A.I.F.
SEZIONE DI PAVIA

VII° CORSO DI AGGIORNAMENTO IN FISICA - ANNO 1982
"CALORIMETRIA E TERMODINAMICA"

P. Mascheretti

I° E II° PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA: RELAZIONI CON LA MECCANICA

Pavia - Ottobre 1982

I° E II° PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA: RELAZIONI CON LA MECCANICA.

I principi della termodinamica sono formulati indipendentemente dai principi della meccanica.
In termodinamica lo stato fisico di un sistema è determinato dalla conoscenza di grandezze misurate sperimentalmente (ad esempio la pressione e il volume di un gas) senza fare nessuna ipotesi circa la struttura interna del sistema.

** Sistema di due particelle

Termodinamica e meccanica possono tuttavia essere messe in relazione. Analizziamo infatti un sistema di particelle secondo il punto di vista della meccanica prendendo in considerazione dapprima il più semplice sistema: quello costituito da due particelle che interagiscono e sono soggette a forze esterne (fig. 1)

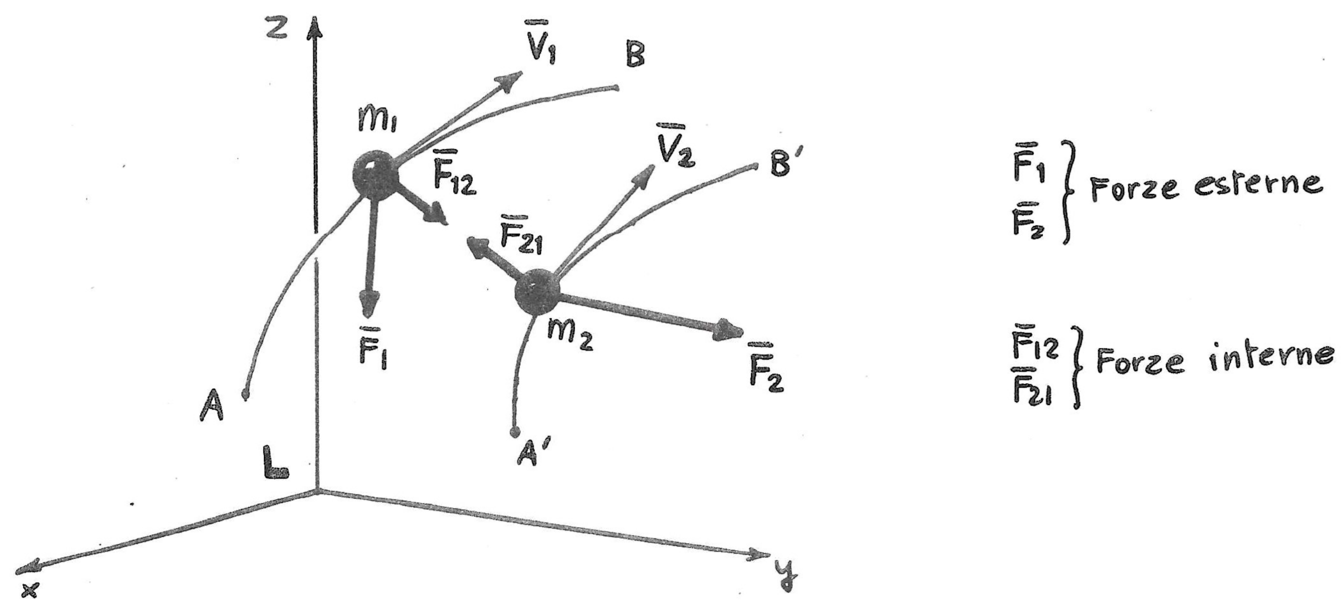


Fig. 1

Le forze $\bar{F}_{12}$ e $\bar{F}_{21}$ rappresentano la interazione tra le particelle; $\bar{V}_1$ e $\bar{V}_2$ sono le velocità delle particelle in un certo istante, misurate in un sistema di riferimento L, che chiameremo "sistema del laboratorio".

L'energia cinetica del sistema nel riferimento L è la somma delle en. cinetiche delle singole particelle:

$$E_K = \frac{1}{2} m_1 V_1^2 + \frac{1}{2} m_2 V_2^2$$

L'estensione alle due particelle del cosiddetto "teorema dell'energia cinetica" per una sola particella consente di scrivere la variazione dell'energia cinetica del sistema tra due configurazioni successive (da A-A' a B-B') come somma del lavoro compiuto dalle forze interne e del lavoro compiuto dalle forze esterne:

$$\Delta E_K = E_{K_{BB'}} - E_{K_{AA'}} = W_{est} + W_{int} \qquad (1)$$

Cioè:
La variazione di energia cinetica totale di un sistema di particelle è uguale al lavoro compiuto dalle forze esterne e interne che agiscono sui componenti del sistema.

Il lavoro esterno è dato dalla somma degli integrali di linea

$$W_{est} = \int_{A l_1 B} \bar{F}_1 \cdot d\bar{r}_1 + \int_{A' l_2 B'} \bar{F}_2 \cdot d\bar{r}_2$$

Definiamo con il vettore $\bar{r}_{12} = \bar{r}_1 - \bar{r}_2$ la posizione della particella 1 rispetto alla particella 2 (vedi fig. 2) e ricordiamo che le forze interne agiscono lungo la retta che unisce le due particelle.

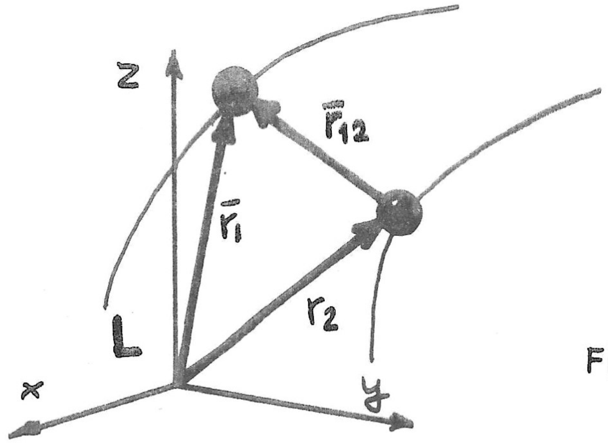


Fig 2

$\bar r_{12} = \bar r_1 - \bar r_2$ definisce la posizione della particella 1 rispetto alla particella 2.

Poiché inoltre $\bar F_{12} = -\bar F_{21}$ potremo scrivere il lavoro compiuto delle forze interne nel seguente modo:

$$W_{int} = \int_{A l_1 B} \bar F_{12} \cdot d\bar r_1 + \int_{A' l_2 B'} \bar F_{21} \cdot d\bar r_2 = \int_{A l_1 l_2 B} \bar F_{12} \cdot d\bar r_{12}$$

Per la maggior parte delle interazioni che si verificano in natura il termine $\bar F_{12} \cdot d\bar r_2$ può essere espresso come l'opposto della variazione di una grandezza E_{pi} che chiameremo <u>energia potenziale interna del sistema</u> che dipende soltanto dalla distanza tra le due particelle. Potremo scrivere perciò

$$W_{int} = -\int_{AA'}^{BB'} dE_{pi} = -\Delta E_{pi}$$

La variazione di energia potenziale interna non dipende dal sistema di riferimento.

La (1) può quindi essere scritta nella forma

$$\Delta E_K = W_{est} - \Delta E_{pi}$$

da cui

$$\boxed{W_{est} = \Delta E_K + \Delta E_{pi} = \Delta(E_K + E_{pi}) = \Delta U} \qquad (2)$$

dove $U = E_K + E_{pi}$, somma dell'energia cinetica e dell'energia potenziale interna è detta <u>energia propria</u> del sistema di particelle.

La (2) esprime il <u>principio di conservazione dell'energia</u>:

La variazione dell'energia propria di un sistema di particelle è uguale al lavoro compiuto dalle forze esterne sui componenti del sistema.

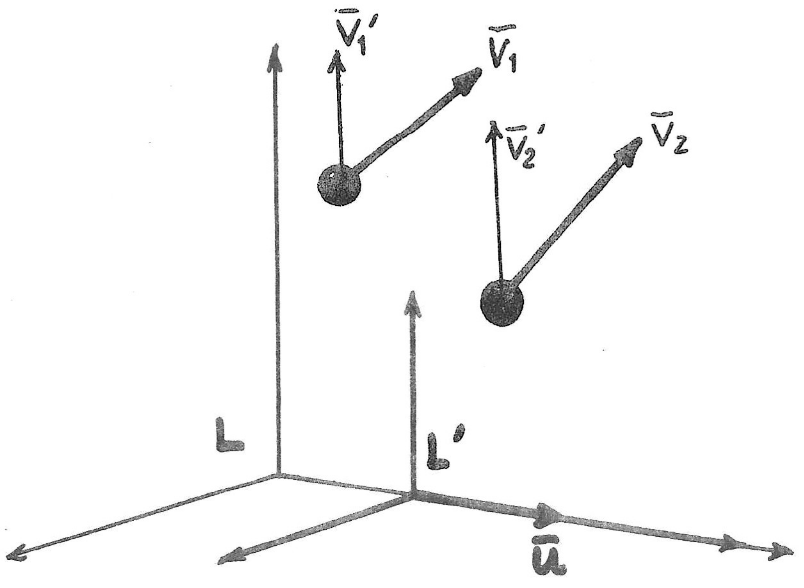
Poichè l'energia cinetica dipende dalle velocità e queste dipendono dal sistema di riferimento, <u>il valore dell'energia</u> cinetica e quindi <u>dell'energia propria</u> di un sistema di particelle <u>dipendono dal sistema di riferimento</u>.

Se nel sistema di riferimento L misuriamo un'energia cinetica E_K, in un altro sistema di riferimento L' che si muove rispetto al primo con velocità $\bar{u}$ misureremo un'energia cinetica E_K'.

La relazione tra E_K ed E_K' (vedi fig. 3) è la seguente

$$E_K = E_K' + \frac{1}{2} M u^2 + \bar{P}' \cdot \bar{u} \tag{3}$$

(M è la massa totale del sistema, $\bar{P}'$ è la quantità di moto totale nel sistema di riferimento L')



$$\begin{cases} \bar{V}_1 = \bar{V}_1' + \bar{u} \\ \bar{V}_2 = \bar{V}_2' + \bar{u} \end{cases}$$

$$E_K = E_K' + \frac{1}{2} M u^2 + \bar{P}' \cdot \bar{u}$$

Fig. 3

Chiamiamo <u>energia cinetica interna E_{Ki}</u> l'energia cinetica riferita al sistema di <u>riferimento del centro di massa</u>.
Nel riferimento del centro di massa la quantità di moto totale del sistema è $\overline{P}' = 0$ per cui la (3) si riduce a

$$E_K = E_{Ki} + \frac{1}{2} M u_{CM}^2 \qquad (4)$$

(E_K : energia cinetica nel riferimento del laboratorio
E_{Ki} : " " " " " centro di massa, cioè energia interna
$\overline{u}_{CM}$: velocità del centro di massa nel riferimento del laboratorio
$\frac{1}{2} M u^2_{CM}$: energia di traslazione del centro di massa)

Chiamiamo <u>energia interna U_i</u> di un sistema l'energia propria del sistema misurata nel riferimento del centro di massa:

$$U_i = E_{Ki} + E_{pi} \qquad (5)$$

l'energia propria di un sistema di particelle può quindi essere espressa come

$$U = E_K + E_{pi} = E_{Ki} + \frac{1}{2} M u_{CM}^2 + E_{pi} =$$
$$= U_i + \frac{1}{2} M u_{CM}^2 \qquad (5 \text{ bis})$$

Il principio di conservazione dell'energia (2) diventa

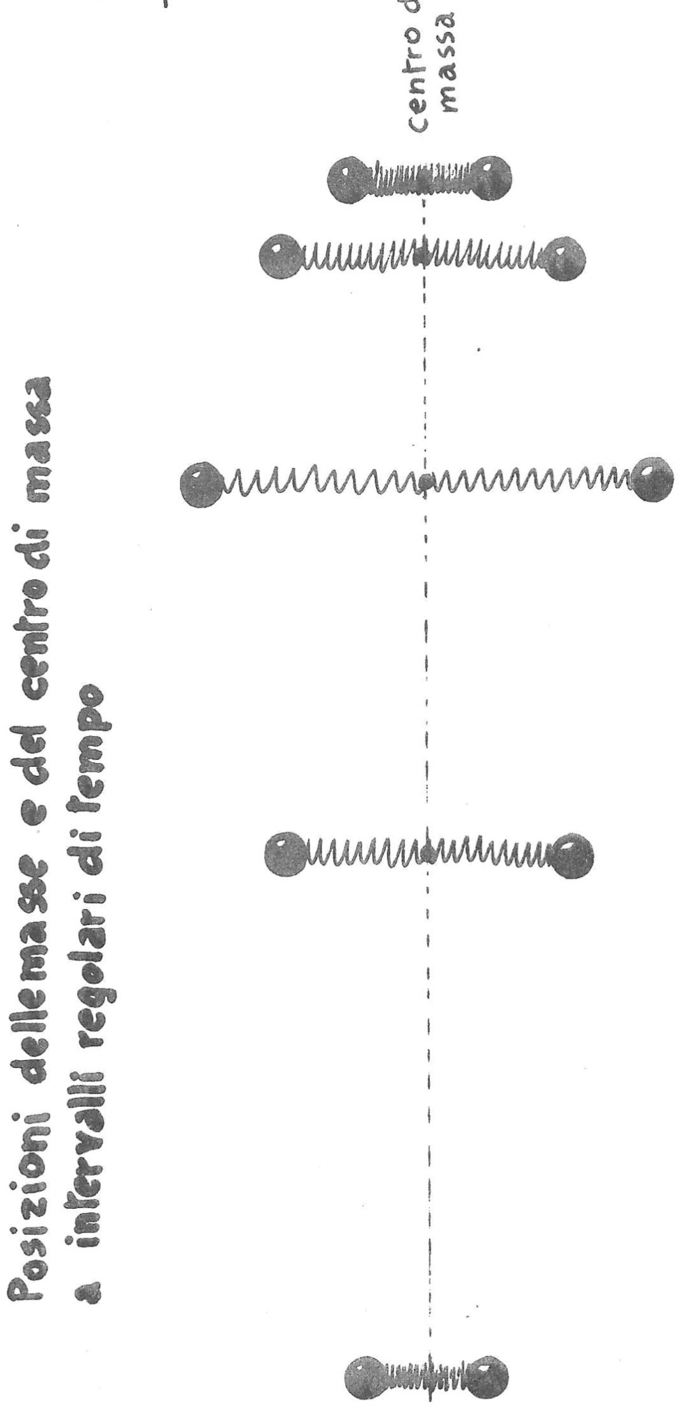
$$\boxed{W_{est} = \Delta U_i + \Delta \left(\frac{1}{2} M u_{CM}^2\right)} \qquad (6)$$

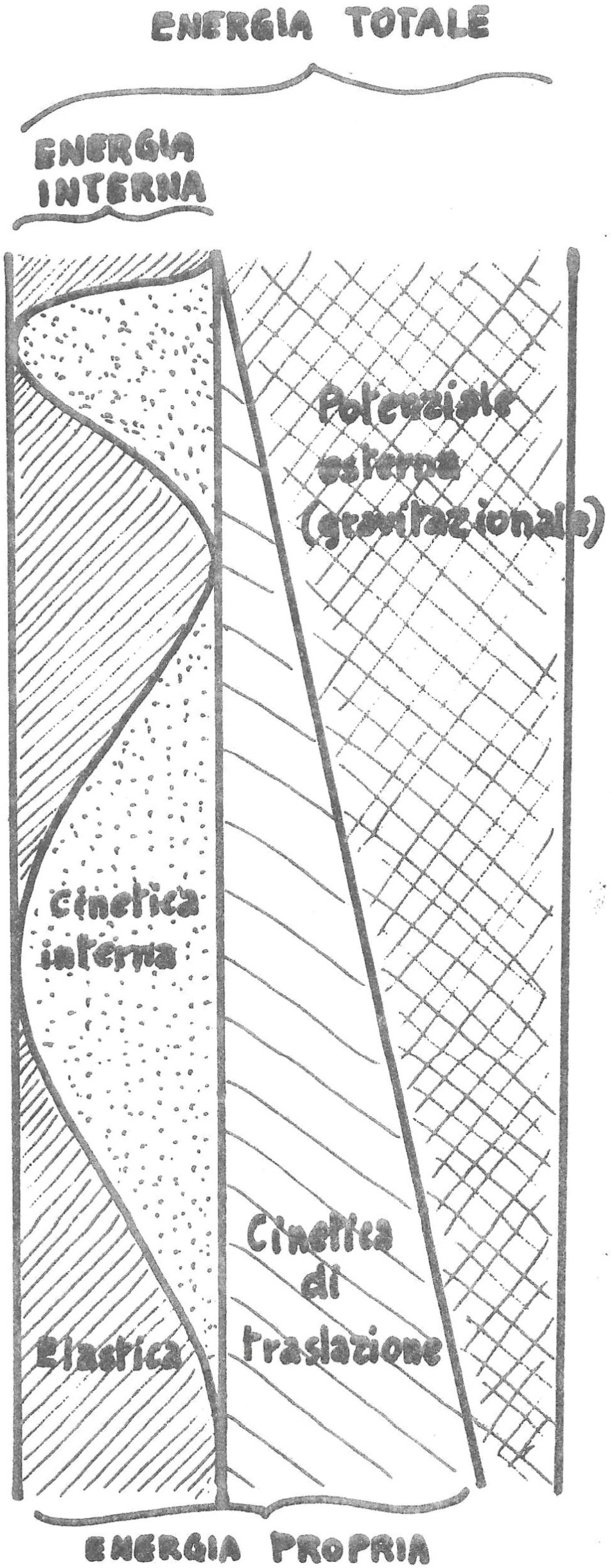
Cioè:

Il lavoro compiuto dalle forze esterne su un sistema di particelle è uguale alla variazione dell'energia interna del sistema (somma di una componente potenziale e di una componente cinetica) più la variazione di energia cinetica di traslazione.

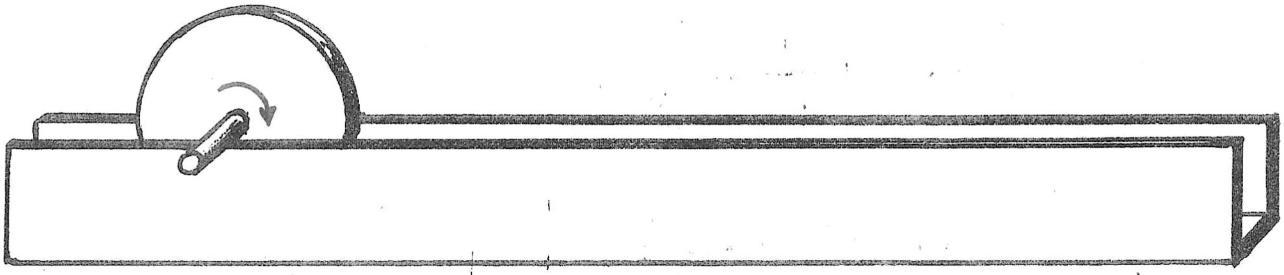
* Due esempi:

a) Caduta di due masse uguali, collegate da una molla:
(in questo caso $W_{est} = -\Delta E_{gravitaz.}$)

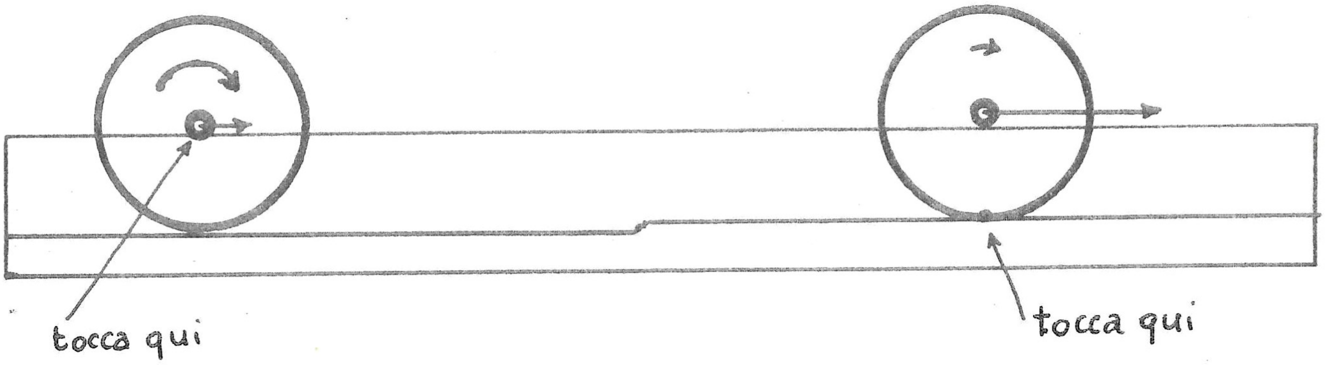


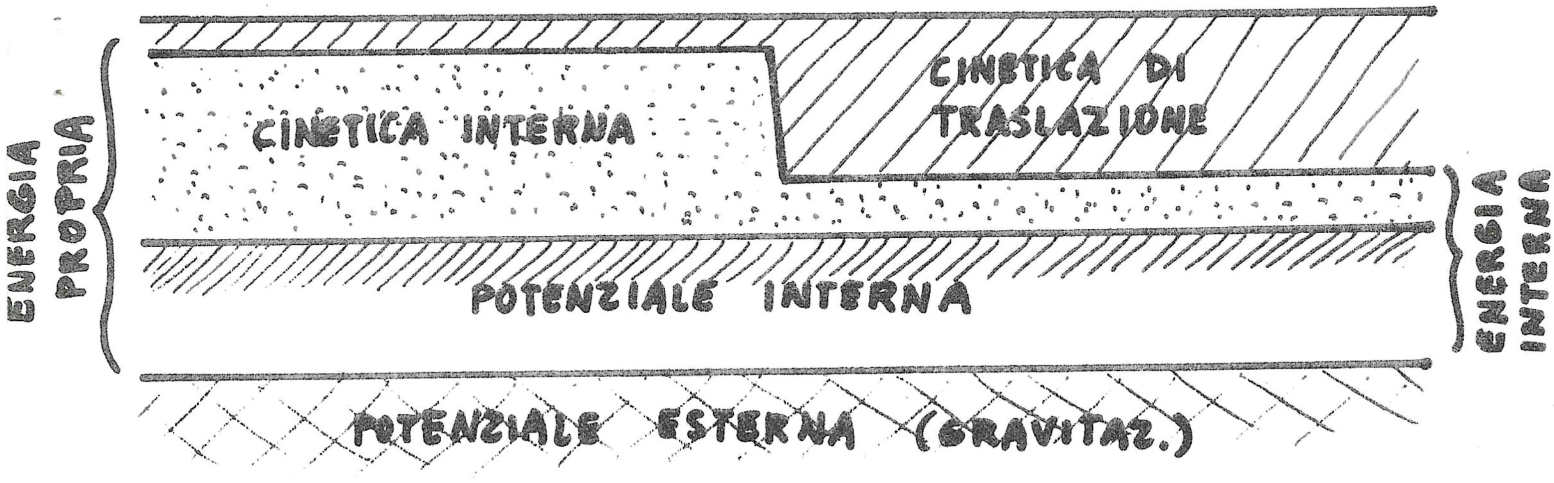


b) Rotolamento di un volano rigido.



Lungo la prima metà della guida il volano rotola appoggiandosi sull'asse; a metà della guida il fondo presenta un gradino che solleva l'asse dalla guida: ora il volano rotola appoggiando il disco sul fondo.
L'energia potenziale interna è costante perché si tratta di un corpo rigido.
L'energia cinetica interna è energia di rotazione attorno al centro.





** Sistemi a molte particelle.

Se il sistema è a molte particelle (es. un gas) è impossibile calcolare i termini individuali che compaiono nell'energia interna: possiamo solo descrivere il comportamento del sistema globalmente considerato; i mezzi a nostra disposizione sono di due tipi:

usando metodi statistici per calcolare valori medi delle quantità dinamiche

↓

MECCANICA STATISTICA

ignorando qualunque informazione sulla struttura interna del sistema e applicando il principio di conservazione usando per U e W valori misurati sperimentalmente.

↓

TERMODINAMICA

Applicando metodi statistici dovremo ritrovare risultati termodinamici: questo fatto ci consente di interpretare le quantità termodinamiche secondo il punto di vista della meccanica.

Ciò è particolarmente semplice per il

* <u>I° principio della termodinamica.</u>

Nella figura 4 questo principio è riassunto schematicamente, a partire dalla semplice formulazione di equivalenza tra lavoro meccanico e calore (4,18 J/cal) (a); equivalenza estesa alle trasformazioni cicliche (b), cui segue la formulazione generale, valida per qualunque tipo di trasformazione (c).

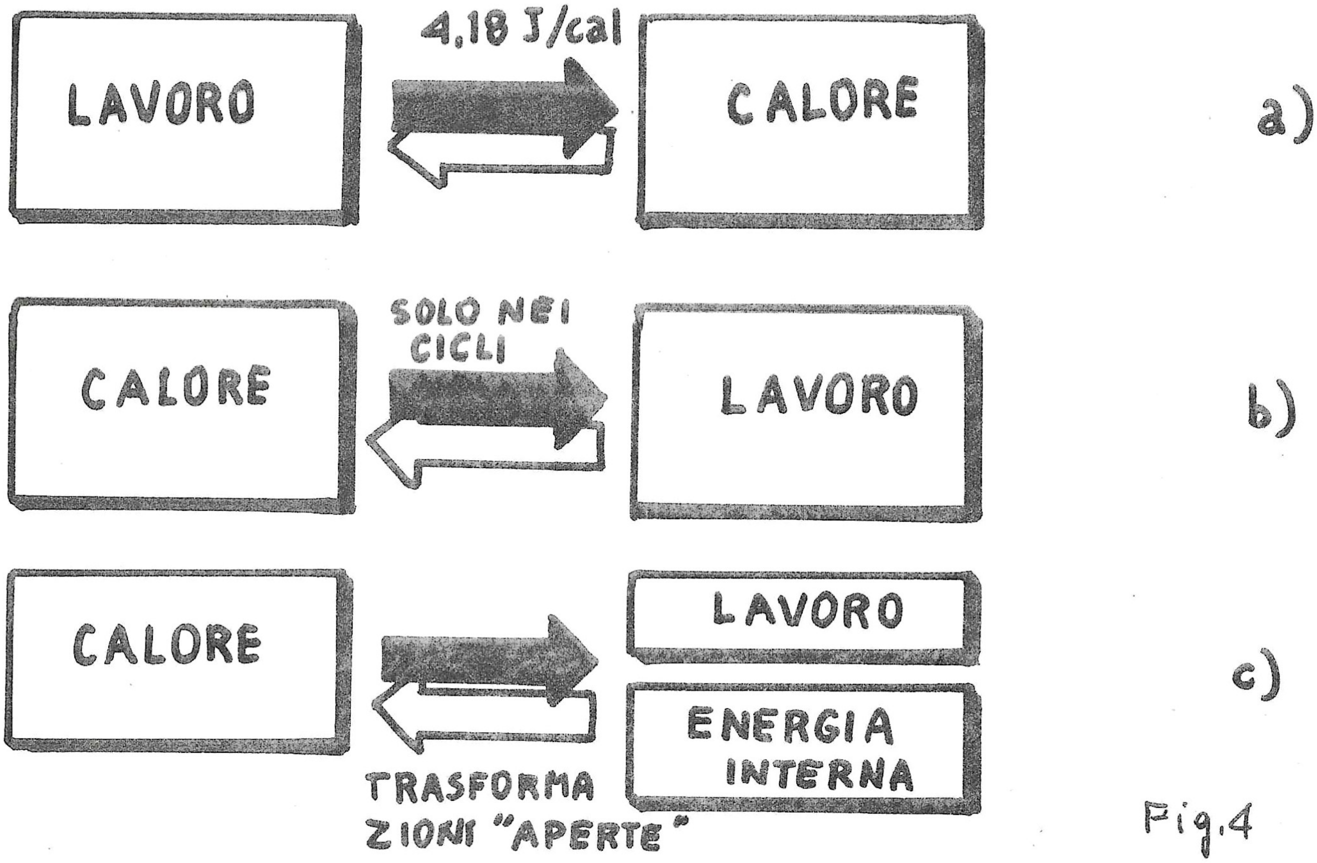


Fig.4

Il calore Q scambiato dal sistema con l'ambiente esterno è uguale alla somma della variazione dell'energia interna ΔU e del lavoro L compiuto dal sistema contro l'ambiente esterno:

$$Q = \Delta U + L$$

Nella "versione" usata solitamente per esprimere i bilanci energetici delle macchine termiche il lavoro L è positivo quando è compiuto dal sistema ed è espresso dall'integrale di linea $L = \int p(v)dv$; il calore è positivo quando è ricevuto dal sistema. L'energia interna è una grandezza di stato: ΔU non dipende dalla trasformazione ma solo dagli stati finale e iniziale.

Tutto ciò dal punto di vista termodinamico. Da notare che il calore appare come qualche cosa <u>scambiato</u> con l'ambiente, cioè una energia (per altro non specificata) in <u>transito</u> dall'ambiente al sistema o viceversa.

Dal punto di vista meccanico il sistema va pensato come <u>un insieme di particelle</u> che scambia energia con l'esterno secondo la (2); l'energia "in transito" è il lavoro esterno W_{est}, ed è

$$W_{est} = \Delta U$$

Questo lavoro esterno è la somma dei lavori esterni compiuti su ciascuna particella del sistema e può essere valutato solo su basi statistiche.

Per esempio, se un gas è contenuto in un cilindro chiuso a una estremità da un pistone mobile, esso può scambiare energia e quantità di moto con l'ambiente circostante (rappresentato dalle pareti del cilindro e del pistone) tramite gli urti delle sue molecole con le molecole delle pareti. Lo scambio di quantità di moto dà luogo a forze esercitate da ciascuna molecola nel punto di urto. Queste forze individuali fluttuano in ciascun punto, ma a causa della grande frequenza degli urti e del fatto che essi sono molto fitti, l'effetto complessivo si traduce in una forza media per unità di superficie (cioè una pressione) che si esercita uniformemente dall'interno sulle pareti.

Se una parete del contenitore (il fronte del pistone) è mobile, una parte dell'energia W_{est} scambiata dal sistema con l'ambiente può allora essere espresso come lavoro compiuto dal sistema sull'ambiente: indichiamo con W'_{est} questa porzione di energia; se il movimento del sistema consente un'espansione del gas, W'_{est} produce (a parità di tutte le altre condizioni) una diminuzione dell'energia propria U del sistema.

Da notare che il lavoro compiuto dal sistema sull'ambiente esterno corrisponde a un movimento ordinato delle molecole del pistone, che si sovrappone ai loro movimenti disordinati. (Anche il pistone, infatti, deve essere considerato come un insieme di particelle).

Con le pareti che rimangono fisse ha luogo uno scambio di energia che non può essere valutato con lo stesso metodo, perché, sebbene si possa ancora definire una forza media su ogni unità di superficie di parete, non possiamo invece definire uno spostamento medio della parete.

Se potessimo calcolare tutti questi lavori infinitesimi e sommarli avremmo il corrispondente lavoro esterno compiuto sul sistema. (potremmo indicarlo con W''_{est}).

Riassumendo, possiamo riscrivere il principio di conservazione dell'energia separando le due componenti dell'energia scambiate dal sistema con l'esterno:

$$\boxed{\Delta U = W''_{est} - W'_{est}} \; *$$

Nell'impossibilità di calcolare W''_{est} sulla base dei parametri

---

* Il segno – davanti a W'_{est} tiene conto del fatto che W'_{est} è il lavoro compiuto dal sistema.

dinamici del sistema, lo valutiamo sperimentalmente come <u>calore</u> fornito al sistema.

> Il calore fornito ad un sistema può dunque essere considerato come quella parte del lavoro esterno che non può essere espressa collettivamente come il prodotto di una forza media per uno spostamento medio compiuto dalle pareti.

Principio di conservazione dell'energia e I° principio della termodinamica esprimono perciò le stesse cose con <u>termini diversi</u>.

La figura 5 rappresenta simbolicamente i due punti di vista.

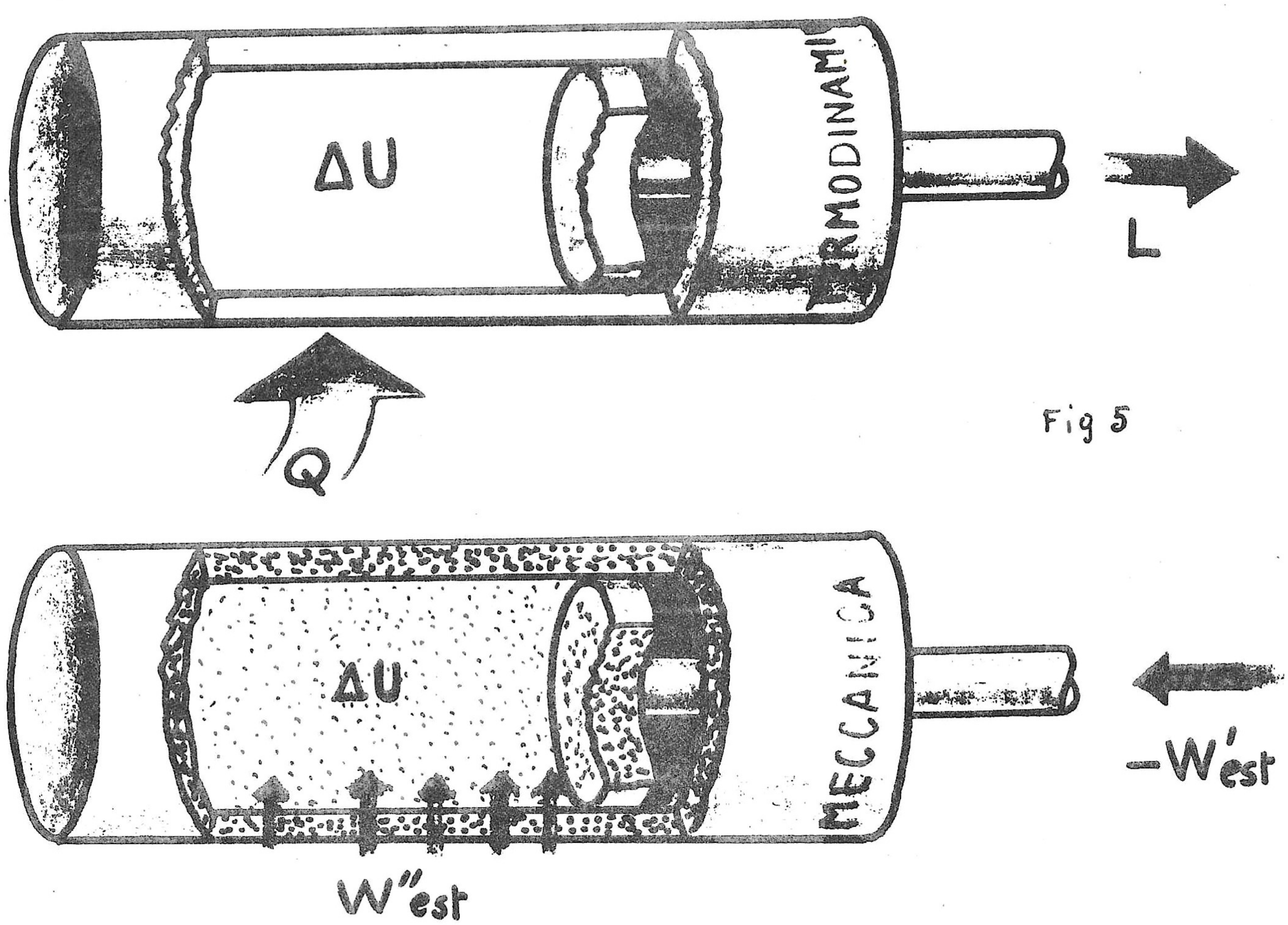


Fig 5

$W''_{est} - W'_{est} = \Delta U$ **Principio di conservazione dell'energia**

$Q - L = \Delta U$ **I° principio della termodinamica**

Da notare che dal punto di vista meccanico siamo autorizzati a considerare il gas (e le pareti del cilindro) come costituiti da particelle.
Questo fatto ci consente di considerare una suddivisione in componenti anche dell'energia propria U: una prima suddivisione può essere operata tra energia interna ed energia di traslazione del centro di massa (vedi (5bis)); normalmente i sistemi termodinamici sono descritti nel riferimento del centro di massa e si può quindi parlare di energia interna. Questa è a sua volta scomponibile in energia potenziale ed energia cinetica.
Come è noto, la teoria cinetica dei gas per prima mostrò come alla <u>componente cinetica dell'energia interna</u> sia da associarsi il parametro termodinamico <u>Temperatura</u>, nel senso che l'energia cinetica media dei componenti di un sistema termodinamico è direttamente proporzionale alla Temperatura.*

---

* È importante riferire i movimenti al centro di massa, quando si parla di temperatura. Noi potremmo avere ad esempio una palla "calda" in quiete nel laboratorio e una palla "fredda" che si muove molto rapidamente. L'energia cinetica della palla fredda può essere molto maggiore di quella della palla calda, ma si tratta soprattutto di energia di traslazione del suo centro di massa, mentre, essendo "fredda", essa ha una piccola energia rispetto al centro di massa.
Viceversa la energia della palla "calda" è tutta energia cinetica interna dalla quale dipende l'alto valore della temperatura.
Da notare che l'energia cinetica interna da cui dipende la temperatura è connessa a movimenti disordinati.

Se il I° principio può essere considerato come la "versione" macroscopica del principio di conservazione dell'energia, il

* 2° principio della termodinamica è connesso alla descrizione dell'evoluzione naturale dei sistemi: con questo stesso significato esso viene "riscoperto" trattando la meccanica con metodi statistici; l'articolazione tra la formulazione termodinamica e la formulazione statistica può essere considerata la relazione di proporzionalità

$$S = k \ln \pi$$

che si stabilisce tra la probabilità π che un sistema di particelle si presenti in una certa configurazione, e l'entropia S posseduta dal sistema quando esso venga trattato termodinamicamente.

Sistemi a molte particelle sono dunque essenziali per esprimere quantitativamente il 2° principio.

Tuttavia anche l'osservazione del comportamento "reale" di un sistema con poche particelle consente di ottenere risultati paralleli a quelli espressi dal 2° principio.

Consideriamo per esempio l'urto elastico tra due particelle sferiche uguali

La figura 6 mostra una successione di immagini delle due sfere scattate a intervalli regolari di tempo.

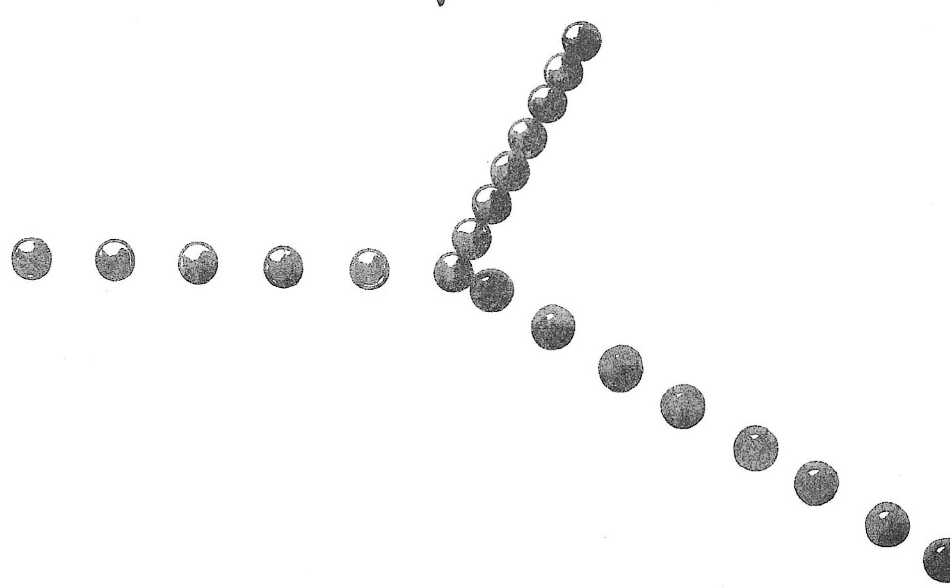


Fig. 6

Trattandosi di un urto elastico, devono conservarsi sia la quantità di moto del sistema che l'energia (cinetica).
Queste due sole condizioni non ci dicono nulla circa il reale andamento del processo, nel senso che l'urto rappresentato potrebbe indifferentemente essere la collisione della sfera grigia che, provenendo da sinistra, urta quella nera inizialmente ferma oppure la collisione della nera e della grigia che, provenendo da destra, si urtano in modo tale che la nera resta ferma e la grigia prosegue nel suo moto avendo "raccolto su di sé" l'energia cinetica e la quantità di moto dell'altra.
Tuttavia il secondo processo è molto meno probabile del primo perché può avvenire se si verificano condizioni iniziali molto più restrittive che nel primo caso.

Vediamo infatti quali sono queste condizioni nei due casi.

<u>I° caso</u>: la pallina grigia proviene da sinistra e urta il bersaglio fermo.

In primo luogo la conservazione della quantità di moto e dell'energia cinetica, espresse dalle relazioni:

$$\boxed{\overline{P}_1 = \overline{P}_1' + \overline{P}_2'} \quad e$$

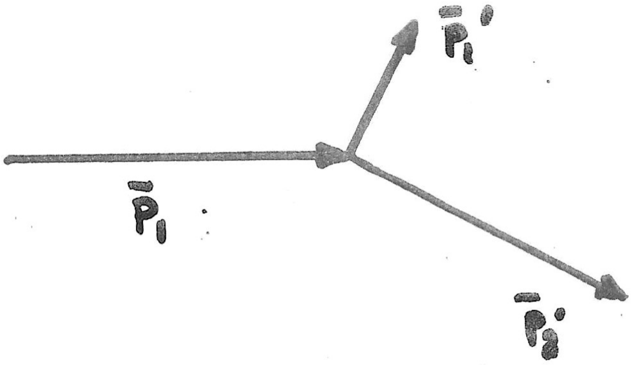
$$\frac{1}{2} m v_1^2 = \frac{1}{2} m v_1'^2 + \frac{1}{2} m v_2'^2$$

cioè, (poiché le masse sono uguali)

$$\boxed{P_1^2 = P_1'^2 + P_2'^2}$$

ha come conseguenza che, dopo l'urto i vettori $\overline{P}_1'$ e $\overline{P}_2'$ sono perpendicolari tra loro. (vedi la fig. 6 bis, ricavata dalla 6).
Le direzioni effettive del moto delle palline dopo l'urto sono decise dalle modalità di impatto: in assenza di attriti, le forze di interazione al momento dell'urto non possono che essere dirette secondo

la congiungente i due centri (fig. 7)



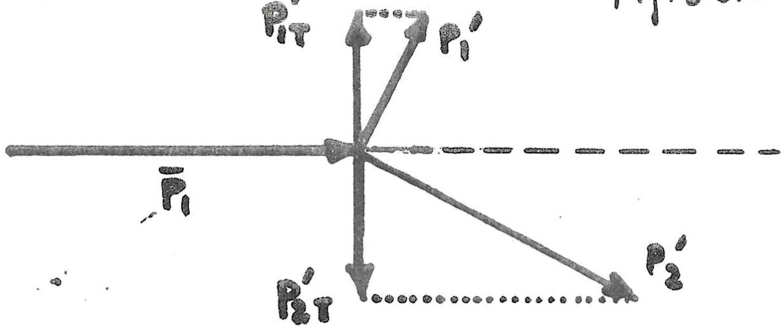


Fig. 6 bis

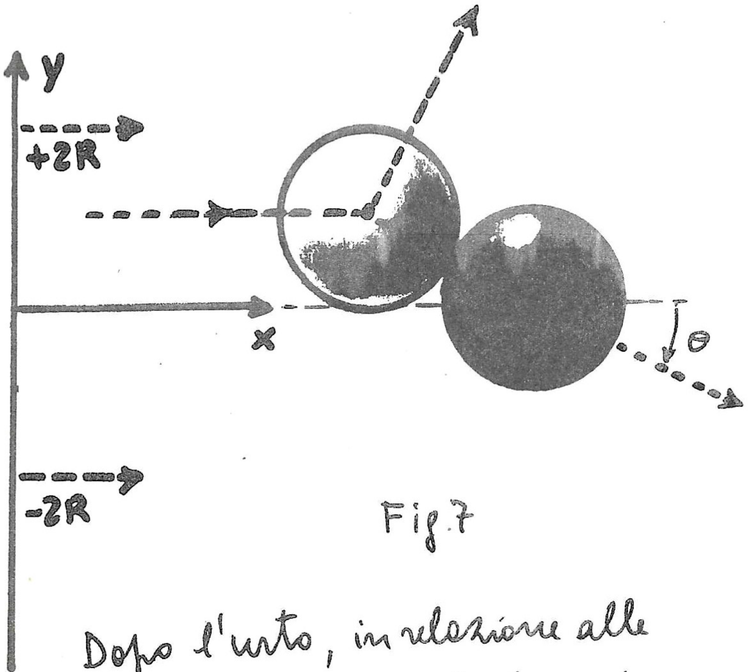


Fig 7

Data una certa posizione relativa delle palline i limiti circa la traiettoria del proiettile, cioè le condizioni geometriche che devono essere soddisfatte inizialmente, sono semplicemente queste: l'urto può avvenire se la y del centro del proiettile è compresa tra i valori -2R e +2R

Dopo l'urto, in relazione alle condizioni iniziali da cui dipende l'angolo θ, i vettori quantità di moto si corrispondono come in figura 8.

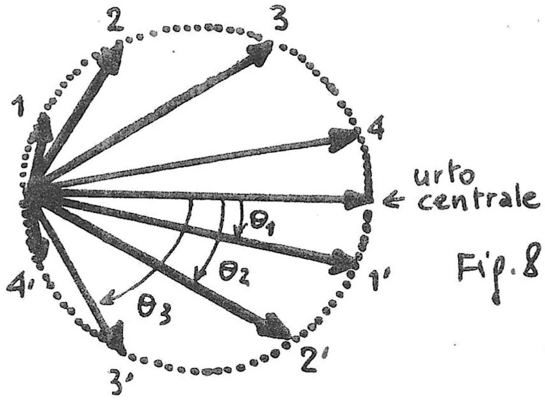


Fig. 8

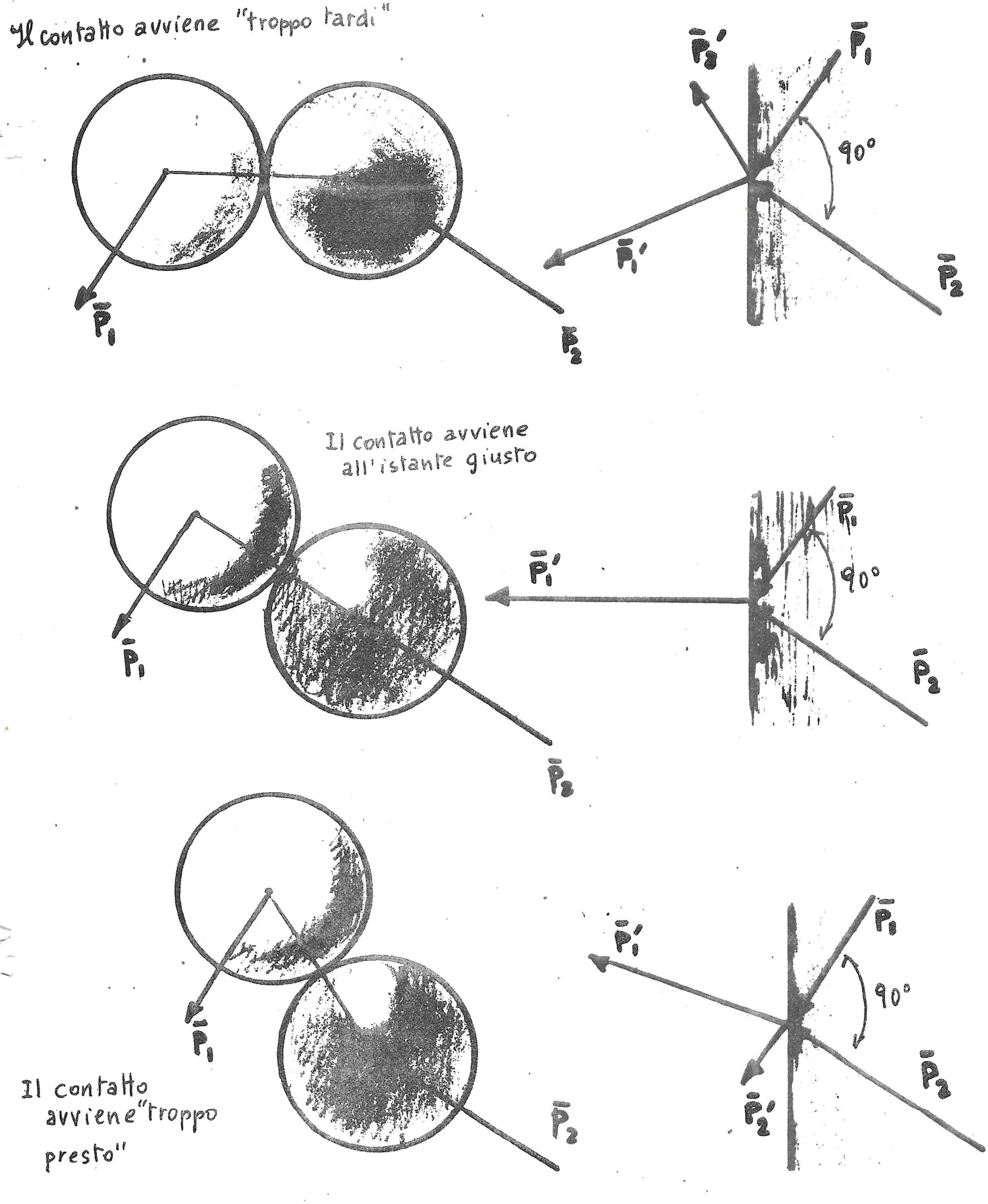
2° Caso: le due palline si urtano provenendo da destra.

Le condizioni geometriche relative all'impatto sono le stesse del caso 1, perchè valgono le stesse leggi meccaniche.

In particolare, affinchè dopo l'urto la pallina nera resti ferma, l'impatto deve avvenire in modo tale che la congiun-

gente i due centri sia diretta come la velocità iniziale della pallina nera; inoltre le direzioni delle due velocità prima dell'urto devono essere perpendicolari tra loro.
In figura 8 sono mostrati tre casi in cui si verifica la condizione di perpendicolarità: solo nel caso al centro si verifica anche la condizione per cui i centri, al momento dell'urto, sono allineati con la direzione di una delle palline. In figura 8 bis sono mostrate le sequenze relative alle diverse modalità di urto.

Anche una analisi qualitativa mostra chiaramente che, affinché si realizzi il caso al centro (simmetrico temporale del caso 1) deve essere predisposto un accurato "progetto" relativo alle condizioni di partenza, tempo e luogo dell'impatto, ecc.
Appare così chiaro perché il primo caso è più "naturale": esso è molto più probabile del secondo. Quest'ultimo, però, non è impossibile: è soltanto molto poco probabile.



Il contatto avviene "troppo tardi"
$\bar{P}_2'$
$\bar{P}_1$
90°
$\bar{P}_1'$
$\bar{P}_2$
$\bar{P}_1$
$\bar{P}_2$
Il contatto avviene all'istante giusto
$\bar{P}_1'$
$\bar{P}_1$
90°
$\bar{P}_2$
$\bar{P}_1$
$\bar{P}_2$
$\bar{P}_1'$
$\bar{P}_1$
90°
$\bar{P}_2$
$\bar{P}_2'$
$\bar{P}_1$
$\bar{P}_2$
Il contatto avviene "troppo presto"

Fig. 8