

Scambi di calore e calori specifici nei gas

x Per il calcolo del calore scambiato in una transf. generica bisogna ricorrere, in modo generalissimo, al 1° principio: $\Delta Q = dU + \Delta W$

x Per solidi e liquidi si è visto che $\Delta W \approx 0$ (poiché $dV \approx 0$) e si è trovata l'espressione empirica:

$$(*) \quad dQ = C_T dT \quad \begin{cases} C_T = M C & \text{specif.} \\ C_T = n C_m & \text{mole} \end{cases}$$

x Nei gas ΔW non è trascurabile. Si può arrivare a un'espressione analoga a (*), ma si DEVE specificare il processo in cui il calore è scambiato

x Per trasformazioni reversibili di un gas:

$$(2) \quad dQ = dU + p dV \quad \text{diff. esatto}$$

x È possibile definire

$$C_p = \frac{1}{n} \left(\frac{dQ}{dT} \right)_p \quad \begin{array}{l} \text{calore specifico (mole) a } p \text{ costante} \end{array}$$

$$C_v = \frac{1}{n} \left(\frac{dQ}{dT} \right)_V \quad \begin{array}{l} \text{calore specifico a } V \text{ costante} \end{array}$$

Dall'eq (2) discende:

$$C_p = \frac{d}{dT} (dU + p dV)_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p + p \left(\frac{dV}{dT} \right)_p \quad \left(\begin{array}{l} \text{essendo } \frac{dp}{dT} = 0 \\ \text{per } p = \text{cost} \end{array} \right)$$

Analogamente:

$$C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v \quad (p dV = 0 \text{ per } V = \text{cost})$$

- In queste espressioni indico derivate parziali, poiché U è funzione di stato e può dipendere anche da p e V e non solo da T (invece V e p cost è solo funzione di T: $V = V(T, p = \text{cost})$ quindi non occorre la derivata parziale. -

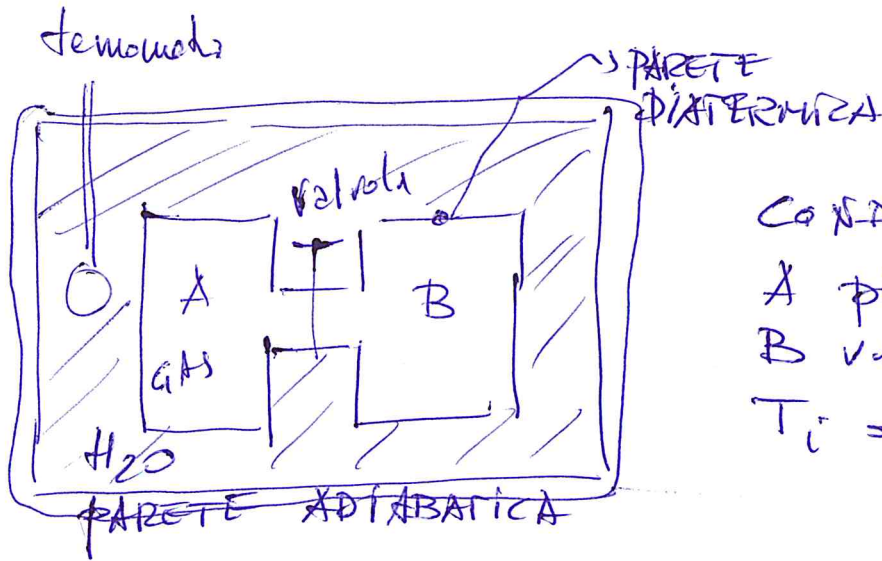
Inoltre ho indicato i pedici p e V alle derivate per non lasciare confusione su quale variabile termodinamica è costante nella trasformazione.

- Dal confronto fatto "immaginario" che $C_p > C_v$ (parte del calore è spesa nell'espansione del gas), mi devo però conoscere le relazioni tra $\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p$ e $\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v$ per essere specifico

En. Interni di un gas perfetto : $U = U(T)$ (6)

Esperimento di Joule : ESPANSIONE LIBERA DI UN GAS

Sappiamo che $T_A > T_B$
 $\left[\begin{array}{|c|c|} \hline A & B \\ \hline \end{array} \right]_{\text{diat}} \Rightarrow T_e \text{ con } T_A > T_e > T_B$
 equilibrio termico



COND INIZIALI :
 A pieno V_A, P_A
 B vuoto
 $T_i = T_{H_2O}$ equilibrio

→ Espansione libera aprendo il rubinetto
 COND. FINALI (osservate sperimentalmente) :

$T_f \approx T_i$ per tutti i gas ideali

→ Si ammette $T_f = T_i$ gas perfetto

inoltre : $V_f = V_A + V_B$, $P_B < P_A$ (Eq. stato per)

$W = 0$ (volume ^(sistema) invariato)

$Q = 0$ (trasmissione libera)

Conclusioni $\Delta U = Q - W = 0$, ma p e V cambiano

Quindi $U = U(T)$, è funzione solo di T di un gas perfetto

(7)

Poiché $U = U(T)$, non è necessario specificare che il volume (o la pressione) devono essere mantenuti costanti -

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \equiv \frac{dU}{dT} = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_P$$

$$\Rightarrow U(T) = C_V T + U_0$$

[U_0 costante di integrazione = energia residua del sistema a $T = 0 \text{ K}$, ma possiamo ignorarla in tutti i processi in cui interessare solo ΔU]

Per le trasformazioni a p costante si trova ($n=1$)

$$\begin{aligned} C_p &= \frac{1}{n} \frac{dQ}{dT} = \frac{dU}{dT} + p \left(\frac{dV}{dT} \right)_p \\ &= C_V + p \frac{d}{dT} \left(\frac{RT}{p} \right)_p = C_V + R \end{aligned}$$

$$\boxed{C_p = C_V + R} \quad \text{Relazione di Mayer}$$

C_p e C_V possono essere utilizzati per calcolare il calore scambiato in trasf. reversibili di gas \rightarrow

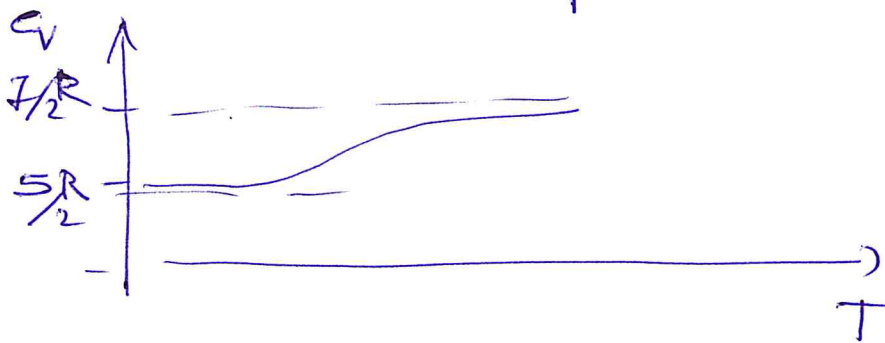
Valori sperimentali per C_v e C_p e $\gamma = \frac{C_p}{C_v}$
 (giustificabili in base al modello cinetico del gas)
Gas monoatomici

$$\begin{cases} C_v = \frac{3}{2} R \\ C_p = \frac{5}{2} R \end{cases} \quad \gamma = \frac{5}{3}$$

Gas biatomici (non tutti)

$$\begin{cases} C_v = \frac{5}{2} R \\ C_p = \frac{7}{2} R \end{cases} \quad \gamma = \frac{7}{5}$$

Per altri gas biatomici C_v (e $C_p = C_v + R$) sono funzioni lente della temperatura



Usando questi valori e' possibile calcolare

$$\Delta U = C_v \Delta T \quad \text{f. perf.} \quad (\Delta U \text{ iso termico})$$

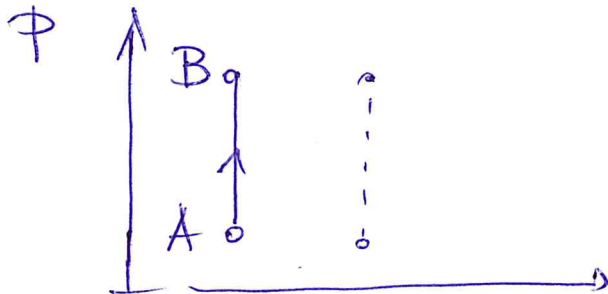
$$\Delta Q = C_v \Delta T \quad \text{ISOCORA}$$

$$\Delta Q = (C_v + R) \Delta T \quad \text{ISOBARA}$$

studio di trasf. motori di gas perfetti

(8)

1. Trasformazione isocora ($V = \text{cost}$)



$$Q = \Delta U = n C_V (T_B - T_A)$$

($C_V = \text{cost}$)

Rimarcare differenza tra sorgenti di calore \checkmark
in trasformazione reversibile e irreversibile
Mettere a fuoco che nelle relazioni per il calcolo
del calore scambiato intervengono solo lo stato
finale e iniziale, che sono stati di equilibrio

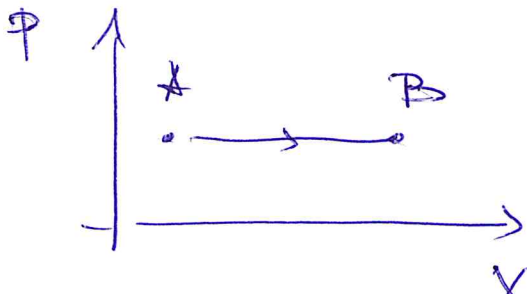
La relazione vale anche
per trasf. irreversibili

Poichè $V = \text{cost}$, $p \propto T$ (eq. di stato)

Lo scambio di calore comporta variazioni di p
e T proporzionali [Es. pneumatici dell'auto
scaldati per attrito]



2. Trasformazione isobara ($p = \text{cost}$)



Nota: la pressione del
gas è costante (e identica
alla pressione esterna)
Cambiano: $V \propto T$

$$Q = n C_P (T_B - T_A)$$

$$W = p (V_B - V_A)$$

Discutere trasf. irreversibile, discutere condizione $p_{in} = p_{ext}$ in traf reversibile
e irreversibile, mettere a fuoco stato finale e iniziale (di equilibrio)

→
segue

Possiamo esprimere il lavoro usando l'eq. di stato: (9)

$$W = p(V_B - V_A) = p\left(\frac{nRT_B}{p} - \frac{nRT_A}{p}\right) = nR(T_B - T_A)$$

D'altronde; dal 1° principio

$$Q = U + W$$

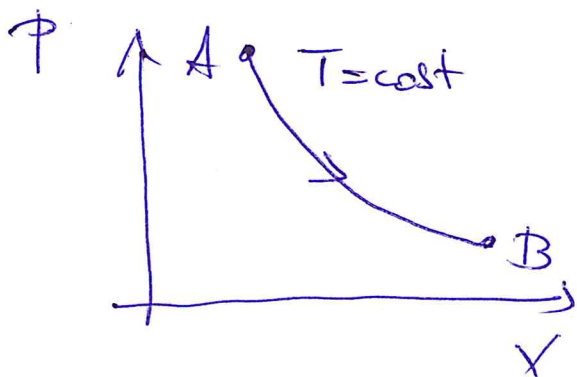
e per questo ricavato:

$$nC_p(T_B - T_A) = nC_v(T_B - T_A) + W$$

così $W = n(C_p - C_v)(T_B - T_A)$, che coincide con l'espressione precedente, poiché $C_p - C_v = R$

————— o —————

3. Trasformazioni isoterme ($\Delta T = 0$)



$$\Delta U = 0$$

$$Q = W \quad (\geq 0)$$

$$p_A V_A = p_B V_B$$

Se REVERSIBILE:

$$Q = W = \int_A^B p dV = nRT \int_A^B \frac{dV}{V} = nRT \log\left(\frac{V_B}{V_A}\right)$$

In una trasf. isoterma $Q \neq 0$ sempre, salvo nel limite $T=0$ cioè deve sempre esserci scambio di calore con l'ambiente

Espansione libera e' isoterma e adiabatica ($Q=0$), ma e' irreversibile. La condizione $Q=0$ non e' possibile per trasf. isoterme reversibile. Le adiabatiche reversibili non sono isoterme -> Next

4. Trascf. adiabatica reversibile ($Q=0$) (10)

1° principio $dU + p dV = 0$

4 mole Gas perf $C_V dT = -p dV$

Usando eq. di stato $pV = nRT$;

$$C_V \frac{dT}{T} = -R \frac{dV}{V}$$

Integrando:

$$C_V \ln T = -R \ln V + \text{cost}$$

Da cui derivando i termini

$$C_V \ln T + R \ln V = \text{cost}$$

$$\ln T + \frac{R}{C_V} \ln V = \text{cost}$$

$$\ln(T V^{R/C_V}) = \text{cost}$$

$$\boxed{T V^{R/C_V} = \text{cost}}$$

$$\boxed{T V^{\gamma-1} = \text{cost}}$$

$$(R/C_V = \gamma - 1)$$

Eq. di una trasformazione
adiabatica reversibile nel
piano (T, V)

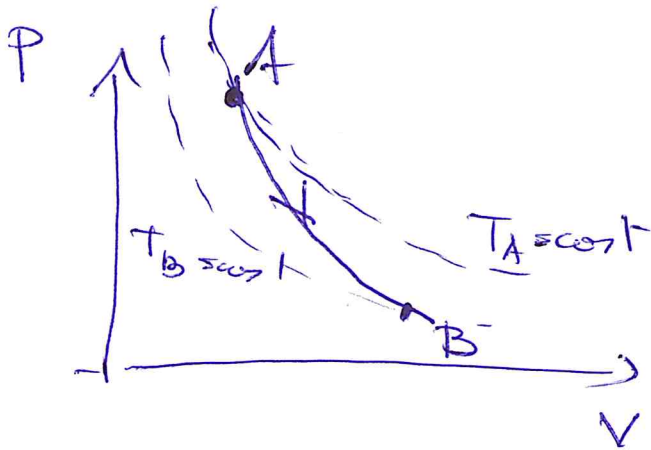
Usando l'eq. di stato $pV = nRT$ si può esprimere
l'equazione per (V, p) e (p, T) :

$$\boxed{p V^{\gamma} = \text{cost}}$$

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

Diagramma $P(V, p)$:

(11)



nota: cambiano
su p , T , u e V

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

$\gamma > 1$ e' più "ripida" ~~(*)~~
di $pV = \text{cost}$

$$Q = 0$$

$$\Delta U = -W = C_V (T_B - T_A)$$

Si può esprimere il lavoro anche tramite integrazione esplicita di

$$W_{AB} = \int_A^B p dV = K \int_A^B \frac{dV}{V^\gamma} =$$

$$(1) = \frac{K}{1-\gamma} (V_B^{1-\gamma} - V_A^{1-\gamma}) = \frac{1}{1-\gamma} (P_B V_B - P_A V_A)$$

~~(*)~~ ~~☞~~

Da (2) $W = -C_V (T_B - T_A)$

→ Espansione adiab.

$W > 0$ Gas si raffredda

→ Compressione adiab.

$W < 0$ Gas si scalda

Dimostrare che (1) e (2) sono equivalenti, usando eq. di stato dei gas e relazione di Mayer. Sottolineare che in una adiabatica $dU = L \rightarrow$ L'uso di dU e' più facile per calcolare il lavoro.

Proprietà generale di legge di potenza

$$y = kx^\alpha$$

$$\frac{dy}{dx} = k \alpha x^{\alpha-1}$$

$$\cancel{kx^\alpha} \frac{d}{dx}$$

$$\frac{dy}{dx} = kx^\alpha \cdot \frac{\alpha}{x}$$

$$\frac{dy}{dx} = y \frac{\alpha}{x}$$

$$\frac{dy}{y} = \alpha \frac{dx}{x}$$

Variazione relativa proporzionale tramite
indice della legge di potenza

Applicazioni (adiabatiche) :

1) Velocità del suono in un gas

$$v = \sqrt{\frac{\beta}{\rho}} = \left[\frac{\text{proprietà elastica}}{\text{proprietà inerziale}} \right]^{1/2} \text{ del mezzo}$$

Il coeff. di comprimibilità β è definito da

$$dp = -\beta \frac{dV}{V}$$

Le compressioni e espansioni del gas in un'onda sonora sono così rapide da avvenire senza scambio di calore con il gas circostante \Rightarrow trasf. adiabatica

$$p = \frac{k}{V^\gamma} \quad \Rightarrow \quad \left. \begin{array}{l} \text{in modo esplicito} \\ dp = -\gamma k V^{-\gamma-1} dV \\ \boxed{dp = -\gamma p \frac{dV}{V}} \end{array} \right\}$$

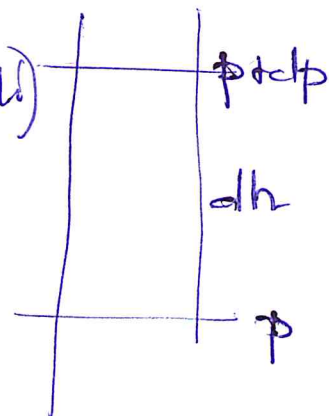
quindi $\beta = \gamma p \quad (\gamma > 1)$

Se avessimo usato l'eq. di stato dei gas perfetti avremmo trovato $\beta = p$ - I dati speriment. confermano l'esp. la correttezza dell'uso dell'eq. per la transf. adiabatica

2) Variazione di T_{atm} con la quota

x conenti di convezione (ascensionali)

x Espansione adiabatica
(aria cattiva conduttrice)



$$dp = -\rho g dh \quad \text{--- Eq. di Stevino}$$

Per un gas perfetto $\rho = \frac{M}{V} = \frac{pA}{RT}$

$$\frac{dp}{p} = -\frac{gA}{R} \frac{dh}{T} \quad (*)$$

In una trasformazione adiabatica usando T e p come
variabili indip $T p^{\gamma-1/\gamma} = \text{cost} \Rightarrow T = k p^{(\gamma-1)/\gamma}$

dalle proprietà delle derivate delle leggi di potenza

segue $\left| \frac{dT}{T} = \frac{\gamma-1}{\gamma} \frac{dp}{p} \right|$

Sostituendo in (*) si ottiene

$$\frac{dT}{dh} = -\frac{\gamma-1}{\gamma} \frac{gA}{R} \approx -\frac{4}{7} \cdot \frac{10 \text{ m/s}^2 \cdot 30 \times 10^{-3} \text{ kg/m}^3}{8,3 \text{ J/mol K}}$$

$$\approx -\frac{0,6}{60} \frac{\text{K}}{\text{m}} \approx 10^{-2} \text{ K/m}$$

$$\left(\frac{dT}{dh} \approx -1 \text{ K/100 m} \right)$$