

◦ Calori Specifici Molari :

In una trasformazione generica un gas può scambiare calore con l'ambiente. In questo caso, ~~per~~ contrari di solidi e liquidi, per una trasformazione NON isoterma, il calore scambiato dipende dal tipo di processo.

Per una trasformazione infinitesima ISOCORA si ha:

$$dQ = m c_v dT$$

mentre per un ISOBARA:

$$dQ = m c_p dT$$

Possiamo quindi definire i CALORI SPECIFICI MOLARI

- A VOLUME COSTANTE : $c_v = \frac{1}{m} \left(\frac{dQ}{dT} \right)_v$

U.d.m. $\left[\frac{J}{mol \cdot K} \right]$

- A PRESSIONE COSTANTE : $c_p = \frac{1}{m} \left(\frac{dQ}{dT} \right)_p$

Nota: il calore specifico molare è definito in unità di moli, in quanto stiamo trattando un gas (mentre il calore specifico era definito in unità di massa $c = \frac{1}{m} \frac{dQ}{dT}$)

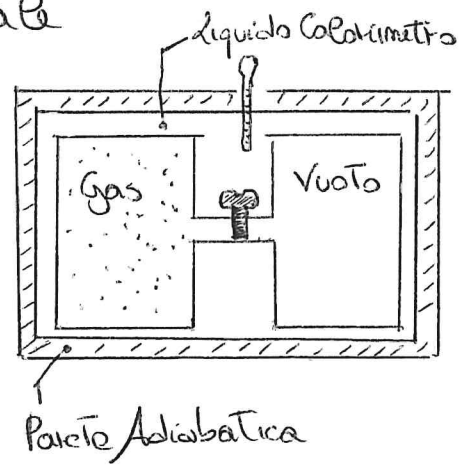
→ Se c_p e c_v possono essere considerati costanti per una variazione ΔT , il calore scambiato con un gas ideale sarà:

$$Q_v = m c_v \Delta T \quad \text{per trasformazione ISOCORA}$$

$$Q_p = m c_p \Delta T \quad \text{=} \quad \text{=} \quad \text{ISOBARA}$$

• Energia Interna di un gas ideale

Riconsideriamo l'esperimento di espansione libera di un gas. Sperimentalmente si osserva che, comunque si operi, aprendo lentamente o velocemente il rubinetto, con il gas inizialmente ad alta o bassa pressione, la temperatura del liquido calorimetrico alla fine del processo è sempre uguale alla temperatura INIZIALE di equilibrio.



Avremo dunque:

$$T_{in} = T_{fin} \Rightarrow Q = 0$$

inoltre

$W = 0 \rightarrow$ pareti del contenitore rigide, ed il gas si espande nel vuoto (quindi non è contrastato da nessuna pressione)

dal I° principio:

$$\Delta U_{gas}^{free\ exp} = Q - W = 0$$

Nell'espansione libera l'energia interna del gas NON varia.

\Rightarrow Dato che nel processo la temperatura del gas non cambia, mentre variano pressione e volume, l'energia interna di un gas perfetto deve essere funzione della sola temperatura: $\Delta U \equiv \Delta U_{gas}(\Delta T)$

Verifica 4

$$\Delta U \propto \Delta T \text{ e } T_1 < T_2 < T_3 \rightarrow \Delta U_5 > \Delta U_1 = \Delta U_2 = \Delta U_3 = \Delta U_4$$

• Per determinare l'espressione della funzione $U(T)$ consideriamo 2 generici stati di equilibrio A e B:

$$\Delta U_{AB} = U_B - U_A \rightarrow \text{non dipende dal Tipo di Trasformazione}$$

Collego i due stati con una ISOCORA (\overline{AC}) ed una ISOTERMA (\overline{CB}):

$$\Delta U_{AB} = \Delta U_{AC} + \Delta U_{CB} = U_C - U_A + U_B - U_C = \overbrace{U_C - U_A}^{\Delta U_{AC}}$$

In quanto $\Delta U_{CB} = U_B - U_C = 0$ dato che è una Trasformazione isoterma, e U dipende solo dalla Temperatura.

Calcoliamo dunque $\Delta U_{AC} (= \Delta U_{AB})$ usando il primo principio:

$$\Delta U_{AC} = Q - \underbrace{W}_{=0 \text{ per una ISOCORA}} = Q = m \int_{T_A}^{T_B=T_C} C_V dT = m C_V (T_B - T_A)$$

Se C_V costante con la Temperatura

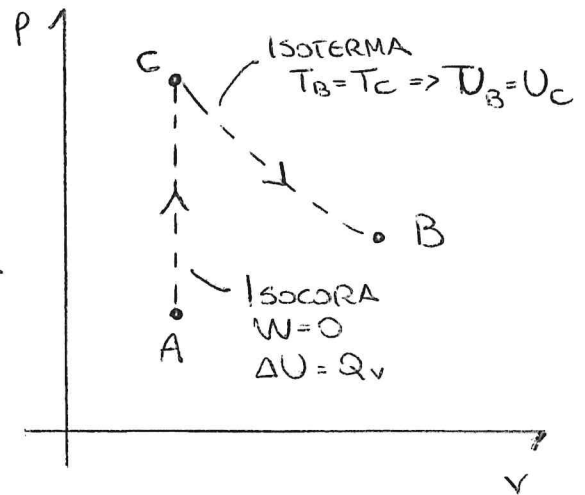
Per una Trasformazione infinitesimale:

$$dU = m C_V dT \Rightarrow C_V = \frac{1}{m} \frac{dU}{dT} \rightarrow \text{Poiché } U \text{ è funzione di sola } T, \text{ anche } C_V \text{ dipende solo da } T \text{ per un gas ideale}$$

Dunque il I principio della termodinamica per un gas perfetto diviene:

$$dQ = dU + dW = m C_V dT + dW = m C_V dT + p dV$$

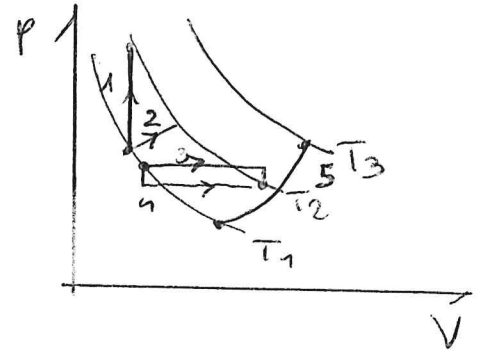
↓
Se trasformazione reversibile $dW = p dV$



Esempio: ΔU Trasformazioni gas perfetto

$$\Delta U \propto \Delta T \quad \& \quad T_1 < T_2 < T_3$$

$$\rightarrow \Delta U_5 > \Delta U_1 = \Delta U_2 = \Delta U_3 = \Delta U_4$$



Esempio: ISOCORA

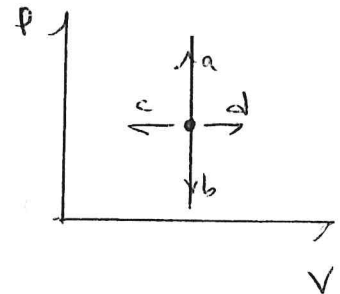
$W =$ lavoro compiuto sul gas

a) $W = 0$

b) $W = 0$

c) $W > 0$

d) $W < 0$

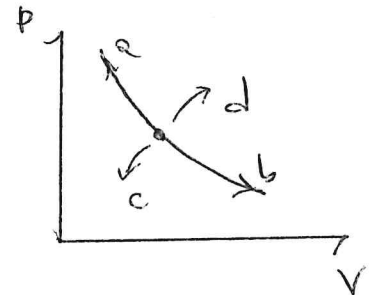


Esempio: ISOTERMA

a) $\Delta U_a = \Delta U_b = 0$

c) $\Delta T_c < 0 \rightarrow \Delta E_c < 0$

d) $\Delta T_d > 0 \rightarrow \Delta E_d > 0$



• Relazione di Mayer:

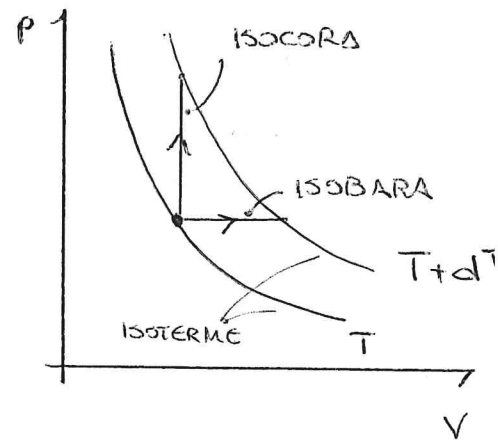
Usiamo il I principio e l'equazione per l'energia interna di un gas ideale per ricavare la relazione tra i due calori specifici molari:

• Per una trasformazione isobara infinitesimale abbiamo:

$$dQ = m c_p dT \quad \& \quad dW = p dV$$

• Quindi dal I principio:

$$m c_p dT = m c_v dT + p dV$$



• Dall'equazione dei gas perfetti inoltre abbiamo:

$$d(pV) = mR dT \Rightarrow \cancel{dpV} + p dV = mR dT \Rightarrow p dV = mR dT$$

0 \rightarrow In una ISOBARA $p = \text{cost.}$
ovvero $dp = 0$

per tanto:

$$m c_p dT = m c_v dT + m R dT \Rightarrow c_p - c_v = R \quad (\text{Relazione di Mayer})$$

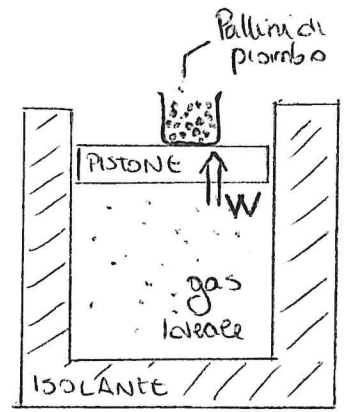
$\Rightarrow c_p > c_v$: il calore che bisogna cedere ad un gas ideale per far aumentare la sua temperatura è maggiore a pressione costante che a volume costante (in quanto a pressione costante parte del calore si trasforma in lavoro)

In particolare:

$$\gamma = c_p / c_v > 1$$

• Trasformazioni adiabatiche gas ideale:

→ Gas racchiuso in un contenitore isolato termicamente (pareti adiabatiche), non può scambiare calore, $Q=0$, ma solo lavoro (e.g. tramite un pistone mobile):



$$W_{AB} = -\Delta U_{AB} = -m c_v (T_B - T_A) = \frac{1}{\gamma - 1} (P_A V_A - P_B V_B)$$

↳ lavoro scambiato in una trasformazione adiabatica generica di un gas perfetto tra 2 stati di equilibrio A & B.

$$pV = nRT$$

$$c_p - c_v = R$$

Se si ha un'espansione adiabatica $W_{AB} > 0$ ($T_B < T_A$) il gas si raffredda; viceversa per una compressione $W_{AB} < 0$ ed il gas si riscalda ($T_B > T_A$)

→ Se inoltre la trasformazione è anche Reversibile possiamo scrivere per ogni stato intermedio:

a) $dU + dW = m c_v dT + p dV = 0$ ↗ $dQ=0$ in quanto adiabatica

e c) $p = mRT/V$

b) + c) $\Rightarrow m c_v dT + \frac{mRT}{V} dV = 0 \Rightarrow \frac{mR}{m c_v} \frac{dV}{V} = -\frac{dT}{T}$

Integriamo tra A e B ed usando $R = c_p - c_v \rightarrow \frac{c_p - c_v}{c_v} = \gamma - 1$

$(\gamma - 1) \ln \frac{V_B}{V_A} = -\ln \frac{T_B}{T_A} \Rightarrow \ln \left(\frac{V_B}{V_A} \right)^{\gamma - 1} = -\ln \frac{T_B}{T_A}$ elevando a potenza

$$T_A V_A^{\gamma - 1} = T_B V_B^{\gamma - 1}$$

Nota: Per passare dall'espressione a) a b) e c) basta usare

$$pV = nRT \quad \text{e} \quad \frac{p}{\rho} = \frac{RT}{M}$$

e.g.

$$a) \quad TV^{\gamma-1} = \frac{pV}{mR} V^{\gamma-1} = \frac{pV^\gamma}{\text{cost}} \Rightarrow pV^\gamma = \text{cost} \quad b)$$

$$c) \quad TV^{\gamma-1} = T \left(\frac{mRT}{p} \right)^{\gamma-1} = T^\gamma p^{1-\gamma} (mR)^{\gamma-1} = \text{cost}$$

$$\downarrow$$

$$(T^\gamma p^{1-\gamma})^{1/\gamma} = (\text{cost})^{1/\gamma} \Rightarrow Tp^{1-\gamma/\gamma} = \text{cost}$$

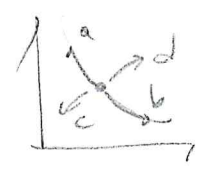
$$*) \quad d(Tp^{(1-\gamma)/\gamma}) = d(\text{cost})$$

$$dT p^{(1-\gamma)/\gamma} + T \frac{(1-\gamma)}{\gamma} p^{(1-\gamma)/\gamma - 1} dp = 0$$

$$\frac{dT}{T} = - \frac{(1-\gamma)}{\gamma} \frac{p^{(1-\gamma)/\gamma}}{p} \frac{dp}{p^{(1-\gamma)/\gamma}} = - \frac{(1-\gamma)}{\gamma} \frac{dp}{p} \quad \text{c.v.d.}$$

Esempi Adiabatici

- $Q_a = 0$
- $Q_b = 0$
- $Q_c < 0$
- $Q_d > 0$

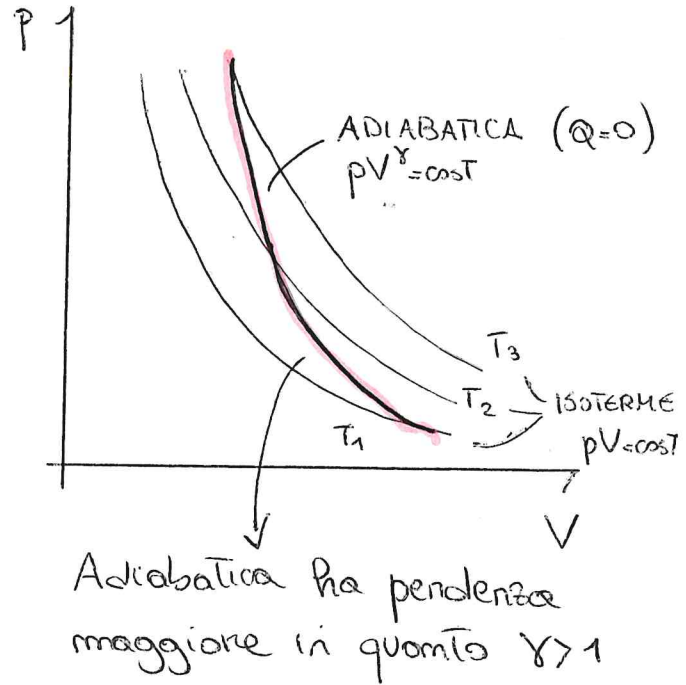


• avremo quindi per una Trasformazione adiabatica reversibile:

a) $TV^{\gamma-1} = \text{costante}$

b) $pV^{\gamma} = \text{costante}$

c) $Tp^{(1-\gamma)/\gamma} = \text{costante}$



• Esempio: Atmosfera Adiabatica:

Calcolare la variazione di Temperatura dell'aria in funzione dell'altezza, h .

→ da Temperatura decresce con l'altezza ed il fenomeno può essere ricondotto all'espansione adiabatica dell'aria calda che sale;

• da variazione di pressione con l'altezza e:

$$dp = -\rho g dh = -\frac{Mm}{V} g dh = -\frac{M}{RT} p g dh \Rightarrow \frac{dp}{p} = -\frac{Mg}{RT} dh$$

→ massa molare aria

$V \rightarrow V = mRT/p$

Inoltre da c) si ricava:

$$ii) \frac{dp}{p} = \frac{\gamma}{\gamma-1} \frac{dT}{T}$$

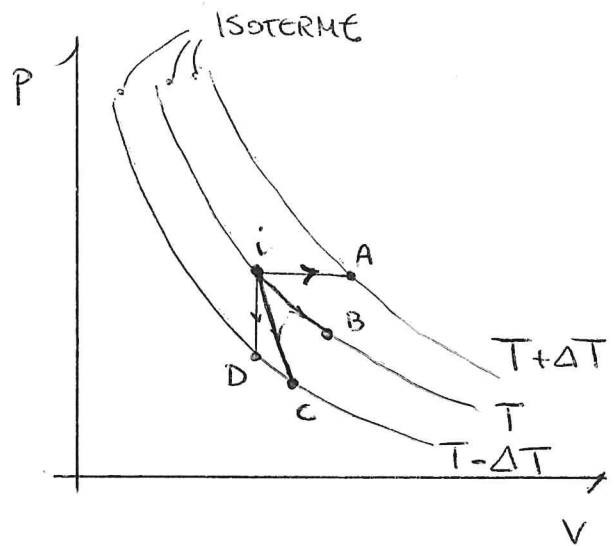
Equagliando i) & ii):

$$\frac{dT}{dh} = -\frac{\gamma-1}{\gamma} \frac{Mg}{R} \approx -9.7 \text{ K/km}$$

→ $\gamma \approx 1.4$ $M = 28.88$

• Esempio: Trasformazioni Notevoli Gas Ideale

Ordina le 4 trasformazioni secondo valori decrescenti di calore assorbito dal gas ideale:



$$Q = \Delta U + W$$

A) ISOBARA

$$p = \text{cost} \rightarrow W_A = p \Delta V$$

$$\Delta U = m C_V \Delta T$$

$$Q_A = m C_V \Delta T + p \Delta V = m \Delta T (C_V + R) = m \Delta T C_P$$

B) ISOTERMA

$$T = \text{cost} \rightarrow U(T) = \text{cost} \rightarrow \Delta U = 0$$

$$Q_B = W_B = \int_i^B p dV = mRT \ln\left(\frac{V_B}{V_i}\right)$$

$$Q_B < Q_A \text{ infatti } W_B < W_A$$

c) Adiabatica

$$Q_C = 0 \quad (W = -\Delta U) \quad \Delta U = -m C_V \Delta T$$

d) ISOCORA

$$V = \text{cost} \rightarrow W_D = 0 \rightarrow Q_D = \Delta U = -m C_V \Delta T < Q_C$$

↑ Temperatura diminuisce

$$Q_A > Q_B > Q_C > Q_D$$

Note:

$$\vec{v} = \sum \vec{v}_i$$

i) implica: $\vec{v}_m = 0$ (moto caotico)

$$p = \text{cost}$$

ii) implica: la q.d.m. si conserva negli urti tra particelle, mentre si conserva solo l'energia negli urti con la parete.

iii) implica: energia potenziale interna nulla \rightarrow sola forma di energia interna quella cinetica

iv) implica: volume occupato dalle molecole trascurabile rispetto a quello del recipiente

N.B. L'urto è elastico, l'unica componente della velocità a cambiare è quella lungo x , mentre v_y e v_z rimangono invariate