

6. I GAS IDEALI

6.1 Il Gas perfetto

Il *gas perfetto* o *ideale* costituisce un modello astratto del comportamento dei gas cui tendono molti gas reali a pressioni prossime a quella atmosferica. Questo modello di riferimento è costituito da un gas per il quale valgono le seguenti condizioni:

- le molecole sono immaginate come sfere di volume pressoché nullo e comunque trascurabile rispetto al volume del recipiente che contiene il gas;
- il moto delle molecole avviene in ogni direzione con le medesime probabilità;
- non esistono forze di attrazione e repulsione tra le molecole e gli urti tra le molecole e il recipiente e tra una molecola e l'altra sono elastici;
- ad ogni singola molecola possono essere applicate le leggi della meccanica classica.

Per un gas con queste proprietà si possono ricavare leggi semplici in grado di descriverne il comportamento al variare delle grandezze termodinamiche. In ogni stato termodinamico il comportamento di un gas perfetto segue la legge:

$$p v = R T \quad (6.1)$$

essendo: p la pressione, v il volume specifico, R una costante caratteristica del gas in esame, T la temperatura assoluta. Questa relazione, rappresenta l'**equazione di stato dei gas perfetti**. La prima proprietà del gas perfetto è quella di comportarsi in modo conforme a questa equazione di stato. La seconda proprietà è che la sua *energia interna è funzione solo della temperatura*. Proprietà che si può esprimere analiticamente come $u = f(T)$. La terza proprietà è che anche la sua *entalpia è funzione solo della temperatura*. Tale proprietà si può esprimere analiticamente come $h = f(T)$. Per il *gas perfetto* valgono pertanto le seguenti *tre proprietà*:

- $p v = R T$,
- $u = f(T)$,
- $h = f(T)$.

6.2 Comportamento dei gas reali a bassa pressione

Una serie di importanti leggi, che descrivono il comportamento dei gas a bassa pressione, furono determinate tra il secolo XVII al XIX da alcuni i ricercatori che studiavano le trasformazioni compiute dai gas reali a pressioni vicine alla pressione atmosferica.

Il primo importante risultato fu ottenuto nel 1662 da R. Boyle e, indipendentemente da lui, da E. Mariotte. Essi mostrarono che, *a temperatura costante*, il prodotto della pressione di un gas per il suo volume è una costante.

Questo risultato, oggi noto come legge di Boyle-Mariotte, permette dunque di affermare che *espandendo o comprimendo un gas con una trasformazione isoterma il prodotto della pressione per il volume occupato dal gas è una costante*. Ovvero:

$$(p V)_{T=\text{cost}} = \text{costante} \quad (6.2)$$

Nel 1802 G.Gay-Lussac mostrò che se si riscalda un gas *a pressione costante* al crescere della temperatura cresce linearmente anche il volume. Ovvero, se V_0 è il volume occupato da una massa di gas alla temperatura di 0°C , alla temperatura t il volume sarà:

$$V = V_0(1 + at) \quad (6.3)$$

essendo: t la temperatura in gradi centigradi e a il coefficiente termico di dilatazione volumetrica che, a pressioni sufficientemente basse, ha il medesimo valore per tutti i gas ed è pari a $1/273.15 [1/^\circ\text{C}]$.

Questa relazione, oggi nota come legge di Gay-Lussac, può essere enunciata nel seguente modo: *riscaldando un gas mediante una trasformazione isobara il volume cresce linearmente con la temperatura*.

Da questa legge si può trarre la seguente importante relazione che lega il volume alla temperatura assoluta del gas quando rimanga *costante la pressione*, ricavando V_2 e V_1 dalla 6.3 eseguendo il rapporto e moltiplicando numeratore e denominatore per a si ha infatti:

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{273.15 + t_2}{273.15 + t_1} \quad \text{e quindi:}$$

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{T_2}{T_1} \quad (6.4)$$

Un secondo risultato del lavoro svolto da Gay-Lussac mostrò che se si riscalda un gas *a volume costante* al crescere della temperatura cresce linearmente anche la pressione.

Ovvero, se p_0 è la pressione del gas alla temperatura di 0°C , alla temperatura t la pressione sarà:

$$p = p_0(1 + at) \quad (6.5)$$

relazione che rappresenta una forma diversa della legge di Guy-Lussac (detta anche legge di Volta) e che può essere enunciata nel seguente modo: *riscaldando un gas mediante una trasformazione isocora la pressione cresce linearmente con la temperatura*.

Dalla (6.5) si evince la relazione che lega la pressione alla temperatura assoluta del gas quando rimanga *costante il volume*:

$$\frac{p_2}{p_1} = \frac{273.15 + t_2}{273.15 + t_1}$$

e quindi:

$$\frac{p_2}{p_1} = \frac{T_2}{T_1} \quad (6.6)$$

Per inciso, sono state queste ultime due relazioni ad introdurre l'idea di temperatura assoluta; queste due relazioni infatti forniscono valori nulli di P e V per $t=-273.15$.

I risultati descritti più sopra vengono sintetizzati in quella che viene denominata equazione di Clapeyron che descrive il comportamento dei gas atmosferici a bassa pressione riconoscendo al rapporto pV/T un valore che dipende dalla massa m del gas e da una costante R che è caratteristica di ogni singolo gas. L'equazione di Clapeyron assume pertanto la nota forma:

$$pV = mRT \quad (6.7)$$

La costante caratteristica R , che è espressa in $[J/(kg K)]$, ha valori diversi a seconda delle sostanze e viene detta *costante caratteristica del gas*. Per esempio vale: per l'aria 287, per il vapore d'acqua 461, per l'ossigeno 260, per l'idrogeno 4125 $J/(kg K)$.

6.3 Prima proprietà del gas perfetto

Si noti che nella (6.7), portando il termine m che esprime la massa al primo membro e indicando con v il volume specifico del gas in oggetto la cui unità di misura è $[m^3/kg]$, l'equazione di Clapeyron può essere espressa nella forma:

$$pv = RT \quad (6.8)$$

La (6.8), sebbene in una forma particolare che richiede la determinazione della costante caratteristica specifica del gas in esame, esprime la prima proprietà del gas perfetto. Si osservi che essa esprime anche un legame funzionale tra le grandezze di stato intensive p , v , T e rappresenta pertanto anche **l'equazione di stato del gas perfetto**.

Si noti che, poichè il gas è un sistema monofase e monocomponente che per la regola delle fasi di Gibbs ha due gradi di libertà, imposti i valori di due delle tre grandezze p , v , T dall'equazione di stato (6.8) è possibile ricavare la terza.

Una forma più generale e indubbiamente più elegante della (6.8) si può sviluppare in seguito alla *legge di Avogadro*, la quale afferma che *volumi uguali V di gas perfetti alla medesima pressione e temperatura contengono un numero uguale di molecole (entità elementari)*.

Tenendo a mente questa legge è pertanto possibile legare il numero delle molecole del gas alla sua massa ed esprimere in modo più generale la (6.7). Se m è la massa $[kg]$ e M è la massa di una chilomole (detta **massa molare** $[kg/kmol]$) di un certo gas il rapporto m/M fornisce il numero n di chilomoli $[kmol]$ di quel gas che sono presenti nel volume V alla temperatura T . La *legge di Avogadro* stabilisce dunque che il numero di molecole, e quindi il rapporto m/M , è una costante per tutti i gas. Cioè si può scrivere:

$$n = \frac{m}{M} = \text{costante} \quad (6.9)$$

Dalla (6.9) risulta allora anche che $m = nM$. Si può allora utilizzare questa eguaglianza nella

(6.7) e si ottiene:

$$pV = nMRT \quad (6.10)$$

Si osserva che il prodotto tra la massa molare M e la costante caratteristica R ha un valore costante per tutti i gas che vale $8314,3 \text{ [J/(kmol K)]}$ e che qui si indica con R^* ($R^*=RM$). Questo valore è detto **costante universale dei gas perfetti**.

La (6.10) si può allora scrivere:

$$pV = nR^*T \quad (6.11)$$

oppure, dividendo il volume V per il numero di chilomoli n e ottenendo così il volume di una mole $v^* = V/n$ (detto *volume molare* o *volume di Avogadro* ed espresso in $[\text{m}^3/\text{kmol}]$), l'equazione di Clapeyron si può anche scrivere:

$$p v^* = R^* T \quad (6.12)$$

Per concludere è bene notare che la prima proprietà dei gas perfetti espressa dalle varie forme della (6.7), consente di definire molte altre proprietà. Per esempio, ricordando che l'inverso del volume specifico v (che si misura in m^3/kg) corrisponde alla densità r (che si misura in kg/m^3), si ottiene:

$$r = \frac{p}{RT} \quad (6.13)$$

Pertanto, nota la densità r_0 di un dato gas in un certo stato di riferimento che corrisponde alla pressione p_0 , e alla temperatura T_0 , è possibile ottenere la densità del gas in qualsiasi altro stato caratterizzato dalla pressione p e dalla temperatura T . Infatti dalla (6.13) risulta:

$$R = \frac{p_0}{r_0 T_0} R = \frac{p}{r T}$$

e uguagliando le due si ottiene:

$$r = r_0 \frac{p T_0}{p_0 T} \quad (6.14)$$

Si noti d'altra parte che la densità (al pari della pressione, della temperatura e di tutte le altre grandezze di stato) si può definire numericamente solo attraverso le sue variazioni rispetto ad uno stato di riferimento: usualmente si assumono come riferimento le condizioni standard $T_0 = 273.15 \text{ K}$ e $p_0 = 101315 \text{ Pa}$.

6.4 Seconda e terza proprietà del gas perfetto

La determinazione della seconda proprietà del gas ideale può essere fatta derivare dalla classica esperienza sull'espansione irreversibile di un gas condotta da J.P. Joule, esperienza poi perfezionata dall'irlandese William Thompson (lord Kelvin 1824 - 1907).

L'esperienza può venire realizzata immergendo due recipienti rigidi, tra loro collegati tramite una valvola, in un serbatoio d'acqua reso adiabatico per poterlo utilizzare come calorimetro.

In uno dei due recipienti, avente volume V_1 , è contenuta una massa m di gas a pressione p_1 ;

e con temperatura T_1 uguale a quella dell'acqua contenuta nel calorimetro; nel secondo recipiente di volume V_2 . è invece stato prodotto il vuoto. Dopo un certo tempo, abbastanza lungo perché l'intero sistema si porti in equilibrio termico e assuma temperatura T_k , la valvola viene aperta ed il gas viene fatto espandere nel secondo recipiente. Dopo tale operazione il volume riempito dal gas, comprendendo anche il secondo recipiente, diviene $V_f = (V_1 + V_2)$, mentre la pressione diminuisce.

Agendo con pressioni iniziali p_1 sufficientemente basse (condizione alla quale il comportamento dei gas reali approssima molto bene quello del gas perfetto), Joule constatò che la temperatura del sistema non subiva variazioni ovvero che la temperatura T_k , alla fine del processo si manteneva uguale a quella iniziale T_1 . Il processo, pertanto, si poteva considerare isoterma. D'altra parte, poiché i recipienti erano rigidi essi non davano luogo neppure a scambi di lavoro tra il gas e l'acqua del calorimetro e la trasformazione subita dal gas si poteva considerare isoterma e a lavoro nullo o, in altre parole, ad energia interna costante.

Le conseguenze dei risultati messi in luce da tale esperienza definiscono chiaramente la seconda proprietà dei gas perfetti. Infatti, ricordando che l'energia interna è una grandezza di stato, dalla *regola delle fasi di Gibbs* si vede che il suo valore resta determinato fissando quello di due qualsiasi grandezze indipendenti. Si può pertanto scrivere: $u=f(v,T)$; $u=f(p,T)$; ecc.. Ricordando che ogni grandezza di stato è un *differenziale esatto*, ciò corrisponde a scrivere rispettivamente:

$$du = \left(\frac{d u}{d T} \right)_v dT + \left(\frac{d u}{d v} \right)_T dv \quad (6.15)$$

$$du = \left(\frac{d u}{d T} \right)_p dT + \left(\frac{d u}{d p} \right)_T dp \quad (6.16)$$

Ora, nell'esperienza di Joule, dove è nulla la variazione di energia interna, si ha che $dT=0$, ed essendo $dv \neq 0$ e $dp \neq 0$, affinché du sia uguale a 0, le derivate parziali di u rispetto a v e p devono essere nulle, ovvero u non deve variare in funzione di v e p :

$$(\delta u / \delta v)_T = 0 \quad (\delta u / \delta p)_T = 0$$

se ne conclude che **u è funzione solo della temperatura:**

$$u = f(T)$$

e questa è la seconda legge che caratterizza il gas ideale: **per un gas perfetto l'energia interna è solo funzione della temperatura assoluta T .**

La (6.15), tenendo conto della definizione di calore specifico a volume costante, conduce a

$$du = \left(\frac{d u}{d T} \right)_v dT \quad \text{--->} \quad du = c_v dT \quad (6.17)$$

dove c_v , per il gas ideale è funzione solo della temperatura, e non del tipo di trasformazione, per cui questa espressione vale anche per le trasformazioni non isocore.

Più esattamente, come si vedrà nel seguito, l'energia interna è una funzione lineare della temperatura. E' infatti:

$$\Delta u = c_v \Delta T$$

Se si considera la grandezza entalpia come funzione di temperatura e pressione, $h = f(T, p)$, in termini differenziali si ottiene:

$$dh = (\delta h / \delta T)_p dT + (\delta h / \delta p)_T dp$$

ma la definizione di entalpia è $h = u + p v$, si può osservare che entrambi gli addendi al secondo membro sono delle funzioni della temperatura (se infatti $p v = R T$ allora: $h = u + R T$), se ne deduce, pertanto, che l'entalpia di un gas perfetto è anch'essa funzione della sola temperatura e questa è la terza proprietà dei gas perfetti. Ne segue:

$$(\delta h / \delta p)_T = 0$$

e ricordando la definizione di calore specifico a pressione costante, si ottiene:

$$dh = (\delta h / \delta T)_p dT \quad \text{--->} \quad dh = c_p dT \quad (6.18)$$

dove c_p per il gas ideale è funzione solo della temperatura, e l'espressione è valida anche per trasformazioni non isobare.

Più esattamente, come si vedrà nel seguito, l'entalpia è una funzione lineare della temperatura. E' infatti:

$$\Delta h = c_p \Delta T$$

Si sottolinea che le due espressioni (6.17) e (6.18) consentono di valutare le variazioni di energia interna ed entalpia del gas ideale qualunque sia la trasformazione che si considera. Ovviamente du e dh coincidono con le quantità di calore scambiato dq solo nelle trasformazioni reversibili rispettivamente a volume costante ed a pressione costante.

6.6 Calori specifici del gas perfetto

Il fatto che c_v e c_p siano funzioni della sola temperatura permette di stabilire tra loro una relazione.

$$c_v = f(T) \quad c_p = f(T)$$

Ricordando che la definizione di entalpia pone:

$$h = u + p v$$

e che per il gas perfetto:

$$p v = R T$$

si ottiene anche:

$$h = u + R T$$

Una variazione infinitesima di entalpia può allora essere descritta dall'equazione:

$$dh = du + R dT$$

Dividendo entrambi i membri per dT si ottiene infine:

$$\frac{dh}{dT} = \frac{du}{dT} + R$$

che corrisponde a scrivere:

$$\frac{dh}{dT} + \frac{du}{dT} = R$$

o anche:

$$c_p - c_v = R \quad (6.19)$$

Da ciò risulta:

$$c_p = R + c_v$$

Si può ora definire il rapporto:

$$\frac{c_p}{c_v} = k \quad (6.20)$$

nel quale k ha un valore sempre maggiore dell'unità che vale: $5/3$, cioè 1,66, per i gas monoatomici; $7/5$, cioè 1,40, per i gas biatomici; $4/3$, cioè 1,33, per i gas triatomici.

Questo perchè, a parità di aumento di temperatura del gas, il calore da somministrargli a p costante è maggiore di quello da somministrare a v costante; nel primo caso infatti una parte del calore fornito ritorna all'ambiente sotto forma di lavoro di espansione ($p dv$), anzichè incrementare l'energia interna del gas considerato.

Dalle ultime due equazioni si ricava inoltre:

$$c_v = \frac{1}{k-1} R \quad c_p = \frac{k}{k-1} R \quad (6.21)$$

Dalle (6.21) si vede che i calori specifici a volume e pressione costante per un gas ideale sono delle costanti essendo, per un dato gas con comportamento ideale, costanti sia R che k . Da questo fatto si deduce che, come già si è visto, l'energia interna e l'entalpia sono funzioni lineari della temperatura.

6.8 Processi dei gas ideali

6.8.1 Processo isocoro ($v = \text{costante}$) $dv = 0$. Mediante una trasformazione isocora quasistatica reversibile un gas ideale passa dallo stato 1 in cui vale la relazione:

$$p_1 \cdot v = R \cdot T_1$$

Allo stato 2 in cui:

$$p_2 \cdot v = R \cdot T_2$$

dividendo la prima equazione per la seconda si ottiene:

$$\frac{p_1}{p_2} = \frac{T_1}{T_2} \quad (6.22)$$

dunque a volume costante le pressioni sono direttamente proporzionali alle temperature assolute. Il lavoro specifico scambiato da un sistema senza deflusso è nullo

$$dl = p \, dv = 0 \quad \Rightarrow \quad l_{12} = 0$$

quindi l'equazione del primo principio si riduce a:

$$dq = du$$

segue:

$$q_{12} = u_2 - u_1 = c_v \cdot (T_2 - T_1)$$

Nel caso di un sistema con deflusso, sempre con una trasformazione quasistatica e reversibile, essendo $v_1 = v_2 = v$, si ha che il lavoro utile è:

$$l'_{12} = - \int_1^2 v \cdot dp = - v \int_1^2 dp = - v (p_2 - p_1) \quad (6.23)$$

O anche:

$$l'_{12} = \int_1^2 p \cdot dv - p_2 v_2 + p_1 v_1 = - v (p_2 - p_1)$$

6.8.2 Processo isobaro ($p = \text{costante}$) $dp = 0$. Mediante una trasformazione isobara quasistatica reversibile un gas ideale passa dallo stato 1 in cui vale la relazione:

$$p \cdot v_1 = R \cdot T_1$$

Allo stato 2 in cui:

$$p \cdot v_2 = R \cdot T_2$$

dividendo la prima equazione per la seconda si ottiene:

$$\frac{v_1}{v_2} = \frac{T_1}{T_2} \quad (6.24)$$

Per un **sistema chiuso**, nel caso di una trasformazione quasistatica e reversibile, essendo $p_1 = p_2 = p$, si ha:

$$l_{12} = p (v_2 - v_1) \quad (6.25)$$

Mentre, per lo scambio termico (per unità di massa):

$$q_{12} = (u_2 - u_1) + p (v_2 - v_1) = c_v \cdot (T_2 - T_1) + p (v_2 - v_1) \quad (6.26)$$

Se, al contrario, il sistema è con deflusso (**sistema aperto**), essendo $dL_{cv} = 0$, ed essendo in tal caso (trasformazione quasistatica reversibile): $dl' = -v dp = 0$, dal Primo Principio della termodinamica, segue:

$$dq = dh$$

$$Q_{12} = \dot{m} (h_2 - h_1) = \dot{m} c_p \cdot (T_2 - T_1)$$

6.8.3 Processo isoterma $dT = 0$. A temperatura costante la pressione di un gas ideale è inversamente proporzionale al volume (legge di Boyle):

$$p v = \text{costante} \quad (6.27)$$

che rappresenta sul piano p-v un'iperbole equilatera (figura 6.1).

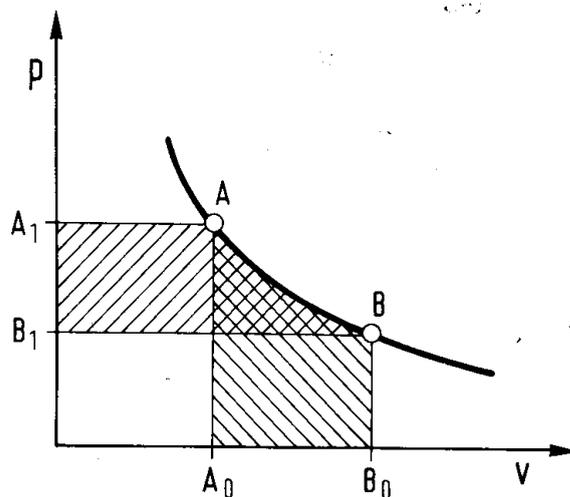


Figura 6.1 Legge di Boyle per il gas ideale (fonte [3]).

Per un **sistema chiuso** l'equazione del primo principio per un sistema chiuso si può scrivere:

$$dq = c_v \cdot dT + p \cdot dv$$

essendo $dT = 0$:

$$dq = p \cdot dv = dl$$

ovvero il calore scambiato eguaglia il lavoro scambiato anziché tradursi anche in variazione di energia interna.

Per un processo finito si ha:

$$q_{12} = l_{12} = \int_1^2 p \cdot dv = \int_1^2 \frac{RT}{v} \cdot dv = RT \int_1^2 \frac{1}{v} \cdot dv = RT \cdot \ln\left(\frac{v_2}{v_1}\right) \quad (6.28)$$

che rappresenta nel diagramma in figura l'area A_0ABB_0 .

Nel caso **con deflusso**, essendo $dh = c_p \cdot dT = 0$ l'equazione del primo principio si può scrivere:

$$dq = c_p \cdot dT - v \cdot dp = -v \cdot dp = dl'$$

e per un processo finito:

$$q_{12} = l'_{12} = - \int_1^2 v \cdot dp = -RT \int_1^2 \frac{1}{p} \cdot dp = RT \int_1^2 \frac{1}{v} \cdot dv = -RT \cdot \ln\left(\frac{p_2}{p_1}\right)$$

siccome $pv = \text{cost} = RT$ e $p = RT/v$:

$$q_{12} = l'_{12} = -RT \cdot \ln\left(\frac{RT/v_2}{RT/v_1}\right) = RT \cdot \ln\left(\frac{v_2}{v_1}\right)$$

dunque il lavoro è lo stesso del caso senza deflusso, ed il lavoro di immissione uguaglia il lavoro di espulsione, come si può osservare nel diagramma.

6.8.3 Processo adiabatico $dQ = 0$. In questo caso l'equazione del primo principio per un sistema chiuso, essendo $dq=0$ si riduce a:

$$c_v \cdot dT + p \cdot dv = 0$$

differenziando l'equazione di stato si ha:

$$p \cdot dv + v \cdot dp = R \cdot dT$$

ricavandone dT e sostituendolo nell'equazione del primo principio e tenendo conto che $R = c_p - c_v$ si ottiene:

$$\frac{c_v}{c_p - c_v} \cdot (p \cdot dv + v \cdot dp) + p \cdot dv = 0$$

da cui:

$$c_p \cdot p \cdot dv + c_v \cdot v \cdot dp = 0$$

e, dividendo per c_v , per p e per v :

$$k \cdot dv / v + dp / p = 0$$

da cui, integrando:

$$p \cdot v^k = \text{cost} \quad (6.29)$$

la curva che rappresenta questa equazione nel diagramma $p-v$ è alquanto più ripida dell'iperbole equilatera che rappresentava l'isoterma (figura 6.2). Infatti derivando la (6.27) si

ottiene la pendenza:

$$dp/dv = -p/v$$

mentre derivando la (6.29) si ottiene:

$$dp/dv = -k (p/v)$$

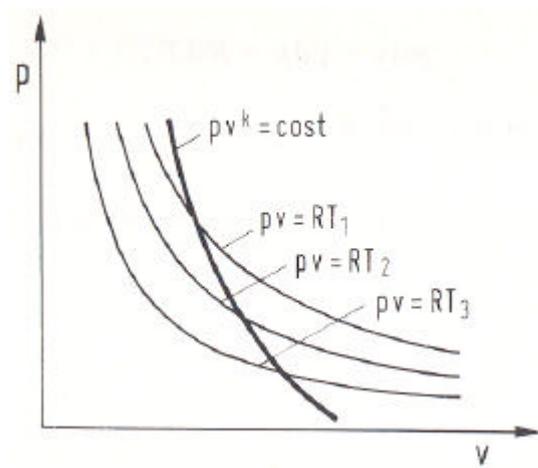


Figura 6.2 Isotherme ed adiabatrica reversibile sul piano p-v

Da quest'ultima equazione, o dalla prima di questo paragrafo, per mezzo dell'equazione di stato, si arriva alle seguenti relazioni:

$$T p^{(1-k)/k} = \text{costante} \quad (6.30)$$

$$T v^{(k-1)} = \text{costante} \quad (6.31)$$

Queste ultime tre relazioni sono molto importanti nella tecnica, dato che i processi che avvengono nei compressori e negli espansori sono con grande approssimazione adiabatici ed il comportamento dei gas utilizzati è prossimo a quello dei gas ideali (per pressioni non elevate). Le tre relazioni (6.29 - 6.30 - 6.31) presuppongono che i calori specifici, dunque il loro rapporto k , non varino con la temperatura. Non si tratta di equazioni di stato, descrivono il legame tra due delle tre grandezze p , v e T durante la trasformazione adiabatica, quasistatica e reversibile.

Essendo nullo il calore scambiato ($dq=0$), l'espressione del lavoro scambiato lungo un'adiabatica è dato da (sempre con variazioni nulle di energia cinetica e potenziale):

$$dl = -du \quad \text{e} \quad dl' = -dh$$

rispettivamente nei processi senza deflusso e con deflusso, per il gas ideale sarà quindi:

$$dl = -c_v \cdot dT \quad \text{e} \quad dl' = -c_p \cdot dT$$

E' evidente che lo scambio di lavoro sarà realizzato da variazioni di volume specifico (sistemi senza deflusso, macchine volumetriche), o da variazioni di pressione (sistemi con deflusso). Compressori ed espansori (o turbine) sono le macchine che realizzano questi processi. Nella quasi totalità dei casi in queste macchine, il processo è considerato adiabatico.

Se il sistema è chiuso, risulta:

$$l_{12} = u_1 - u_2 = c_v \cdot (T_1 - T_2) \quad (6.32)$$

Tale espressione può anche essere resa come (ricavando T dall'eq. di stato):

$$l_{12} = \frac{c_v}{R} \cdot (p_1 v_1 - p_2 v_2) = \frac{1}{k-1} \cdot (p_1 v_1 - p_2 v_2) = \frac{1}{k-1} \cdot p_1 v_1 \left[1 - \left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{k-1}{k}} \right] \quad (6.33)$$

A tale espressione si farà ricorso per il calcolo del lavoro di compressione o di espansione. Analogamente, in un sistema *con deflusso*, si può facilmente ricavare:

$$l_{12} = h_1 - h_2 = c_p \cdot (T_1 - T_2) \quad (6.34)$$

da cui:

$$l_{12} = \frac{c_p}{R} \cdot (p_1 v_1 - p_2 v_2) = \frac{k}{k-1} \cdot (p_1 v_1 - p_2 v_2) = \frac{k}{k-1} \cdot p_1 v_1 \left[1 - \left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{k-1}{k}} \right] \quad (6.35)$$

dunque il lavoro con deflusso è k volte il lavoro senza deflusso.

6.8 Politropiche

Si dice politropica una trasformazione quasistatica reversibile durante la quale pressione e volume sono legati dalla relazione:

$$p \cdot v^n = \text{cost} \quad (6.40)$$

la definizione è indipendente dal fatto che si tratti di un gas ideale. Ma se la trasformazione riguarda un gas ideale allora per essa valgono anche le relazioni:

$$T p^{(1-n)/n} = \text{costante}$$

$$T v^{(n-1)} = \text{costante}$$

Se si tratta di un gas ideale con k costante allora si può dimostrare che durante una politropica il calore specifico è costante; sono particolari politropiche:

- l'isobara n=0 p=cost. c= c_p
- l'isocora n=infinito v=cost. c= c_v
- l'isoterma n=1 pv=cost. c= infinito
- l'adiabatica n=k pv^k=cost. c=0

6. 9 Miscele ideali di gas ideali

Una miscela di gas ideali si comporta globalmente come un gas ideale qualora essa si trovi in stati termodinamici caratterizzati da densità sufficientemente bassa in modo che si possano verificare le ipotesi che sono alla base del modello dei gas perfetti (molecole a volume trascurabile con moto che avviene in ogni direzione con le medesime probabilità; assenza di forze di attrazione e repulsione tra le molecole e urti elastici tra molecole e recipiente).

In tali condizioni lo stato termodinamico di una miscela di N componenti è determinato quando siano note $(N+1)$ grandezze di stato intensive indipendenti tra le quali si devono annoverare quelle che descrivono la composizione della miscela stessa.

Vale allora quanto comunemente va sotto il nome di **legge di Gibbs-Dalton** per le miscele che si può così riassumere:

La pressione totale di una miscela ideale di gas è uguale alla somma delle pressioni parziali di ogni singolo componente; si definisce pressione parziale di un componente la pressione che assumerebbe tale componente qualora occupasse da solo, alla medesima temperatura e nella quantità in cui è presente nella miscela, lo stesso volume occupato dalla miscela. L'energia interna totale di una miscela ideale di gas è uguale alla somma dell'energia interna di ogni singolo componente; si definisce energia interna di un componente l'energia interna propria alla quantità del singolo componente alla medesima temperatura della miscela.

Si ha pertanto:

$$p = \sum_{i=1}^N p_i \quad U = \sum_{i=1}^N U_i \quad (6.43)$$

Tenuto conto della definizione di entalpia, si può dedurre che anche l'entalpia H della miscela risulta pari alla somma delle entalpie H_i dei singoli componenti. Si ricorda che per un gas ideale vale l'equazione di stato:

$$p v = R T \quad (6.44)$$

dove R è la costante caratteristica del gas, T è la temperatura e v il volume specifico del gas (m^3/kg).

Sebbene la (6.44) valga anche per la miscela ideale di gas, essa non è immediatamente applicabile a meno che non si conosca già il valore della costante caratteristica per la miscela che chiameremo R_m . Il valore di R_m dipende dalla composizione della miscela ovvero dipende sia dai gas che la costituiscono sia dalla quantità nella quale è presente ognuno di essi. In altre parole R_m dipende dalla *quantità di materia* che corrisponde ad ogni specie di gas che compone la miscela. E' bene ricordare, a questo punto, che la quantità di materia è misurata da una delle grandezze fondamentali del Sistema Internazionale: la mole [mol]. La (6.44), inoltre può essere scritta anche nella forma:

$$p v^* = R^* T \quad (6.45)$$

dove: R^* è la costante universale dei gas ed è pari a $8314,3 \text{ J/(kmol K)}$, T è la temperatura assoluta e v^* è il *volume specifico di una kilomole* di gas (m^3/kmol). Il volume specifico di una mole è detto anche *volume molare* e rappresenta il volume occupato dalla quantità di materia corrispondente ad una *mole* (ovvero alla quantità di materia che ha una massa pari al peso molecolare della sostanza considerata espresso in grammi).

Allora, poiché il numero n di moli contenuto in una data massa di gas è $n = V / v^*$ (mol), si può anche scrivere $v^* = V / n$ e sostituendo nella (6.44) risulta:

$$p V = n R^* T \quad (6.46)$$

dove V è il volume globalmente occupato dalla miscela.

Si vede allora che per il caso della miscela è sufficiente conoscere il numero n_i di moli che corrispondono ad ogni singolo componente. Si ha quindi:

$$n = \sum_1^N n_i \quad (6.47)$$

La (6.46) richiede l'uso del volume V (m^3) che è una grandezza di stato estensiva in quanto dipende dalla massa. Per poter utilizzare il volume specifico della miscela v (kg/m^3), che è una grandezza intensiva, è necessario conoscere la massa molare M_i di ogni singolo componente. Poiché la massa globale m della miscela è data dalla somma dei prodotti del numero di moli per la massa molare di ogni singolo componente si ha:

$$m = \sum_1^N n_i M_i \quad (6.48)$$

la **massa molare equivalente della miscela** M_m risulta dalla relazione:

$$M_m = \frac{m}{n} \quad (6.49)$$

da cui si ricava:

$$n = m / M_m \quad (6.50)$$

La (6.44) può pertanto essere riscritta nella forma:

$$pV = \frac{m}{M_m} R^* T \quad (6.51)$$

e, ricordando che il rapporto V/m corrisponde al volume specifico della miscela v mentre R^*/M_m corrisponde alla costante caratteristica della miscela R_m si ottiene anche per la miscela l'equazione di stato del gas perfetto nella forma corrispondente alla (6.38) ovvero:

$$p v = R_m T \quad (6.52)$$

Pertanto la pressione totale di una miscela ideale di gas può essere espressa nella forma:

$$p = \frac{R_m T}{v} \quad (6.53)$$

BIBLIOGRAFIA:

[1] Carlo Castagnoli. *Fisica Generale: Meccanica – Termodinamica*. Libreria Editrice Universitaria Levrotto & Bella, Torino, 1984.

[2] Marcantonio Bragadin, Giancarlo Rossi. *Meccanica – Termodinamica*. CEDAM, Padova, 1994.

[3] Alberto Cavallini, Lino Mattarolo. *Termodinamica Applicata*. CLEUP Editore, 1992, Padova

[4] Gaetano Alfano, Vittorio Betta. *Fisica Tecnica - Termodinamica applicata, Principi d'impianti termici*. Liguori Editore, Napoli, 1984.