

Entalpia

Si definisce "entalpia" la grandezza H

$$H = U + pV \quad (1)$$

L'entalpia è una funzione di stato ed è una grandezza estensiva.

Differenziando la (1) si ha

$$dH = dU + pdV + Vdp \quad \rightarrow \quad dU + pdV = dH - Vdp$$

In una generica trasformazione infinitesima quasi statica, il primo principio della termodinamica può essere espresso

$$\delta Q = dU + \delta L = dU + p dV \quad (2)$$

e quindi anche

$$\delta Q = dH - V dp \quad (3)$$

Confrontando le due equazioni si vede che, a parte un segno, l'una si ottiene dall'altra scambiando energia interna con entalpia e pressione con volume

A conferma di tale analogia si considerino:

trasformazione isocora quasi statica finita $\rightarrow Q = \Delta U$

trasformazione isobara quasi statica finita $\rightarrow Q = \Delta H$

Infine differenziando al primo ordine energia interna e entalpia rispetto a due delle tre variabili di stato opportunamente scelte:

$$dU = (\partial U / \partial T)_V dT + (\partial U / \partial V)_T dV$$

$$dH = (\partial H / \partial T)_p dT + (\partial H / \partial p)_T dp$$

$$\begin{aligned} \text{e sostituendo in (2) e (3) si ha} \quad \delta Q &= (\partial U / \partial T)_V dT + [(\partial U / \partial V)_T + p]dV \\ \delta Q &= (\partial H / \partial T)_p dT + [(\partial H / \partial p)_T - V]dp \end{aligned}$$

Applicando la prima ad una trasf. isocora ($dV=0$) e la seconda ad una isobara ($dp=0$) si ottiene

$$C_V = (\delta Q / dT)_V = (\partial U / \partial T)_V$$

$$C_p = (\delta Q / dT)_p = (\partial H / \partial T)_p$$

Definizione termodinamica di gas perfetto

Finora: gas perfetto = gas reale estremamente rarefatto
Cerchiamo ora una definizione più rigorosa.

Consideriamo l'espansione libera adiabatica di un gas perfetto:

$$\text{stato 1} \rightarrow T, p_1, V_1$$

$$\text{stato 2} \rightarrow T, p_2, V_2$$

I due stati (iniziale e finale) sono caratterizzati dalla stessa energia interna in quanto nella trasformazione

$$\begin{aligned} \delta Q &= 0 && \text{(adiabatica)} \\ \delta L &= 0 && \text{(espansione libera)} \end{aligned}$$

e quindi

$$dU = 0 \quad \text{energia interna costante (e temperatura costante)}$$

Quindi l'energia interna di un gas perfetto dipende soltanto dalla temperatura ovvero

$$U = U(T)$$

Si ottiene pertanto la seguente definizione termodinamica di gas perfetto:

“Si chiama gas perfetto un fluido ideale per il quale valgono esattamente le seguenti relazioni

$$\left\{ \begin{array}{l} pV = nR\Theta \\ (\partial U/\partial V)_\Theta = 0 \end{array} \right.$$

Ricordando la definizione di entalpia ($=U+PV$) e notando che, per i gas perfetti sia l'energia interna U sia il prodotto pV dipendono esclusivamente dalla temperatura, è chiaro che anche l'entalpia è funzione della sola temperatura, cioè

$$H = H(T)$$

Proprietà dei gas perfetti

Energia interna

Il differenziale dell'energia interna può essere scritto

$$dU = (\partial U/\partial T)_V dT + (\partial U/\partial V)_T dV = C_V dT + (\partial U/\partial V)_T dV = C_V dT$$

Integrando si ha $U(T) = \int_{T_0}^T C_V dT$

dove T_0 è la temperatura in uno stato di riferimento O scelto ad arbitrio. C_V dipende poco dalla temperatura nei gas reali ed è costante per i gas perfetti. Varrà quindi

$$U(T) = C_V (T - T_0)$$

Entalpia

Il differenziale dell'entalpia può essere scritto

$$dH = (\partial H/\partial T)_p dT + (\partial H/\partial p)_T dp = C_p dT + (\partial H/\partial p)_T dp = C_p dT$$

Integrando di ha $H(T) = \int_{T_0}^T C_p dT$

dove T_0 è la temperatura in uno stato di riferimento O scelto ad arbitrio. Anche C_p dipende poco dalla temperatura nei gas reali ed è costante per i gas perfetti. Varrà quindi

$$H(T) = C_p (T - T_0)$$

Dalla definizione di entalpia si ha inoltre

$$H = U + pV = U + nRT \rightarrow dH = dU + nRdT \rightarrow C_p dT = C_V dT + nRdT$$

e quindi $C_p - C_V = nR \rightarrow c'_p - c'_v = R$

Dividendo per c'_v si ha infine $\gamma = c'_p / c'_v = 1 + R / c'_v > 1$

Trasformazioni adiabatiche quasi statiche dei gas perfetti

Dal primo principio $\delta Q - \delta L = dU$

adiabaticità $\rightarrow \delta Q = 0$ quasi staticità $\rightarrow \delta L = p dV$

Quindi $- p dV = C_v dT \rightarrow - (nRT/V) dV = C_v dT$

Integrando e supponendo $C_v = n c'_v = nR / (\gamma - 1)$ costante si ottiene

$$T V^{(\gamma-1)} = T_0 V_0^{(\gamma-1)} \quad (1)$$

ed anche (tenendo conto della legge gas perfetti)

$$pV^\gamma = p_0 V_0^\gamma \quad (2) \quad p^{(1-\gamma)} T^\gamma = p_0^{(1-\gamma)} T_0^\gamma \quad (3)$$

Le (1), (2) e (3) sono chiamate “formule di Poisson” della termodinamica

In particolare la (2) nel diagramma di Clapeyron ha andamento più ripido di una trasformazione isoterma (pendenza $-\gamma$ per adiabatica, -1 per isoterma, ma $\gamma > 1$)

Trasformazioni politropiche

Una trasformazione quasi statica di un gas perfetto si chiama “politropica” se, durante la trasformazione, i parametri di stato soddisfano la seguente relazione

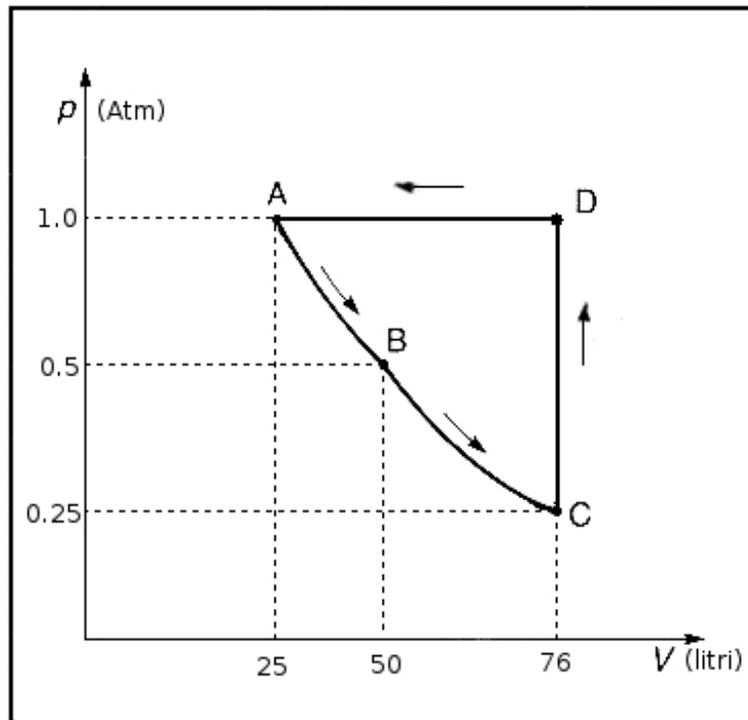
$$pV^x = p_0 V_0^x$$

dove l'esponente x è un numero puro costante detto indice della politropica e 0 è uno stato scelto ad arbitrio

$x = 0$	\rightarrow isobara	$x = 1$	\rightarrow isoterma
$x = \gamma$	\rightarrow adiabatica	$x \rightarrow \infty$	\rightarrow isocora

Successione di trasformazioni politropiche per un gas perfetto

Facendo riferimento al diagramma di Clapeyron riportato in figura, nel quale è riportata una successione di trasformazioni politropiche per un sistema termodinamico costituito da una mole gas perfetto, si cerchi di determinare:



- 1) la tipologia di ciascuna trasformazione
- 2) la temperatura iniziale e finale del gas perfetto per ciascuna trasformazione
- 3) la variazione di energia interna, il lavoro fatto da o sul sistema e la quantità di calore assorbita o ceduta dal sistema in ciascuna trasformazione

Risposte ($R = 8.31 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$):

- 1) AB: isoterma, BC: adiabatica ($\gamma=1.65$), CD: isocora, DA: isobara
- 2) $T_A=304 \text{ K}$, $T_B = 304 \text{ K}$, $T_C = 232 \text{ K}$, $T_D = 926 \text{ K}$
- 3) AB: $\Delta U = 0$, $L = Q$; BC: $Q=0$, $\Delta U = -L$; CD: $L = 0$, $\Delta U = Q$; DA: $\Delta U = Q - L$