

Calori specifici nei gas

Il calore specifico c e' la quantita' di calore che serve per cambiare di un 1 K la temperatura di 1kg di sostanza. Visto che stiamo parlando di gas, possiamo esprimere la massa in moli, e riscrivere la definizione di calore cosi':

$$Q = m c \Delta T = \frac{m}{M} M c \Delta T = n C \Delta T$$

dove $C = \frac{m}{n} * c = M * c$ e' il calore specifico molare.

Q e' il calore necessario per cambiare la temperatura di ΔT a n moli.
 C e' il calore specifico molare, ovvero la capacita' termica riferita a una mole di sostanza.

C si misura in $J/(mol*K) = (Pa*m^3)/(mol*K)$

Attenzione: la quantita' di calore richiesta per ottenere lo stesso aumento di temperatura e' diversa a seconda della natura del processo considerato.

Per esempio:

- **Processo isobarico**: aumento di temperatura + aumento di volume
→ parte del calore assorbito va in lavoro di dilatazione.

- **Processo isocorico**: il lavoro e' nullo e tutto il calore utilizzato per variare la temperatura va in aumento dell'energia interna, quindi serve meno calore Q per spostare la temperatura di ΔT

Il **calore specifico** dei gas dipende dunque dal tipo di trasformazione. E' comodo definire due calori specifici: **c_p per trasformazioni isobare**, **c_v per trasformazioni isocore**. Riferendosi alla mole si hanno dunque i calori specifici molari **C_p, C_v** .

Per solidi e liquidi $c_p = c_v = c$ perche' il lavoro speso per dilatazione termica e' trascurabile rispetto il calore assorbito, per i gas non e' cosi'. Vediamo i valori di C_p e C_v per alcuni gas reali.

Gas	C_p [J/(mol*K)]	C_v [J/(mol*K)]
<i>Gas monoatomici</i>		
He	20.8	12.5
Ne	20.8	12.5
Ar	20.8	12.5
<i>Gas biatomici</i>		
H ₂	28.7	20.4
N ₂	29.1	20.8
O ₂	29.2	20.9
<i>Gas poliatomici</i>		
Vapore acqueo	33.3	25.0

Possiamo cominciare a notare una certa relazione tra questi valori, che deriveremo nel seguito della discussione.

Relazione di Meyer

Dal primo principio della termodinamica, $\Delta U = Q - W$, otteniamo per una trasformazione isocora ($W=0$) per una massa di gas, qui misurata in moli:

$$\Delta U = Q_v = n C_v \Delta T \quad (1)$$

Per una trasformazione isobara risulta:

$$\Delta U = Q_p - W = n C_p \Delta T - p \Delta V \quad (2)$$

Con p costante, differenziando la legge dei gas perfetti:

$$p \Delta V = n R \Delta T \quad (3)$$

Dall'eguaglianza (1) = (2) si ottiene

$$n C_p \Delta T - p \Delta V = n C_v \Delta T$$

e sostituendo come in (3) si ottiene

$$n C_p \Delta T - n C_v \Delta T = n R \Delta T$$

e dunque:

$$C_p - C_v = R$$

detta Relazione di Meyer, che lega il calore specifico molare a pressione e a volume costante nei gas perfetti. R e' la costante universale dei gas, e ricordiamo che vale:

$$R = 8.3 \frac{Pa m^3}{mol K}$$

I valori misurati per i gas reali nella tabella precedente confermano la validita' di questa teoria: la differenza tra C_p e C_v misurati per gas reali "semplici" e' proprio R. Vedremo in seguito come sia possibile calcolare il valore di C_p e C_v a partire dalla teoria cinetica dei gas. Possiamo affrontare a questo punto una trasformazione del quarto tipo: adiabatica (dal greco *adiábatos* 'impenetrabile').

Trasformazione adiabatica

Se una trasformazione e' adiabatica il sistema non scambia calore con l'esterno.

Il sistema e' isolato, non riceve e non cede calore dall'esterno: $Q = 0$. In una **compressione** adiabatica, il sistema si riscalda perche' il lavoro sul gas e' negativo e non viene scambiato calore, quindi passa a un'isoterma con temperatura piu' alta.

Al contrario in un'**espansione** adiabatica, il sistema si raffredda.

Dalla **prima equazione della termodinamica**:

$$\Delta U = Q - W = -W = -p\Delta V$$

Dalla **definizione di energia** interna in un gas ideale:

$$\Delta U = C_v * \Delta T$$

Quindi:

$$-p\Delta V = C_v\Delta T$$

Riscriviamola per variazioni infinitesime:

$$-pdV = C_vdT \quad (1)$$

Separando le variabili e differenziando l'equazione dei gas con $n=1$:

$$pdV + Vdp = RdT$$

da cui:

$$dT = \frac{pdV + Vdp}{R}$$

Sostituendo dT in (1) otteniamo:

$$-pdV = C_v \frac{pdV + Vdp}{R}$$

Definiamo $\gamma = C_p/C_v$. Sappiamo che $\gamma > 1$.

Utilizziamo ora la relazione $C_p - C_v = R$ (Mayer):

$$\frac{R}{C_v} = \frac{C_p - C_v}{C_v} = \gamma - 1$$

Da cui:

$$\frac{C_v}{R} = \frac{1}{\gamma - 1}$$

Che possiamo sostituire finalmente sopra:

$$\begin{aligned} -pdV &= \frac{pdV + Vdp}{\gamma - 1} \\ \gamma pdV &= -Vdp \\ \gamma \frac{dV}{V} &= -\frac{dp}{p} \end{aligned}$$

Integrando tra gli estremi della trasformazione (p_1, V_1) e (p_2, V_2) otteniamo:

$$\gamma \ln(V_2/V_1) = \ln(V_2/V_1)^\gamma = \ln(p_1/p_2)$$

Che e' soddisfatta quando:

$$(V_2/V_1)^\gamma = p_1/p_2$$

Ovvero:

$$p_1 V_1^\gamma = p_2 V_2^\gamma$$

Essendo questa relazione valida per qualunque punto intermedio della trasformazione considerata, l'equazione dell'adiabatica diventa:

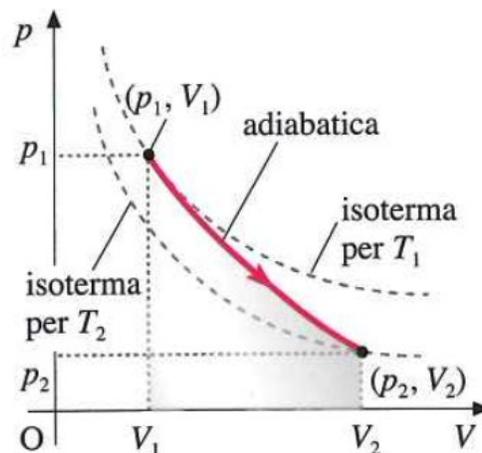
$$pV^\gamma = \text{costante}$$

dove $\gamma = C_p/C_V > 1$.

La curva che descrive una trasformazione adiabatica nel piano di Clapeyron e' indicata in rosso nella prossima figura: e' una curva che attraversa le isoterme passando da una temperatura all'altra, ha una pendenza generalmente maggiore della isoterma.

In particolare la trasformazione da 1 a 2 e' un'espansione adiabatica, che in generale porta a uno stato con una temperatura piu' bassa.

Una compressione adiabatica porta invece a una temperatura piu' alta.



Un esempio di trasformazione adiabatica e' il movimento veloce dei venti che sposta aria a temperature diverse. L'aria scambia calore con il nuovo ambiente molto lentamente. Le espansioni e compressioni adiabatiche possono causare brusche variazioni di temperatura.

Un esempio a noi vicino e' la bora, un vento "catabatico" (ovvero che scende) freddo. Proveniente da zone fredde e elevate del Carso,

discende velocemente verso il mare per gravita' e fenomeni precipitativi con una compressione adiabatica: durante la discesa a quote inferiori si scalda adiabaticamente ma rimane sensibilmente piu' fredda dell'ambiente circostante.

Calcoliamo il lavoro effettuato dal gas per una compressione adiabatica da (p_1, V_1) a (p_2, V_2) .

Dall'equazione delle adiabatiche abbiamo che: $p = p_1 V_1^\gamma / V^\gamma$

Quindi:

$$\begin{aligned} W &= \int_{V_1}^{V_2} p dV = p_1 V_1^\gamma \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V^\gamma} = -\frac{p_1 V_1^\gamma}{\gamma - 1} (V_2^{1-\gamma} - V_1^{1-\gamma}) \\ &= -\frac{1}{\gamma - 1} (p_1 V_1^\gamma V_2^{1-\gamma} - p_1 V_1^\gamma V_1^{1-\gamma}) \\ &= -\frac{1}{\gamma - 1} (p_2 V_2 - p_1 V_1) \end{aligned}$$

W effettuato dal gas sara' negativo nel caso di una compressione.