



Università degli Studi
Mediterranea
di Reggio Calabria

Parte II

I Principio della TERMODINAMICA

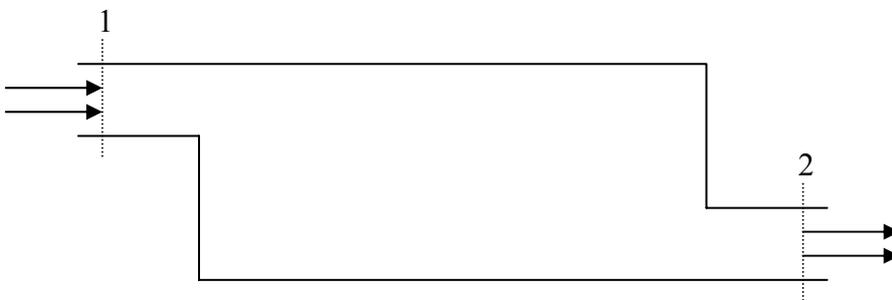
a.a. 2014-15

Equazioni di bilancio

Mentre un sistema aperto consente flussi di massa e di energia attraverso le sezioni di ingresso e di uscita e flussi di energia attraverso la sua superficie di contorno, i sistemi chiusi, essendo delimitati da pareti rigide senza parti mobili, possono essere interessati solo da scambi di energia attraverso le superfici di contorno.

Con riferimento al sistema aperto illustrato in Figura 2.1, si supponga che questo abbia, per semplicità, una sola sezione di ingresso (1) ed una di uscita (2):

Figura 2.1



Consideriamo un fluido in movimento che costituisce il nostro sistema, delimitato dal volume di controllo individuato dalla superficie laterale del condotto e dalle sezioni di ingresso e di uscita 1 e 2. Supponiamo che all'interno del sistema non ci sia generazione di massa, fenomeno questo che del resto potrebbe verificarsi solo in presenza di reazioni nucleari in cui massa ed energia possono trasformarsi l'una nell'altra.

Consideriamo un tempo infinitamente piccolo dt all'interno del quale effettuare il bilancio di massa del sistema. In tale intervallo di tempo infinitesimo definiamo:

dM_1 : massa entrante attraverso la sezione 1;

dM_2 : massa uscente attraverso la sezione 2;

M_V : massa del volume di controllo;

dM_V : variazione infinitesima della massa contenuta all'interno del volume di controllo.

Possiamo scrivere:

$$dM_1 - dM_2 = dM_V$$

da cui:

$$\frac{dM_1}{dt} - \frac{dM_2}{dt} = \frac{dM_v}{dt}$$

ottenuta dividendo entrambi i membri per il dt .

Le grandezze che intervengono nel bilancio scritto sono delle portate, cioè masse per unità di tempo e si misurano in kg/s. In particolare dM_1/dt indica la portata entrante, mentre dM_2/dt indica la portata uscente. Al contrario la grandezza dM_v/dt indica la variazione di massa del sistema nell'unità di tempo.

In regime transitorio o variabile possiamo pertanto scrivere che la differenza tra la portata in entrata e quella in uscita equivale alla variazione di massa del sistema nell'unità di tempo. Per le portate si può utilizzare una simbologia che prevede l'apposizione del punto sopra la lettera utilizzata; con tale simbolismo l'equazione di bilancio diventa:

$$\dot{M}_1 - \dot{M}_2 = \frac{dM_v}{dt}$$

Se il sistema prevede n ingressi ed m uscite si ha:

$$\sum_{i=1}^n \dot{M}_i - \sum_{j=1}^m \dot{M}_j = \frac{dM_v}{dt}$$

con ovvio significato dei simboli. Se il regime è permanente o stazionario, la massa del sistema non subisce variazioni nel tempo, per cui le due equazioni di bilancio scritte assumono la forma seguente:

$$\dot{M}_1 = \dot{M}_2$$

$$\sum_{i=1}^n \dot{M}_i = \sum_{j=1}^m \dot{M}_j$$

ossia in regime stazionario i flussi di massa in ingresso ed in uscita sono uguali, per cui la portata assume lo stesso valore in qualunque sezione del tubo sia considerata. Se indichiamo con ρ (kg/m^3) la densità del fluido, possiamo mettere in relazione la portata in massa o massica con quella in volume o volumetrica. Quest'ultima può essere definita come il volume di fluido che attraversa una sezione nell'unità di tempo e si misura in m^3/s . Vale la seguente relazione:

$$\dot{M} = \rho \cdot \dot{V}$$

Se il fluido è incomprimibile, quindi ρ costante, e il regime stazionario, la portata in massa (portata massica) e quella in volume (portata volumetrica) risultano entrambe costanti. Se poi si verifica il caso particolare che il sistema sia costituito da un fluido che percorre una tubazione a sezione costante con un solo ingresso ed una sola uscita, allora il valore costante della portata volumetrica comporta un valore costante della velocità di percorrenza del fluido. Infatti, indicando con A la sezione del condotto perpendicolare alla direzione di moto del fluido e con w la sua velocità, si può scrivere:

$$\dot{V} = A \cdot w$$

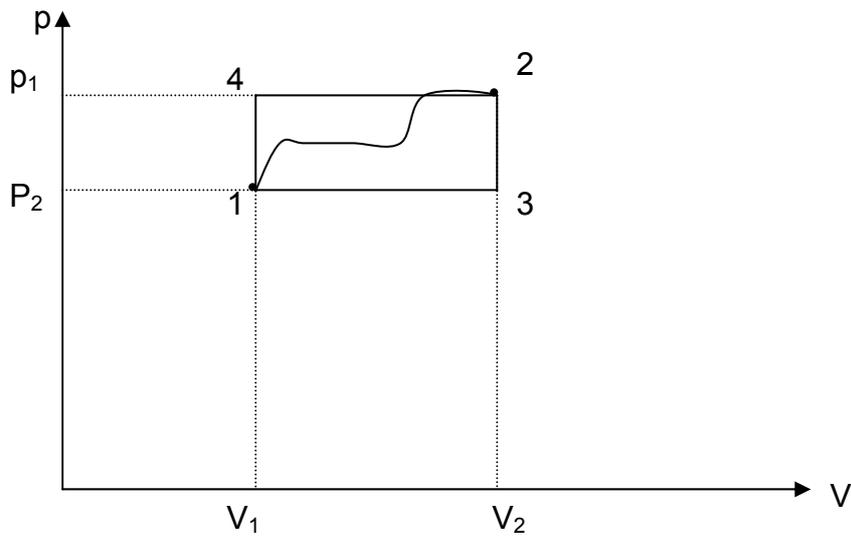
da cui si ricava che se A è costante anche w risulta tale.

Al contrario, se si desidera far variare la velocità di percorrenza del fluido occorre far variare la sezione del condotto, aumentandola per far diminuire la velocità e diminuendola per accelerare il moto del fluido. Riepilogando, possiamo affermare che, in regime stazionario, il moto di un fluido in un condotto è caratterizzato da un valore costante della portata massica; se il fluido è incomprimibile, ad esempio un liquido, questo comporta il valore costante anche della portata in volume, ed infine se la sezione del condotto è costante risulta costante anche la velocità con cui il fluido si muove nel condotto.

I flussi di massa che hanno luogo in un sistema aperto attraverso le sezioni di ingresso e di uscita non sono possibili in un sistema chiuso che consente solo flussi di energia attraverso le sue superfici di contorno.

Quando un sistema, chiuso o aperto che sia, scambia con l'esterno o con altri sistemi energia termica o meccanica compie una trasformazione; anzi è proprio la possibilità di scambiare energia che consente al sistema di modificare il suo stato termodinamico e cioè di compiere una trasformazione. Durante una trasformazione, infatti, variano le grandezze di stato del sistema passando dai valori iniziali a quelli finali, in relazione alle quantità di lavoro e/o calore scambiati. Rappresentiamo sul diagramma p - V o di *Clapeyron* i punti iniziale e finale di una trasformazione 1-2, che può svolgersi secondo diversi percorsi, passando attraverso punti intermedi, come il 3 ed il 4, o direttamente (Figura 2.2).

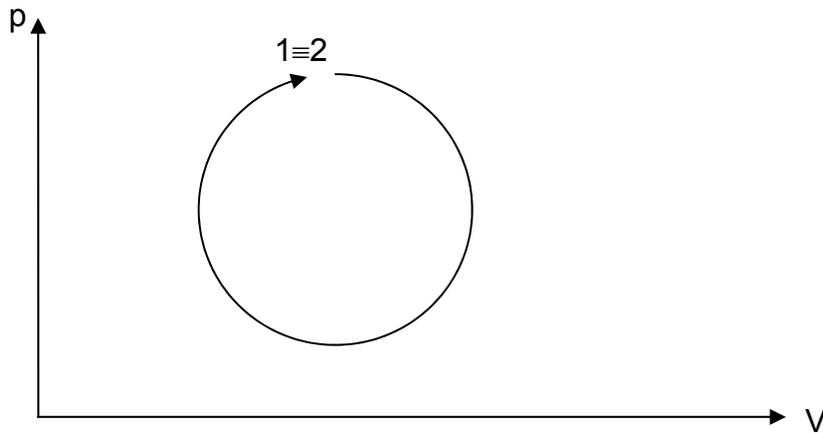
Figura 2.2



Il tipo di percorso effettuato dipende dai diversi valori delle quantità di scambio (calore e lavoro) impiegate, ma, qualunque sia il percorso seguito, i valori di p e di V , nonché di tutte le altre grandezze di stato variano allo stesso modo, per cui la pressione varia da p_1 a p_2 ed il volume da V_1 a V_2 . Se poi la trasformazione è di tipo ciclico (vedi Figura 2.3), con $1 \equiv 2$, le grandezze di stato non subiscono alcuna variazione essendo coincidenti gli stati iniziale e finale, mentre il lavoro ed il calore complessivamente scambiati risultano diversi da zero. Si può pertanto scrivere:

$$\oint dQ \neq 0 \quad \text{e} \quad \oint dL \neq 0$$

Figura 2.3



Da osservazioni sperimentali si è dedotto però che, in una trasformazione ciclica, c'è uguaglianza tra la somma algebrica di tutte le quantità di calore scambiate e la somma algebrica di tutte le quantità di lavoro scambiate:

$$\oint dQ = \oint dL \Rightarrow \oint d(Q-L) = 0$$

Dall'equazione scritta si deduce che, mentre le quantità di calore e di lavoro nette scambiate in una trasformazione ciclica risultano diverse da zero, la loro differenza si annulla andando a costituire un differenziale esatto $d(Q-L)$. Se $d(Q-L)$ è un differenziale esatto esiste una funzione potenziale E che costituisce il suo integrale indefinito, per cui, all'interno di una trasformazione definita, si può scrivere la seguente relazione:

$$dQ - dL = dE \Rightarrow \int_1^2 d(Q-L) = E_2 - E_1$$

Possiamo pertanto affermare che, mentre dQ e dL rappresentano quantità di calore e di lavoro infinitamente piccole e non differenziali esatti, la loro differenza è un differenziale esatto il cui integrale indefinito è una grandezza di stato. In altre parole il I Principio della Termodinamica afferma che, mentre il calore ed il lavoro scambiati lungo una trasformazione sono diversi tra loro e dipendono strettamente dal tipo di trasformazione seguita, la loro differenza equivale alla variazione di una grandezza di stato, dunque non dipende dalla trasformazione effettuata ma solo dai suoi punti iniziale e finale.

La grandezza di stato in oggetto è l'energia totale del sistema, somma dell'energia interna e delle energie cinetiche e potenziali del sistema a livello macroscopico. Si può pertanto scrivere:

$$dE = dE_c + dE_p + dU \Rightarrow dQ - dL = dE_c + dE_p + dU$$

essendo:

E_c : energia cinetica del sistema;

E_p : energia potenziale del sistema;

U : energia interna del sistema.

Nei problemi inerenti le trasformazioni termodinamiche oggetto di questo corso le variazioni di energia cinetica e potenziale che caratterizzano i sistemi sono sempre trascurabili rispetto alla variazione di energia interna, per cui si perviene alla seguente espressione del I Principio:

$$dU = dQ - dL$$

La corrispondente espressione valida per le grandezze specifiche vale di conseguenza:

$$du = dq - dl$$

mentre le espressioni in forma finita assumono la forma seguente:

$$\int_1^2 d(Q - L) = U_2 - U_1 \Rightarrow \Delta Q - \Delta L = \Delta U \quad \text{e} \quad \int_1^2 d(q - l) = u_2 - u_1 \Rightarrow \Delta q - \Delta l = \Delta u$$

Le relazioni scritte hanno validità generale, in particolare non dipendono dal tipo di sistema, chiuso o aperto, che compie le trasformazioni, salvo ricordare che mentre in un sistema aperto sono possibili flussi di massa e gli scambi di energia possono avvenire sia attraverso ingressi ed uscite, che attraverso la superficie di contorno del sistema, i sistemi chiusi sono caratterizzati da massa costante e gli scambi di energia possono aver luogo solo attraverso la superficie di contorno del sistema considerato.

Applicazioni del I principio a trasformazioni notevoli

Proviamo ora ad applicare le espressioni scritte del I Principio ad alcune trasformazioni tipiche con caratteristiche di reversibilità facendo riferimento ad una massa di gas che evolve all'interno di un sistema cilindro pistone, potendo effettuare espansioni o compressioni a seconda del movimento del

pistone. Possiamo scrivere, con riferimento alla generica trasformazione 1-2:

$$L_{12} = \int_1^2 p \cdot dV$$

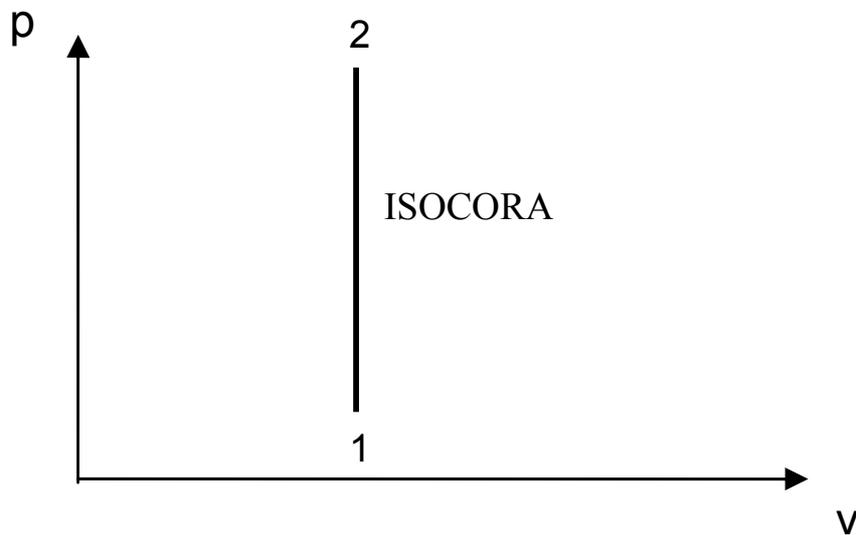
$$l_{12} = \int_1^2 p \cdot dv$$

In generale non è nota la relazione $p = p(V)$ che permette di risolvere l'integrale in questione e di calcolare, così, il lavoro scambiato, se non in alcuni casi notevoli, quali i seguenti:

Processo ISOCORO

Il caso più semplice è quello di un processo a volume costante, caratterizzato da $dv = 0$. Su un diagramma p-v tale trasformazione è rappresentata da un segmento perpendicolare all'asse delle ascisse, come illustrato in Figura 2.4

Figura 2.4



In tale processo, detto "isocoro", si ha:

$$dV = 0 \Rightarrow dL = p \cdot dV = 0$$

$$L_{12} = \int_1^2 p \cdot dV = 0$$

Dall'espressione del I Principio, possiamo scrivere:

$$dQ = dU + dL$$

$$dL = 0 \Rightarrow dQ = dU \Rightarrow Q_{1,2} = U_2 - U_1$$

In termini specifici:

$$q_{1,2} = u_2 - u_1$$

Dunque, in una trasformazione isocora, il lavoro scambiato è nullo e il calore scambiato equivale sempre alla differenza dei valori assunti dall'energia interna del sistema. Questo significa che, ogniqualevolta un sistema compie una trasformazione a volume costante, il calore che gli viene somministrato o sottratto si trasforma tutto in variazione di energia interna e tale variazione si traduce in una modificazione corrispondente di temperatura se il calore è sensibile, mentre produce un cambiamento di stato se è latente.

Processo ISOBARO:

Il processo isobaro è caratterizzato da un valore costante della pressione, per cui si ha:

$$p = \text{cost.} \Rightarrow L_{12} = \int_1^2 p \cdot dV = p \cdot \int_1^2 dV = p(V_2 - V_1)$$

Dall'espressione del I Principio si ha:

$$dQ = dU + dL$$

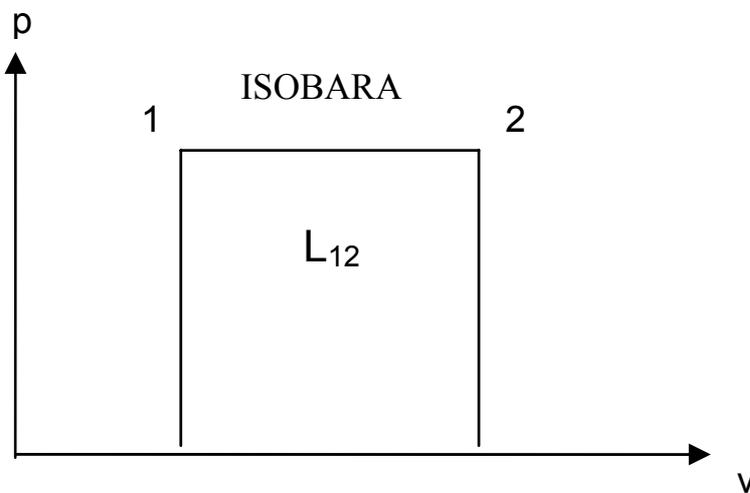
$$L_{1,2} = p \cdot (V_2 - V_1) \Rightarrow Q_{1,2} = U_2 - U_1 + p \cdot (V_2 - V_1)$$

In termini specifici:

$$l_{12} = \int_1^2 p \cdot dv = p \cdot (v_2 - v_1)$$

Sul diagramma p-v è rappresentato da un segmento orizzontale perpendicolare all'asse delle ordinate, come illustrato in Figura 2.5

Figura 2.5



Si introduce una nuova grandezza di stato, detta ENTALPIA, che si indica con il simbolo H ed è definita nel modo seguente:

$$H = U - pV$$

L'analisi dimensionale della relazione scritta ci dice che l'entalpia è una forma di energia. Infatti è somma di due termini che hanno entrambi le dimensioni di una energia: U rappresenta l'energia interna ed il prodotto pV è ugualmente una grandezza energetica. Infatti:

$$[p] \cdot [V] = Pa \cdot m^3 = \frac{N}{m^2} \cdot m^3 = N \cdot m = J$$

Dunque l'entalpia H si misura in J ed è possibile naturalmente introdurre la corrispondente grandezza specifica, detta appunto entalpia specifica, data dall'entalpia per unità di massa del

sistema:

$$h = \frac{H}{M} = u + pv$$

che si misura in J/kg.

Sostituendo all'espressione del calore scambiato in una trasformazione isobara si ottiene:

$$Q_{1,2} = U_2 - U_1 + p \cdot (V_2 - V_1) = H_2 - H_1 \quad \text{e} \quad q_{1,2} = u_2 - u_1 + p \cdot (v_2 - v_1) = h_2 - h_1$$

Dunque, in una trasformazione isobara, il calore scambiato equivale sempre alla variazione di entalpia del sistema. In altre parole il calore fornito a un fluido lungo una trasformazione isobara va in parte ad aumentarne il contenuto di energia interna, quindi di temperatura se di tipo sensibile, ed in parte si traduce in lavoro meccanico di espansione.

Entrambi questi effetti sono contenuti in un'unica grandezza, l'entalpia, che, di conseguenza, caratterizza il sistema dal punto di vista del suo contenuto sia di energia termica, sia meccanica. Un sistema a elevato contenuto entalpico sarà dunque un sistema che, potenzialmente, ha la capacità sia di fornire calore che di produrre energia meccanica.

Gas ideali

Abbiamo già anticipato, a proposito della descrizione degli strumenti di misura della temperatura, che il termometro a gas a volume costante si mostra ripetitivo nelle misure, indipendentemente dal tipo di gas scelto, tanto più quanto più bassa è la pressione del gas nel bulbo termometrico, poiché in questo caso il comportamento del gas si avvicina a un comportamento "ideale".

I gas ideali o perfetti costituiscono un modello fisico di riferimento, dunque non esistono in natura, ma consentono di descrivere il comportamento dei gas soggetti a scambi energetici, quindi a trasformazioni termodinamiche, con leggi semplici e di immediata applicazione. Le considerazioni deducibili da tali leggi sono applicabili ai gas reali di solito con buona approssimazione, crescente al crescere dello stato di rarefazione del gas, cioè sono tanto più applicabili quanto più bassi sono i valori della pressione del gas.

Lo stato fisico che corrisponde a un regime di pressione molto bassa è caratterizzato da forze e legami tra le particelle microscopiche costituenti il gas di entità molto piccola che le rende quasi indipendenti l'una dall'altra. In queste condizioni possiamo certamente approssimare il comportamento del gas reale a quello che avrebbe se fosse a comportamento ideale, con un margine

di errore di volta in volta quantificabile. Ad esempio l'aria che respiriamo è considerata una miscela di gas a comportamento quasi ideale con un margine di errore inferiore al 2%.

Definiamo due leggi di stato per i gas ideali:

I LEGGE DI STATO

La prima legge di stato dei gas ideali mette in relazione le grandezze di stato fondamentali, pressione p , volume V e temperatura T , che sono legate dalla seguente equazione:

$$p \cdot V = n \cdot \bar{R} \cdot T$$

in cui:

p : pressione del gas (Pa);

V : volume del gas (m^3); T

: temperatura del gas (K);

n : numero di moli del gas;

R : costante universale dei gas ideali = 8314 J/kmole K

Il numero di moli di un gas indica il numero di grammomolecole o di kilogrammomolecole che rappresentano, rispettivamente una quantità in grammi o in kilogrammi pari al peso molecolare del gas in questione. Ad esempio, una molecola di vapore acqueo H_2O è caratterizzata da un peso molecolare, somma dei pesi atomici delle singole specie, pari a 18 (1+1+16), quindi una grammomolecola di H_2O è costituita da una massa pari a 18 g ed una kilogrammomolecola da una massa pari a 18 kg di vapore acqueo. In altre parole una mole ed una kilomole rappresentano una massa di gas, rispettivamente pari a 18 g e 18 kg. All'interno di una mole è contenuto un numero fisso di atomi, espresso dal numero di Avogadro, pari a $6,022 \cdot 10^{23}$, indipendentemente dal tipo di gas considerato.

Scritta in questa forma, la I legge di stato ha validità universale, può cioè essere applicata qualunque sia il gas che compie la trasformazione, poiché in essa compare la costante universale dei gas che è indipendente dalle caratteristiche del gas in questione.

Se indichiamo con M la massa di gas che occupa il volume V , con v il suo volume specifico e con

\bar{M} la sua massa molecolare, possiamo dedurre una seconda espressione della I legge di stato di validità particolare, cioè applicabile solo in riferimento al gas considerato.

Infatti:

$$n = \frac{M}{\bar{M}} \Rightarrow p \cdot V = \frac{M}{\bar{M}} \cdot \bar{R} \cdot T$$

Introducendo una nuova costante, detta costante particolare perché riferita allo specifico gas in oggetto, pari a:

$$R = \frac{\bar{R}}{\bar{M}}$$

si ottiene:

$$p \cdot V = M \cdot R \cdot T \Rightarrow p \cdot v = R \cdot T$$

che può essere applicata solo una volta definito il tipo di gas che compie la trasformazione, poiché in essa compare la costante particolare R che dipende dalla massa molecolare del gas scelto.

II LEGGE DI STATO

La II legge di stato riguarda le grandezze di stato di carattere energetico, quali l'energia interna e l'entalpia, Essa afferma che l'energia interna di un gas ideale dipende solo dalla temperatura.

$$U = U(T)$$

Questa legge ha importanti conseguenze sui fenomeni di scambio termico dei gas ideali; infatti afferma implicitamente che, ogni volta che viene fatta variare l'energia interna di un gas ideale, a tale variazione corrisponde sempre una analoga e corrispondente variazione di temperatura. In particolare, se l'aumento di energia interna è determinato da una fornitura di calore a volume costante, il calore scambiato, che in questo caso si traduce tutto in aumento di energia interna (lavoro nullo), è certamente tutto sensibile, poiché determina in ultima analisi una variazione di temperatura. In altre parole possiamo ancora dire che un gas ideale non potrà mai scambiare con una sorgente calore latente, non potendo in ogni caso cambiare di stato.

Ricordando la prima equazione di stato dei gas ideali e la definizione della grandezza entalpia,

possiamo scrivere:

$$H = U + p \cdot V = U(T) + n \cdot \bar{R} \cdot T$$

In altre parole, l'entalpia, essendo somma di due grandezze che dipendono entrambe solo dalla temperatura è essa stessa funzione solo di questa grandezza. Questo vuol dire che, ad esempio in una trasformazione isobara in cui venga fornita una certa quantità di calore, poiché questa si traduce tutta in aumento di entalpia e lo stato entalpico è funzione solo della temperatura, a tale aumento corrisponde un analogo e corrispondente aumento di temperatura. A questo punto possiamo studiare alcuni tipi di processi particolari all'interno dei quali possiamo fare delle considerazioni che però valgono solo per i gas ideali.

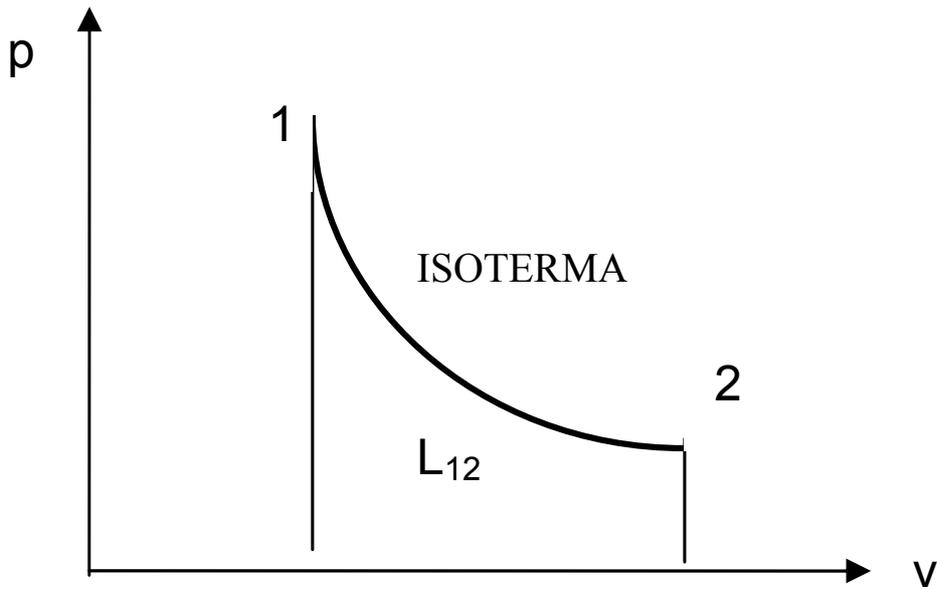
Processo ISOTERMO DI UN GAS IDEALE

Una trasformazione isoterma è caratterizzata da un valore costante della temperatura del sistema durante l'intero processo.

$$T = \text{cost.} \Rightarrow p \cdot v = \text{cost.}$$

Sul piano p-v la trasformazione isoterma di un gas ideale è dunque rappresentata da un'iperbole equilatera, come illustrato nella Figura 2.6.

Figura 2.6



Il lavoro specifico di espansione/compressione di un gas ideale in una trasformazione isoterma si può calcolare nel modo seguente, facendo ricorso alla I legge di stato dei gas ideali:

$$pv = RT \Rightarrow p = \frac{RT}{v}$$

$$l_{12} = \int_1^2 p \cdot dv = \int_1^2 \frac{RT}{v} \cdot dv = RT \cdot \ln \frac{v_2}{v_1}$$

In una trasformazione isoterma del resto si ha:

$$T = \text{cost.} \Rightarrow p_1 v_1 = p_2 v_2 \Rightarrow \frac{p_1}{p_2} = \frac{v_2}{v_1}$$

In definitiva:

$$l_{12} = RT \cdot \ln \frac{v_2}{v_1} = RT \cdot \ln \frac{p_1}{p_2}$$

Se si vuole calcolare il corrispondente lavoro [J] scambiato lungo l'isoterma 1-2 basta moltiplicare l'espressione trovata per la massa del gas che evolve:

$$L_{12} = M \cdot l_{12} = M \cdot RT \cdot \ln \frac{v_2}{v_1} = M \cdot RT \cdot \ln \frac{p_1}{p_2}$$

Dall'espressione del I principio, poiché in un gas ideale l'energia interna dipende solo dalla temperatura, a variazione nulla di temperatura (trasformazione isoterma) corrisponde variazione nulla di energia interna, per cui:

$$Q_{12} = L_{12} \quad \text{e} \quad q_{12} = l_{12}$$

cioè la quantità di calore scambiata equivale esattamente al lavoro scambiato. Ciò significa che: se ad esempio il gas ideale riceve calore lungo una trasformazione isoterma esso non subirà nessuna variazione di energia interna (l'energia non viene accumulata) ma sfrutterà tutta l'energia acquisita convertendola il lavoro meccanico di espansione. Infatti ad un calore positivo (entrante) corrisponde un lavoro positivo (uscente) di uguale valore.

Processo POLITROPICO

La trasformazione politropica è di carattere generale ed è descritta dalla relazione $p v^n = \text{cost}$. Al variare di n la trasformazione diventa una di quelle notevoli già considerate:

- $n = 0$ $p v^0 = C$ $p = C$, quindi ISOBARA:
- $n = \infty$ $p v^\infty = C$ $p^{1/\infty} v = \text{costante}$, $v = \text{costante}$ ISOCORA
- $n = 1$ $p v = \text{costante}$, quindi ISOTERMA del GAS IDEALE

Il lavoro specifico scambiato in una politropica è:

$$l_{12} = \int_1^2 p \cdot dv$$

in cui:

$$l_{12} = \int_1^2 p \cdot dv$$

Sostituendo si ottiene:

$$l_{12} = \int_1^2 p \cdot dv = \int_1^2 \frac{p_1 v_1^n}{v^n} \cdot dv = \text{cost.} \cdot \int_1^2 \frac{dv}{v^n} = \text{cost.} \cdot \frac{v_2^{1-n} - v_1^{1-n}}{1-n}$$

La costante può valere sia $p_1 v_1^n$ che $p_2 v_2^n$ per cui si può assumere prima l'uno e poi l'altro valore nell'effettuare la moltiplicazione, ottenendo:

$$l_{12} = \frac{p_2 v_2 - p_1 v_1}{1-n} = \frac{p_1 v_1}{1-n} \cdot \left(\frac{p_2 v_2}{p_1 v_1} - 1 \right)$$

Processo ADIABATICO DI UN GAS IDEALE

Una particolare trasformazione politropica è quella che avviene senza alcuno scambio di calore tra il sistema e l'ambiente esterno. Quando riferita ad un gas ideale, essa è descritta da una relazione analoga a quella della politropica in cui però l'esponente assume il valore K pari al rapporto tra i calori specifici a pressione ed a volume costante.

$$pv^K = \text{costante}$$

$$\text{con } K = \frac{c_p}{c_v}$$

Per analogia con il processo politropico possiamo scrivere le seguenti espressioni del lavoro:

$$l_{12} = \frac{p_2 v_2 - p_1 v_1}{1-K}$$

Definizione di c_p e c_v

In un sistema è possibile definire più valori del calore specifico in funzione del tipo di trasformazione seguita. Ricordando la definizione di calore specifico:

$$c = \frac{dq}{dT}$$

è evidente che il suo valore dipende dalle modalità con cui viene scambiato il calore lungo la trasformazione considerata. Ad esempio, se il sistema segue un processo isoterma, con $dT=0$, sarà caratterizzato da un calore specifico infinito, che in termini fisici sta ad indicare la necessità di fornire ad esso una quantità di calore infinita per modificare la sua temperatura di 1 K.

In altre parole, lungo una trasformazione isoterma, qualunque sia la quantità di calore fornita al sistema, la sua temperatura resta invariata. Altri processi presentano valori finiti del calore specifico ma ciascuno diverso dagli altri, in funzione del tipo di trasformazione seguita.

Se, in particolare, consideriamo un processo isocoro, possiamo definire in riferimento ad esso il valore del calore specifico a volume costante nel modo seguente:

$$c_v = \left(\frac{dq}{dT} \right)_v$$

Se il processo è reversibile, il calore scambiato coincide con la variazione di energia interna del sistema:

$$c_v = \frac{du}{dT}$$

Tale relazione, ricavata in un processo isocoro, per un gas ideale assume validità generale indipendentemente dal tipo di trasformazione seguita. In altre parole, se il sistema è costituito da un gas ideale, possiamo sempre scrivere:

$$du = c_v \cdot dT$$

Se invece consideriamo un processo isobaro, possiamo definire, analogamente a prima, il valore del calore specifico a pressione costante:

$$c_p = \left(\frac{dq}{dT} \right)_p$$

In particolare, se il processo è reversibile, il calore scambiato coincide con la variazione di entalpia del sistema:

$$c_p = \frac{dh}{dT}$$

Tale relazione, ricavata per un gas ideale in un processo isobaro, assume validità generale indipendentemente dal tipo di trasformazione seguita. In altre parole, se il sistema è costituito da un gas ideale, possiamo sempre scrivere:

$$dh = c_p \cdot dT$$

Per i gas ideali è possibile ricavare una relazione tra il c_p ed il c_v , ricorrendo alla definizione dell'entalpia:

$$h = u + pv \Rightarrow dh = du + d(pv) \Rightarrow c_p \cdot dT = c_v \cdot dT + R \cdot dT \Rightarrow c_p = c_v + R$$

Per cui l'esponente K dell'adiabatica di un gas ideale, dato dal rapporto tra il calore specifico a pressione costante e di quello a volume costante, è sempre maggiore di 1. Pertanto in un diagramma p - v l'adiabatica di un gas ideale è rappresentata da una curva con una inclinazione più accentuata rispetto all'isoterma, come illustrato in Figura 2.7.

La relazione $c_p = c_v + R$ è nota come *relazione di Mayer*.

Figura 2.7

