato di equilibrio è lo stato di mutuo equilibrio il quale può essere alterato con una perturbazione che lascia trace sull'ambiente che hanno però una durata finita nel tempo. Ogni stato è descrivibile da un insieme di proprietà. In ogni stato è sempre possibile individuare un insieme di proprietà

indipendenti tra loro che lo descrivono. Tali proprietà vengono inserite in un vettore così:

$$\vec{p} = \{ p_1, p_2, \dots, p_m \}$$

chiamato base dello spazio delle proprietà dello stato. Quanto appena detto va sotto il nome di principio di stato agnostico. Detto ciò vediamo cosa dice il primo postulato della termochimica: esistono, per un sistema termochimico sempre, particolari stati detti stati di equilibrio caratterizzati macroscopicamente da U, V, \vec{m} . Quindi:

$\{ U, V, \vec{m} \}$ è una base dello spazio delle proprietà di questi stati.

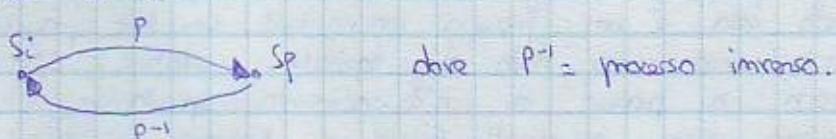
Vediamo finalmente il primo principio della termochimica. Tale principio postula semplicemente l'esistenza dell'energia interna U del sistema. Attenzione al fatto che è equazione:

$$\Delta U = (U_f - U_i) = Q - L$$

rappresenta solo un bilancio energetico per il sistema e non la formulazione matematica del primo principio della termochimica. Vediamo ora anche il secondo principio della termochimica. Questo principio vale sia per i sistemi semplici che per quelli complessi. Esso afferma che per ogni valore di U, V, \vec{m} , esiste uno e un solo stato di equilibrio stabile. Formalmente si ha:

$$\forall \{ U, V, \vec{m} \} \exists! \text{ A.S.E.S}$$

Abbiamo in precedenza parlato dei processi e abbiamo visto i processi spontanei e i processi meccanici. Vediamo ora altri tipi di processi. Un processo si dice reversibile quando ammette l'esistenza di un altro processo che o ammetta o riassorba tutti gli effetti del precedente. Formalmente si ha:



Si noti che esistono due tipi di reversibilità:

i) reversibilità meccanica

in cui un processo tramuta dallo stato A verso lo stato B per poi tornare nello stato A percorrendo a ritroso tutti gli stati intermedi toccati in precedenza, cioè ripercorrendo lo stesso "tragitto".



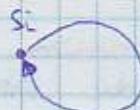
10

- 2) reversibile: termodinamico: in cui un processo che tramita, abbia stato A allo stato B, torna poi nello stato A senza ripercorrere gli stati intermedi toccati in precedenza.



Un processo si dice **irreversibile** invece se non esiste un processo inverso che riassorbe gli effetti lasciati dal primo. Un processo è dico **ciclico** quando lo stato iniziale coincide con lo stato finale. Quindi:

$$\underline{S_i = S_f}$$



In un processo di questo tipo la variazione di qualsiasi proprietà risulta essere nulla. Quindi per esempio in un processo ciclico, abbiamo:

$$\underline{\Delta U = 0}$$

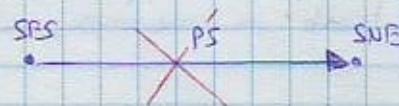
Due o più processi si dicono **equivalenti** tra loro quando hanno gli stati finale e iniziale uguali.

$$\begin{array}{c} S_{i1} \\ \bullet \\ P_1 \end{array} \xrightarrow{\Delta} \begin{array}{c} S_{f1} \\ \bullet \\ P_1 \end{array}$$

$$\underline{S_{i1} = S_{i2}} \quad \underline{S_{f1} = S_{f2}}$$

$$\begin{array}{c} S_{i2} \\ \bullet \\ P_2 \end{array} \xrightarrow{\Delta} \begin{array}{c} S_{f2} \\ \bullet \\ P_2 \end{array}$$

Questo è valido per quanto riguarda i processi spontanei. Per i processi non spontanei, la condizione diretta questa che gli stati iniziali e finali passaggio gli stessi effetti complessivi. Abbiamo visto cosa è un processo irreversibile. Un tale processo rende da uno stato di non equilibrio verso uno stato di equilibrio stabile. L'irreversibilità è quindi legata in qualche modo ai processi di rafforzamento spontaneo verso stati di equilibrio stabile che non possono essere superati. Esiste un teorema il quale afferma che, se si considera per un sistema uno stato di equilibrio stabile e uno stato di non equilibrio, non è possibile realizzare un processo spontaneo che ci permetta di passare dal primo al secondo. Si ricorda infatti che i processi spontanei non lasciano effetti sulle ombre, ma gli stati di equilibrio stabile non possono essere abbombinati senza lasciare tracce sull'ambiente. Quindi:



Un importante condizione di questo teorema è che un processo spontaneo che ci permetta di passare da uno stato di non equilibrio a uno stato di equilibrio stabile è irreversibile. Da tutto ciò si ricava il secondo principio della termodinamica, noto comunemente di Clausius, il quale afferma che i processi irreversibili sono processi spontanei da