

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 occupato dal 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:

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

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: $h = f(T)$.

Per il *gas perfetto* valgono pertanto le seguenti *tre proprietà*:

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

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 ricercatori che studiavano le trasformazioni compiute dai gas reali a pressioni vicine alla pressione atmosferica.

Il primo importante risultato fu ottenuto nel 1662 dall'Irlandese *Robert Boyle* (1627-1691) e, indipendentemente da lui, nel 1676 dal Francese *Edme Mariotte* (1620-1684). 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:

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

Nel 1802 il Francese *Joseph Louis Gay Lussac* (1778-1850) 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:

$$V = V_0 \cdot (1 + \alpha \cdot t) \quad (6.3)$$

essendo: t la temperatura in gradi centigradi e α 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 ed eseguendo il rapporto tra di essi si ha infatti:

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{V_0 \cdot \left(1 + \frac{t_2}{273,15}\right)}{V_0 \cdot \left(1 + \frac{t_1}{273,15}\right)} = \frac{V_0 \cdot \left(\frac{273,15 + t_2}{273,15}\right)}{V_0 \cdot \left(\frac{273,15 + t_1}{273,15}\right)} = \frac{273,15 + t_2}{273,15 + t_1}$$

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 p sarà:

$$p = p_0 \cdot (1 + \alpha \cdot t) \quad (6.5)$$

relazione che rappresenta una forma diversa della legge di Gay Lussac, detta anche legge di **Volta** (*Alessandro Volta* 1745-1827), 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:

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

Va ricordato che sono state le relazioni (6.3) e (6.5) 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** (formulata dall'ingegnere e fisico francese *Emile Clapeyron*, 1799-1864) 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:

$$p \cdot V = m \cdot R \cdot T \quad (6.7)$$

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

6.3 Prima proprietà del gas perfetto

Si noti che nella (6.7), dividendo entrambi i membri per la massa m e indicando con v il volume specifico del gas in oggetto, espresso in $[m^3/kg]$, l'equazione di Clapeyron può essere scritta nella forma:

$$p \cdot v = R \cdot T \quad (6.8)$$

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

Una forma più generale e indubbiamente più elegante della (6.8) si può sviluppare in base alla **legge di Avogadro** (1776-1856), la quale afferma che volumi uguali V di gas perfetti alla medesima pressione e temperatura contengono un numero uguale di molecole (o di entità elementari).

Ricordiamo che la quantità di sostanza è misurata dalla **mole**, già definita dal punto di vista metrologico nel capitolo 1. La mole di una sostanza può anche essere definita come "la massa della stessa sostanza corrispondente al suo peso molecolare espresso in grammi". Una mole di idrogeno ad esempio (molecola biatomica H_2) ha una massa di 2 grammi, una mole di acqua (H_2O) di 18 grammi.

Una mole di qualsiasi sostanza contiene lo stesso numero di molecole che si chiama **numero di Avogadro** e si indica con il simbolo **N**. Esso è pari a $6,0225 \cdot 10^{23}$ molecole/mol, oppure, se si usano le kilomoli, esso è pari a $6,0225 \cdot 10^{26}$ molecole/kmol.

La Legge di Avogadro è stata formulata nel 1811, ma il numero di molecole che costituiscono la mole di una sostanza è stato determinato con vari metodi solo agli inizi del '900.

Tenendo presente la Legge di Avogadro 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] di un dato volume **V** di un certo gas e **M** è la massa di una chilomole (detta **massa molare** [kg/kmol]) di quel gas, il rapporto m/M fornisce il numero n di chilomoli [kmol] di gas che sono presenti nel volume V alla temperatura T . La *legge di Avogadro* stabilisce che, a quelle condizioni di p e T , il numero di chilomoli presenti, 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 $m = n \cdot M$. Si può allora utilizzare questa eguaglianza nella (6.7) e si ottiene:

$$p \cdot V = n \cdot M \cdot R \cdot T \quad (6.10)$$

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 $8314,3$ [J/(kmol·K)] e che qui si indica con **R*** ($R^* = M \cdot R$). Questo valore è detto **costante universale dei gas perfetti**. La (6.10) si può allora scrivere:

$$p \cdot V = n \cdot R^* \cdot T \quad (6.11)$$

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 [m³/kmol]), l'equazione di Clapeyron si può anche scrivere:

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

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 m³/kg) corrisponde alla densità ρ (che si misura in kg/m³), si ottiene:

$$\rho = \frac{p}{R \cdot T} \quad (6.13)$$

Pertanto, nota la densità ρ_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:

$$R = \frac{p_0}{\rho_0 \cdot T_0} ; R = \frac{p}{\rho \cdot T}$$

ed uguagliando le due equazioni si ottiene:

$$\rho = \rho_0 \cdot \frac{p}{p_0} \cdot \frac{T_0}{T} \quad (6.14)$$

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 $T_0 = 273.15 \text{ K}$ ($0 \text{ }^\circ\text{C}$) 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 dall'Inglese *James Prescott Joule* (1818 – 1889), 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 in modo da poterlo utilizzare come calorimetro.

In uno dei due recipienti, avente volume V_1 , è contenuta una massa m di gas a pressione p_1 ed a temperatura T_1 uguale a quella dell'acqua circostante. 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_1 , 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 (essendo: $\Delta U = Q - L = 0 - 0 = 0$).

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: $u = f(v, T)$; $u = f(p, T)$; etc.. Ricordando che il differenziale di ogni grandezza di stato è un *differenziale esatto*, ciò corrisponde a scrivere rispettivamente:

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

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

Ora, nell'esperienza di Joule, dove è nulla la variazione di energia interna, si ha che $dT=0$, ed essendo $dv <> 0$ e $dp <> 0$, 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 ne' di p :

$$\left(\frac{\delta u}{\delta v} \right)_T = 0 ; \quad \left(\frac{\delta u}{\delta p} \right)_T = 0$$

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

$$u = f(T)$$

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

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

$$du = \left(\frac{\delta u}{\delta T} \right)_v dT \rightarrow du = c_v \cdot dT \quad (6.17)$$

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: dal momento che l'energia interna non varia al variare del volume (essa è funzione della sola temperatura) non c'è bisogno che esso sia costante.

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

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

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

$$dh = \left(\frac{\delta h}{\delta T} \right)_p dT + \left(\frac{\delta h}{\delta p} \right)_T dp$$

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

Ne segue che:

$$\left(\frac{\delta h}{\delta p}\right)_T = 0$$

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

$$dh = \left(\frac{\delta h}{\delta T}\right)_p dT \rightarrow dh = c_p \cdot dT \quad (6.18)$$

dove c_p per il gas ideale è funzione solo della temperatura e non del tipo di trasformazione, dunque l'espressione (6.18) è valida anche per trasformazioni non isobare.

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

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

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:

$$h = u + p \cdot v$$

e che per il gas perfetto:

$$p \cdot v = R \cdot T$$

si ottiene anche:

$$h = u + R \cdot T$$

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

$$dh = du + R \cdot dT$$

Dividendo entrambi i membri per dT si ottiene infine:

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

dunque:

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

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 perché, 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 ($l=p \cdot dv$), anziché incrementare l'energia interna del gas considerato.

Dalle ultime due equazioni si ricava inoltre:

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

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 =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 vale la relazione:

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

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:

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

quindi l'equazione del primo principio si riduce a:

$$dq = du$$

ne 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:

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

o anche, partendo dall'espressione più generale del lavoro utile:

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

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 (per unità di massa):

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

tenendo conto dell'equazione di stato dei gas perfetti si avrà:

$$l_{12} = R \cdot (T_2 - T_1)$$

Mentre il calore scambiato (per unità di massa) sarà:

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

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

$$dq = dh$$

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

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

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

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

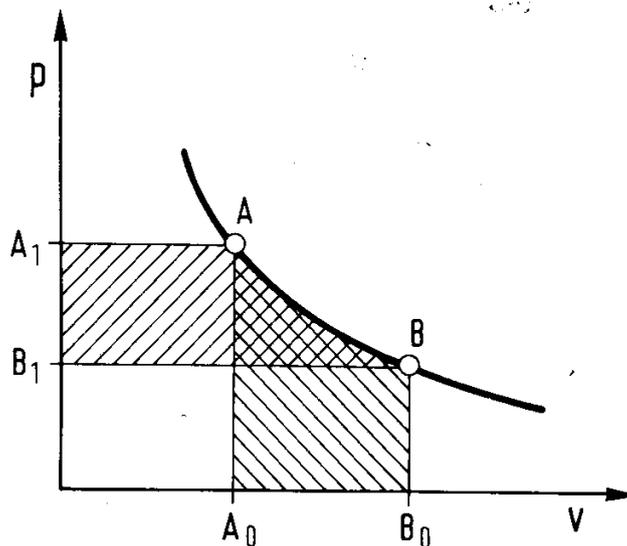


Figura 6.1 Legge di Boyle per il gas ideale (fonte [3]).

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

$$du = dq - dl \quad \rightarrow \quad dq = du + dl = c_v \cdot dT + p \cdot dv$$

ed 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 6.1 l'area A_0ABB_0 .

Nel caso di un sistema **con deflusso**, essendo $dh = c_p \cdot dT = 0$, l'equazione del primo principio ($dh = dq - dl'$) si può scrivere:

$$dq = dh + dl' = c_p \cdot dT - v \cdot dp = 0 - v \cdot dp = dl'$$

e per un processo finito dallo stato 1 allo stato 2:

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

siccome:

$$p \cdot v = \text{cost} = R \cdot T \quad \rightarrow \quad p = RT/v:$$

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

dunque il lavoro esterno 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:

$$du = -dl \quad \rightarrow \quad c_v \cdot dT = -p \cdot dv \quad \rightarrow \quad c_v \cdot dT + p \cdot dv = 0$$

differenziando l'equazione di stato si ha:

$$p \cdot dv + v \cdot dp = R \cdot dT \quad \rightarrow \quad dT = \frac{p \cdot dv + v \cdot dp}{R} \quad \rightarrow \quad dT = \frac{p \cdot dv + v \cdot dp}{c_p - c_v}$$

ricavandone dT , sostituendolo nell'equazione del primo principio nella forma sopra riportata e ricordando che $R = c_p - c_v$, si ottiene:

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

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

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 , si ottiene (ricordando che $k = c_p / c_v$):

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

il cui integrale è:

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

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

$$dp \cdot v + p \cdot dv = 0 \rightarrow dp \cdot v = -p \cdot dv \rightarrow dp / dv = -p / v$$

mentre derivando la (6.29) si ottiene una pendenza maggiore:

$$p \cdot k \cdot v^{k-1} \cdot dv + dp \cdot v^k = 0 \rightarrow p \cdot k \cdot v^k / v \cdot dv + dp \cdot v^k = 0$$

dividendo tutto per p e per v^k

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

la pendenza della curva sarà:

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

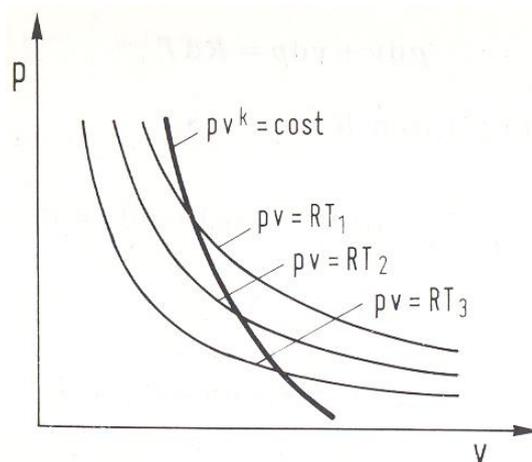


Figura 6.2 Isoterme ed adiabatica reversibile sul piano p-v

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):

$$dl = - du \quad e \quad dl' = - dh$$

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

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

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:

$$l_{12} = u_1 - u_2 = c_v \cdot (T_1 - T_2) \quad (6.30)$$

Tale espressione può anche essere resa, ricavando T dall'eq. di stato ($T=p \cdot v/R$) e tenendo conto delle 6.21 e delle 6.29, come:

$$l_{12} = \frac{c_v}{R} \cdot (p_1 \cdot v_1 - p_2 \cdot v_2) = \frac{1}{k-1} \cdot (p_1 \cdot v_1 - p_2 \cdot v_2) = \frac{1}{k-1} \cdot p_1 \cdot v_1 \cdot \left[1 - \left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{k-1}{k}} \right] \quad (6.31)$$

Infatti l'espressione: $(p_1 \cdot v_1 - p_2 \cdot v_2)$ si può scrivere come: $p_1 \cdot v_1 \cdot \left(1 - \frac{p_2 \cdot v_2}{p_1 \cdot v_1} \right)$

E tenendo conto della 6.29:

$$p_1 \cdot v_1^k = p_2 \cdot v_2^k = \text{cost} \quad \rightarrow \quad v_1 = \sqrt[k]{\frac{p_2}{p_1} \cdot v_2^k} = v_2 \cdot \sqrt[k]{\frac{p_2}{p_1}}$$

Si ha:

$$\begin{aligned} p_1 \cdot v_1 \cdot \left(1 - \frac{p_2 \cdot v_2}{p_1 \cdot v_2 \cdot \sqrt[k]{\frac{p_2}{p_1}}} \right) &\rightarrow p_1 \cdot v_1 \cdot \left(1 - \frac{p_2}{p_1 \cdot \sqrt[k]{\frac{p_2}{p_1}}} \right) \rightarrow p_1 \cdot v_1 \cdot \left(1 - \left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{k}{k}} \cdot \left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{-\frac{1}{k}} \right) \\ &\rightarrow p_1 \cdot v_1 \cdot \left(1 - \left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{k-1}{k}} \right) \end{aligned}$$

All'espressione 6.33 si farà ricorso per il calcolo del lavoro di compressione o di espansione. Analogamente, in un sistema *con deflusso*, si può facilmente ricavare:

$$l_{12} = h_1 - h_2 = c_p \cdot (T_1 - T_2) \quad (6.32)$$

da cui:

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

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

Esempi numerici.

Esempio 1. Una portata di 100 kg/ora di fluido, il cui c_p è pari a 1 kJ/(kg·K), attraversa in regime stazionario un sistema aperto e cede, nel corso di un processo isobaro (scambiatore di calore), una potenza termica di 600 W attraverso i confini del volume di controllo. Calcolare la temperatura di uscita del fluido, sapendo che quella di entrata è 40 °C.

$$100 \left[\frac{kg}{h} \right] \rightarrow 0,027 \left[\frac{kg}{s} \right]$$

Essendo il processo isobaro il lavoro esterno (utile) del sistema aperto sarà nullo pertanto l'equazione del primo principio si riduce a:

$$\dot{m} \cdot \Delta h = \dot{m} \cdot c_p \cdot (T_u - T_i) = \dot{Q}$$

$$0,027 \left[\frac{kg}{s} \right] \cdot \Delta h = 0,027 \left[\frac{kg}{s} \right] \cdot 1000 \left[\frac{J}{kg \cdot K} \right] \cdot (t_u - 40) = -600 [W]$$

la potenza termica scambiata è di segno negativo in quanto ceduta dal sistema.

$$(t_u - 40) [^\circ C] = \frac{-600 [W]}{0,027 \left[\frac{kg}{s} \right] \cdot 1000 \left[\frac{J}{kg \cdot K} \right]} = -22,2 [^\circ C]$$

$$t_u = 40 - 22,2 = 17,8 [^\circ C]$$

Esempio 2. Una portata di 0.03 Kg/s di un gas a comportamento ideale la cui costante R è pari a 287, partendo dalla pressione iniziale di 1 bar, assorbe nel corso di una trasformazione isoterma alla temperatura di 20 °C la potenza termica di 757 W. Calcolarne la pressione finale.

Non essendovi variazioni di energia cinetica e potenziale l'eq. del primo principio fornirebbe:

$$\dot{m} \cdot \Delta h = \dot{m} \cdot (h_u - h_i) = \dot{Q} - \dot{m} \cdot \left(- \int_i^u v \cdot dp \right)$$

ma la trasformazione è isoterma:

$$T_u = T_i \rightarrow T_u - T_i = 0 \rightarrow (h_u - h_i) = c_p \cdot (T_u - T_i) = 0$$

pertanto il calore assorbito si traduce integralmente in lavoro (di pressione):

$$0 = \dot{Q} + \dot{m} \cdot \left(\int_i^u v \cdot dp \right) = \dot{Q} + \dot{m} \cdot \int_i^u \frac{RT}{p} \cdot dp = \dot{Q} + \dot{m} \cdot RT \cdot \int_i^u \frac{1}{p} \cdot dp = \dot{Q} + \dot{m} \cdot RT \cdot \ln \frac{p_u}{p_i}$$

$$0 = \dot{Q} + \dot{m} \cdot RT \cdot \ln \frac{p_u}{p_i} \rightarrow \dot{Q} = \dot{m} \cdot q = \dot{m} \cdot RT \cdot \ln \frac{p_i}{p_u} \rightarrow 757 = 0,03 \cdot 287 \cdot 293,15 \cdot \ln \frac{100000}{p_u}$$

$$\ln \frac{100000}{p_u} = 0,299 \rightarrow \frac{100000}{p_u} = e^{0,299} = 2.71828^{0,299} = 1,3485$$

$$\rightarrow p_u = 100000/1,3485 = 74156 \text{ [Pa]}$$

Esempio 3. Una portata di 0.03 Kg/s di un gas a comportamento ideale (aria) la cui massa molare è di 28,87 kg/(kmol), partendo dalla pressione iniziale di 2 bar, si dilata isotermicamente alla temperatura di 20 °C assorbendo una certa potenza termica. Calcolarne il valore sapendo che la pressione finale è di 1 bar. La costante del gas considerato sarà:

$$R = \frac{R_0}{M} = 8314,3 \left[\frac{J}{kmol \cdot K} \right] \cdot \frac{1}{28,87 [kg / kmol]} = 287 \left[\frac{J}{kg \cdot K} \right]$$

L'eq. del primo principio fornisce:

$$h_u - h_i + \frac{w_u^2 - w_i^2}{2} + g(z_u - z_i) = q - \left(- \int_i^u v \cdot dp \right) = q + \int_i^u v \cdot dp = q + \int_i^u \frac{RT}{p} \cdot dp = q + RT \cdot \ln \frac{p_u}{p_i}$$

Essendo la trasformazione isoterma sarà nulla la variazione di entalpia specifica ($h_u - h_i = c_p \cdot (T_u - T_i) = 0$) e, non essendo diversamente specificato, si suppongono nulle anche le variazioni di energia cinetica e potenziale, pertanto l'eq. del primo principio si semplifica nel seguente modo:

$$0 = q + RT \cdot \ln \frac{p_u}{p_i} \rightarrow q = RT \cdot \ln \frac{p_i}{p_u} = 287 \left[\frac{J}{kg \cdot K} \right] \cdot 293,15 [K] \cdot \ln \frac{200000}{100000} [a - \text{dim ens.}]$$

$$q = 287 \cdot 293,15 \cdot 0,693 = 58317,3 \text{ [J / kg]}$$

finora tutto è stato espresso in termini specifici (riferito cioè all'unità di portata massica), se si vuole la potenza termica scambiata bisogna moltiplicare tale valore per la portata:

$$\dot{Q} = 58317,3 \text{ [J / kg]} \cdot 0,03 \text{ [kg/s]} = 1749,5 \text{ [W]}$$

6. 8 Politropiche

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

$$p \cdot v^n = \text{cost} \quad (6.34)$$

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:

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

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

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	$n=0$	$p=\text{cost.}$	$c= c_p$
- l'isocora	$n=\text{infinito}$	$v=\text{cost.}$	$c= c_v$
- l'isoterma	$n=1$	$pv=\text{cost.}$	$c= \text{infinito}$
- l'adiabatica	$n=k$	$pv^k=\text{cost.}$	$c=0$

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 Dalton- Gibbs** 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 delle energie interne di ogni singolo componente**; si definisce energia interna di un componente l'energia interna propria della quantità del singolo componente alla medesima temperatura della miscela.

Si ha pertanto:

$$p = \sum_1^N p_i \quad ; \quad U = \sum_1^N U_i \quad (6.35)$$

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:

$$p \cdot v = R \cdot T \quad (6.36)$$

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

Sebbene la (6.36) 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 sostanza** che corrisponde ad ogni specie di gas che compone la miscela. E' bene ricordare, a questo punto, che la quantità di sostanza è misurata da una delle grandezze fondamentali del Sistema Internazionale: la mole [mol].

La (6.36), inoltre può essere scritta anche nella forma:

$$p \cdot v^* = R^* \cdot T \quad (6.37)$$

dove: R^* è la costante universale dei gas ed è pari a $8314,3 \text{ J}/(\text{kmol K})$, 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 di volume V è $n = V/v^*$ (mol), si può anche scrivere $v^* = V/n$ e sostituendo nella (6.36) risulta:

$$p \cdot V = n \cdot R^* \cdot T \quad (6.11)$$

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:

$$n = \sum_1^N n_i \quad (6.38)$$

La (6.11) 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:

$$m = \sum_1^N n_i \cdot M_i \quad (6.39)$$

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

$$M_m = \frac{m}{n} \quad (6.40)$$

si tratta dunque di una media pesata in base al numero di moli delle masse molari dei componenti, si ricava quindi:

$$n = \frac{m}{M_m} \quad (6.41)$$

La (6.36) può pertanto essere riscritta nella forma:

$$p \cdot V = \frac{m}{M_m} \cdot R^* \cdot T \quad (6.42)$$

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 (6.1) ovvero:

$$p \cdot v = R_m \cdot T \quad (6.43)$$

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

$$p = \frac{R_m T}{v} \quad (6.44)$$

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.