

# Calori specifici e trasformazioni adiabatiche per un gas perfetto

fuso@df.unipi.it; <http://www.df.unipi.it/~fuso/dida>

March 31, 2005

Lo scopo di questi appunti è di derivare la legge per le trasformazioni *adiabatiche reversibili* per un gas perfetto. Cominciamo con il considerare i *calori specifici* molari (cioè riferiti ad una mole) per un gas perfetto; per definizione, essi rappresentano la quantità di calore che deve essere scambiata da una mole di gas affinché la sua temperatura subisca una variazione unitaria, cioè aumenti, o diminuisca, di un grado Kelvin.<sup>1</sup> Richiamiamo la formulazione del *primo principio* della termodinamica:  $Q = \mathcal{L} + \Delta U$ , dove  $Q$  è il calore scambiato dal gas (positivo se il gas acquista energia, negativo altrimenti),  $\mathcal{L}$  è il lavoro meccanico fatto dal gas (per intendersi, positivo in un'espansione, negativo altrimenti) e  $\Delta U$  è la variazione di *energia interna* del gas.

Da considerazioni "microscopiche" (la cinetica di un gas contenuto in una scatola e modellato come un insieme di sferette rigide che urtano elasticamente con le pareti della scatola) sappiamo che  $\Delta U \propto \Delta T$ . In particolare, per una mole di gas perfetto (cioè per un *numero di Avogadro*  $N_{AV} \sim 6.02 \times 10^{23}$  di particelle costituenti, atomi o molecole che siano) si ha  $\Delta U = m N_{AV} \frac{k_B T}{2}$ , dove  $k_B \sim 1.38 \times 10^{-23}$  J/K è una costante universale, nota come costante di Boltzmann, e  $m$  rappresenta il *numero di gradi di libertà* del gas considerato. Notate che il prodotto delle costanti  $N_{AV}$  e  $k_B$ , che è anch'esso, ovviamente, una costante, si denomina generalmente *costante dei gas perfetti*, e vale  $R \sim 8.31$  J/(K mole); si può quindi scrivere per una mole di gas perfetto  $\Delta U = m(R/2)\Delta T$ . Se le moli fossero in numero pari ad  $n$ , si avrebbe ovviamente  $\Delta U = nm(R/2)\Delta T$ , dato che l'energia è una grandezza additiva. Il numero dei gradi di libertà tiene conto della dinamica delle particelle che costituiscono il gas; in particolare si ha  $m = 3$  per un gas monoatomico (che ha i soli gradi di libertà traslazionali, pensate ad una sferetta che si muove in uno spazio tridimensionale), per cui in questo caso è  $\Delta U = (3/2)R\Delta T$ . Per un gas perfetto fatto di molecole biatomiche, che possiamo modellare come un sistema costituito da due masse (gli atomi) legate da una molla, si ha invece  $m = 2 \times 3 - 1 = 5$ , per cui  $\Delta U = (5/2)R\Delta T$ . In ogni caso, la variazione di energia interna dipende linearmente dalla variazione di temperatura considerata. Questa circostanza dà anche la possibilità di definire l'*energia interna* per una mole di gas perfetto:  $U = m(R/2)T$ . Questa grandezza ha il ruolo di una *funzione di stato*, dato che essa è perfettamente definita una volta che sia nota la *variabile di stato* temperatura del sistema (e, ovviamente, si conoscano le caratteristiche del sistema, cioè il tipo di particelle che lo compongono).

Se si considera il primo principio della termodinamica e si tiene presente quanto scritto a proposito di  $\Delta U$ , è chiaro che la definizione di calore specifico molare per un gas perfetto dipende dalla particolare trasformazione che questo subisce. Infatti la quantità di calore  $Q$  che la mole di gas scambia per modificare la sua temperatura deve tenere in conto la possibilità che il gas stesso faccia o subisca del lavoro meccanico  $\mathcal{L}$ . Nella pratica si esaminano due situazioni distinte, corrispondenti rispettivamente ad una trasformazione a volume costante, isocora, e una a pressione costante, isobara. Nel primo caso si ha, ricordando la definizione di lavoro meccanico,  $\mathcal{L} = 0$ , per cui  $Q = \Delta U = m(R/2)\Delta T$ . Detto  $c_V$  il calore specifico molare *a volume costante*, si ha allora  $c_V = Q/\Delta T = m(R/2)$ , cioè, ad esempio,  $c_V = (3/2)R$  per un gas monoatomico,  $c_V = (5/2)R$  per un gas biatomico, e così via.

In una trasformazione a pressione costante, invece, il lavoro non è nullo, ma vale  $\mathcal{L} = P\Delta V$ , dove  $P$  è la pressione a cui si trova il gas, costante nella trasformazione, e  $\Delta V$  indica la variazione del volume occupato dal gas stesso. Il gas che stiamo considerando, essendo perfetto, segue la *legge dei gas perfetti*, che recita  $PV = nRT$ ; quindi in una trasformazione a pressione costante si ha  $\Delta V = (nR/P)\Delta T$ . Allora per questa trasformazione vale, considerando una sola mole di gas perfetto ( $n = 1$ ):  $Q = \mathcal{L} + \Delta U = (R/P)P\Delta T + m(R/2)\Delta T = (R + m(R/2))\Delta T$ . Per definizione, il calore specifico molare *a pressione costante* è  $c_P = Q/\Delta T = R + m(R/2) =$

<sup>1</sup>Notate, al solito, che trattando di variazioni di temperatura, non è strettamente necessario riferirsi alla scala assoluta in gradi Kelvin, dato che le variazioni hanno lo stesso valore anche se si considerano altre scale, ad esempio la centigrada. Tuttavia conviene utilizzare la scala assoluta delle temperature, come faremo in queste pagine.

$R + c_V$ , avendo ricordato la definizione di  $c_V$  data sopra. Quindi in un gas perfetto, a prescindere dal numero di gradi di libertà, si ha sempre  $c_P - c_V = R$ . Come esempio, in gas monoatomico si ha  $c_P = (5/2)R$ , in un biatomico  $c_P = (7/2)R$ , e così via.

Prima di procedere, conviene anche definire una grandezza che ci sarà utile tra breve, e che è costruita dividendo il calore specifico a pressione costante per il calore specifico a volume costante. A questa grandezza, chiaramente adimensionale, si dà il nome di  $\gamma$ , ed è  $\gamma = c_P/c_V = (c_V + R)/c_V = 1 + 2/m$ . Ad esempio, per un gas perfetto monoatomico si ha  $\gamma = 5/3$ , per un biatomico  $\gamma = 7/5$ , e così via <sup>2</sup>.

Passiamo ora a derivare la legge per le trasformazioni adiabatiche. Per definizione, un'adiabatica è una trasformazione in cui il sistema *non scambia calore* con il mondo esterno, cioè si ha  $Q = 0$ , ovvero, dal primo principio,  $\mathcal{L} = -\Delta U$ . Consideriamo una trasformazione (adiabatica) in cui gli stati di partenza e di arrivo sono estremamente vicini, cioè, in termini matematici, differiscono *infinitesimamente* tra loro. In altre parole, dette  $P, V, T$  le variabili di stato pressione, volume e temperatura che caratterizzano lo stato iniziale, lo stato finale sarà caratterizzato da  $P + dP, V + dV, T + dT$ . La variazione di energia interna corrispondente a questa trasformazione infinitesima sarà anch'essa infinitesima, e varrà  $dU = nc_V dT$  (stiamo considerando ora un numero  $n$  non necessariamente unitario di moli di gas perfetto). Per definizione di lavoro meccanico compiuto (o subito) da un gas, avremo che il lavoro corrispondente alla trasformazione infinitesima varrà  $PdV$ ; per un'adiabatica sarà allora:  $PdV = -nc_V dT$ .<sup>3</sup> Possiamo riscrivere l'equazione appena determinata nella forma:

$$dT = -\frac{1}{nc_V} PdV . \quad (1)$$

Scriviamo ora la legge dei gas perfetti nella forma:

$$T = \frac{1}{nR} PV , \quad (2)$$

e supponiamo di fare una variazione infinitesima dello stato del gas, così come abbiamo stabilito sopra. Al primo membro avremo semplicemente la variazione infinitesima della temperatura, cioè  $dT$ . Al secondo membro, a parte la costante moltiplicativa  $1/(nR)$ , che rimane inalterata a moltiplicare, dovremo considerare la possibilità che sia pressione che volume possano variare. In buona sostanza, dovremo considerare la variazione infinitesima del *prodotto*  $PV$ . In analogia con quanto avete studiato per le regole di derivata di un prodotto di funzioni, avremo  $d(PV) = PdV + VdP$ . Dato che l'Eq.2 deve valere sempre, si otterrà:

$$dT = \frac{1}{nR} (PdV + VdP) . \quad (3)$$

Combinando le Eqq.1 e 3 troviamo:

$$-\frac{1}{nc_V} PdV = \frac{1}{nR} (PdV + VdP) , \quad (4)$$

cioè, moltiplicando per  $nR$  il primo e il secondo membro e riarrangiando:

$$VdP = -(1 + \frac{R}{c_V}) PdV . \quad (5)$$

Ora è facile rendersi conto, sfruttando le relazioni derivate prima, che il termine fra parentesi è uguale a  $\gamma$ . Riarrangiando ulteriormente in modo da portare tutti i termini che "contengono"  $V$  da un membro e quelli che "contengono"  $P$  all'altro, si ha:

$$\frac{1}{P} dP = -\gamma \frac{1}{V} dV . \quad (6)$$

L'Eq.6 è un'equazione differenziale del primo ordine a variabili separate. Praticamente essa si risolve integrando i due membri <sup>4</sup>. Notate che l'operazione di risolvere, ovvero integrare l'equazione, significa, fisicamente, che

<sup>2</sup>È interessante notare che i valori di  $\gamma$  per un *gas reale* sono in genere piuttosto vicini a quelli di un gas perfetto, a patto che vengano debitamente considerati i gradi di libertà del sistema atomico o molecolare.

<sup>3</sup>Notate che abbiamo accuratamente evitato di indicare il lavoro come  $d\mathcal{L}$ , cosa non corretta dal punto di vista matematico. Infatti il lavoro non è una funzione di stato, dato che esso dipende non solo dalle variabili di stato che identificano gli stati iniziali e finali, ma anche dal tipo particolare di trasformazione seguita. Pertanto in termini matematici si dice che il lavoro infinitesimo non è un *differenziale esatto*.

<sup>4</sup>Ricordate che la primitiva della funzione  $\frac{1}{x}$  integrata in  $dx$  è  $\ln(x)$ , cioè il logaritmo naturale di  $x$ .

stiamo considerando una trasformazione di tipo non più infinitesimo. In altre parole, quella che ci accingiamo a scrivere è la legge che regola le trasformazioni adiabatiche tra due stati “qualsiasi”, cioè non necessariamente vicini fra loro. Stiamo quindi per dare la risposta al nostro problema iniziale, che era, appunto, scrivere l’equazione che lega fra loro le variabili termodinamiche in un’adiabatica per un gas perfetto. Per intenderci, identificheremo ora lo stato iniziale con le variabili  $P_0, V_0, T_0$ , e lo stato finale con le variabili  $P, V, T$ .

Dunque, integrando membro a membro l’Eq.6 con gli estremi di integrazione tra gli stati iniziale e finale appena stabiliti otteniamo  $\ln(V^{-\gamma}) - \ln(V_0^{-\gamma}) = \ln(P) - \ln(P_0)$ , che, ricordando le proprietà dell’operatore logaritmo, possiamo scrivere:

$$\ln\left(\frac{V^{-\gamma}}{V_0^{-\gamma}}\right) = \ln\left(\frac{P}{P_0}\right); \quad (7)$$

“esponenziando” il primo e il secondo membro si ha, infine:

$$PV^\gamma = P_0V_0^\gamma, \quad (8)$$

cioè *il prodotto  $PV^\gamma$  è costante* nella trasformazione. Nel piano  $PV$  il grafico corrispondente assomiglia all’iperbole delle trasformazioni isoterme, ma è leggermente “più pendente” (provate a disegnarla!).

Dato che in queste trasformazioni tutte le tre variabili di stato possono cambiare, ha senso scrivere la legge della trasformazione che lega temperatura e volume, oppure pressione e temperatura. Sfruttando la legge dei gas perfetti, si ottiene facilmente:  $TV^{\gamma-1} = \text{costante}$ ,  $T^\gamma P^{1-\gamma} = \text{costante}$  (naturalmente queste costanti saranno tutte diverse tra loro, se non altro per le dimensioni).

Un’ultima osservazione: abbiamo sfruttato il primo principio della termodinamica, che rappresenta un bilancio di energia valido quando non ci siano cause dissipative (ad esempio, un attrito che si oppone all’espansione o contrazione del gas). Questo è ragionevole, visto che abbiamo dichiarato che la nostra trasformazione era *reversibile*. Infatti un valido criterio per la reversibilità è proprio che non ci siano forze dissipative, e che le trasformazioni avvengano tra stati di equilibrio successivi.