

Entalpia e Gas Perfetti

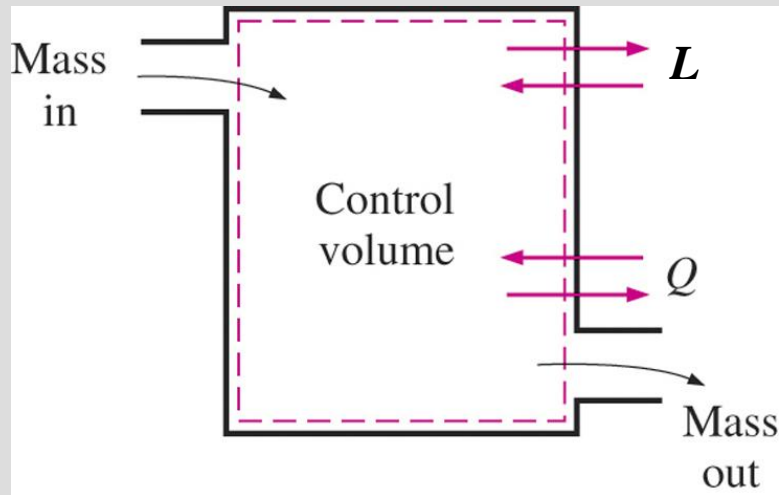
Lezione 15/10/2019

Contenuti della lezione

- Ripasso della lezione precedente (Primo Principio della Termodinamica)
- Trasformazioni termodinamiche notevoli
- Definizione di Entalpia
- Equazione di stato dei gas perfetti
- Calori specifici a volume costante e a pressione costante e relazione di Mayer

Meccanismi di trasferimento dell'energia

- Trasferimento di calore
- Lavoro
- Flusso di massa (la massa trasporta energia con sè)

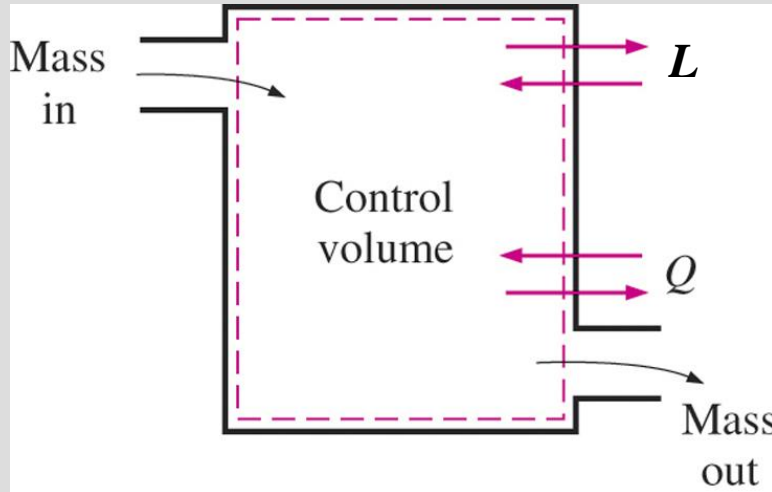


Il bilancio di energia si scrive in generale:

Energia totale entrante – Energia totale uscente = Variazione dell'energia totale

La variazione di energia totale di un sistema (aumento o diminuzione) durante un processo è uguale alla differenza tra l'energia totale entrante e l'energia totale uscente durante il processo

Meccanismi di trasferimento dell'energia



$$E_1$$
$$\downarrow$$
$$E_2$$

Per un sistema chiuso non ci sono flussi di massa, ma solo calore e lavoro

$$\Delta E = E_2 - E_1$$

$$\Delta E = E_2 - E_1 = (Q_{in} - Q_{out}) + (L_{in} - L_{out})$$

Q

L

Variazione di Energia di un sistema

Cos'è **E**?

$$E = U + E_c + E_p = U + \frac{1}{2}mv^2 + mgz$$

Durante il passaggio da uno stato iniziale 1 a uno finale 2, la variazione di energia totale del sistema è:

$$\Delta E = E_2 - E_1$$

$$\Delta E = \Delta U + \Delta E_c + \Delta E_p$$

Variazione di Energia di un sistema

$$E = U + E_c + E_p = U + \frac{1}{2}mv^2 + mgz$$

$$\Delta E = \Delta U + \Delta E_c + \Delta E_p$$

$$\Delta U = m(u_2 - u_1)$$

$$\Delta E_c = \frac{1}{2}m(v_2^2 - v_1^2)$$

$$\Delta E_p = mg(z_2 - z_1)$$

Variazione di Energia di un sistema

$$E = U + E_c + E_p = U + \frac{1}{2}mv^2 + mgz$$

Se divido per la massa del sistema m

$$\frac{E}{m} = \frac{U}{m} + \frac{E_c}{m} + \frac{E_p}{m} = u + e + e$$



Scrivo:

$$\Delta e = \Delta u + \Delta e_c + \Delta e_p$$

$$\Delta u = u_2 - u_1$$

$$\Delta e_c = \frac{1}{2}(v_2^2 - v_1^2)$$

$$\Delta e_p = g(z_2 - z_1)$$

Primo principio per sistemi chiusi

$$\Delta E = E_2 - E_1 = (Q_{in} - Q_{out}) + (L_{in} - L_{out})$$

dove per convenzione:

- Q_{in} (assorbito) è positivo (>0)
- Q_{out} (ceduto) è negativo (<0)

Quindi $Q_{in} - Q_{out}$ dà la somma algebrica tra calore entrante e uscente, ossia può essere positiva o negativa a seconda se è maggiore il calore entrante (Q_{in}) oppure quello uscente (Q_{out}).

- L_{in} (entrante) è negativo (<0)
- L_{out} (uscente) è positivo (>0)

Quindi $L_{in} - L_{out}$ dà la somma algebrica tra lavoro entrante e uscente, ossia può essere positiva o negativa a seconda se è maggiore il lavoro uscente (L_{out}) oppure quello entrante (L_{in}).

Primo principio per sistemi chiusi

$$\Delta E = E_2 - E_1 = (Q_{in} - Q_{out}) + (L_{in} - L_{out})$$

$Q_{in} - Q_{out}$ dà la somma algebrica tra calore entrante e uscente, ossia può essere positiva o negativa a seconda se è maggiore il calore entrante (Q_{in}) oppure quello uscente (Q_{out}).

$L_{in} - L_{out}$ dà la somma algebrica tra lavoro entrante e uscente, ossia può essere positiva o negativa a seconda se è maggiore il lavoro uscente (L_{out}) oppure quello entrante (L_{in}).

Quindi cambiamo i segni nell'equazione del bilancio energetico di un sistema chiuso, che pertanto diventa:

$$\Delta E = E_2 - E_1 = (Q_{in} - Q_{out}) - (L_{out} - L_{in})$$

Primo principio per sistemi chiusi

$$\Delta E = E_2 - E_1 = (Q_{in} - Q_{out}) - (L_{out} - L_{in})$$

pongo

$$Q = (Q_{in} - Q_{out})$$

pongo

$$L = (L_{out} - L_{in})$$

Allora

$$\Delta E = Q - L$$

Primo principio per sistemi chiusi ($dm = 0$ o massa costante)

ma sappiamo che:

$$\Delta E = \Delta U + \Delta E_c + \Delta E_p$$

Pertanto, il Primo Principio della Termodinamica applicato a sistemi chiusi (nessuna massa scambiata con l'ambiente, $m = \text{costante}$), si formula nel seguente modo:

$$\Delta U + \Delta E_c + \Delta E_p = Q - L$$

Primo principio per sistemi chiusi e stazionari ($dm = 0$, $v = 0$ o costante)


$$\Delta U + \Delta Ec + \Delta Ep = Q - L$$

$$\Delta U + \cancel{\Delta Ec} + \cancel{\Delta Ep} = Q - L$$

$$\Delta U = m(u_2 - u_1)$$

$$\Delta Ec = \frac{1}{2} m(v_2^2 - v_1^2)$$

$$\Delta Ep = mg(z_2 - z_1)$$

 $\Delta U = m(u_2 - u_1) = U_2 - U_1$
 $\Delta Ec = 0$, essendo $v_2 = v_1 = 0$
 $\Delta Ep = 0$ essendo $z_2 - z_1 = 0$

Primo principio per sistemi chiusi e stazionari ($dm = 0$, $v = 0$ o costante)

$$\Delta U = m(u_2 - u_1)$$

$$\Delta Ec = \frac{1}{2} m(v_2^2 - v_1^2)$$

$$\Delta Ep = mg(z_2 - z_1)$$

$$\Delta U = m(u_2 - u_1) = U_2 - U_1$$

$$\Delta Ec = 0, \text{ essendo } v_2 = v_1 = 0$$

$$\Delta Ep = 0 \text{ essendo } z_2 - z_1 = 0$$

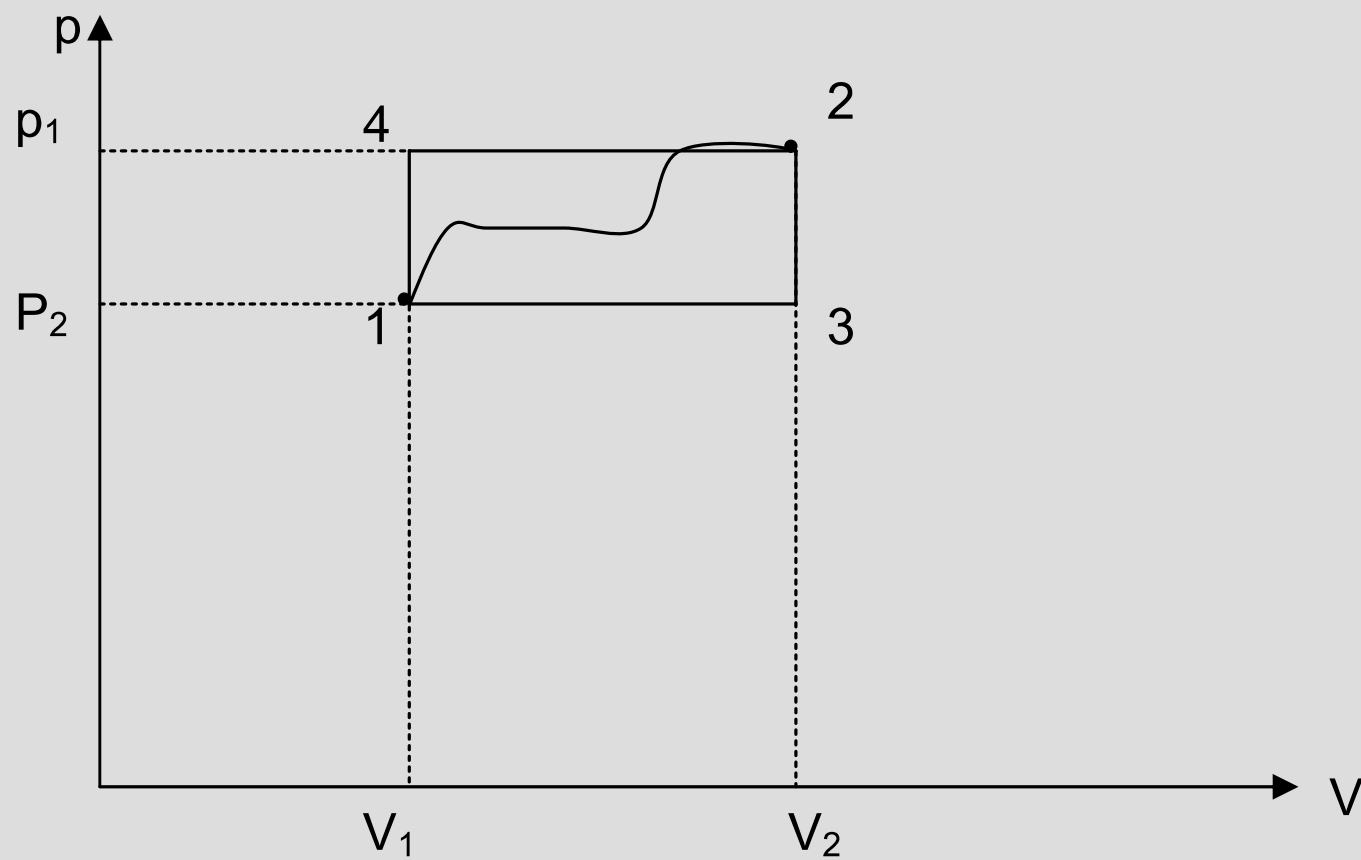
$$\Delta U = Q - L \text{ equivalente a:}$$

$$Q - L = \Delta U$$

In forma specifica:

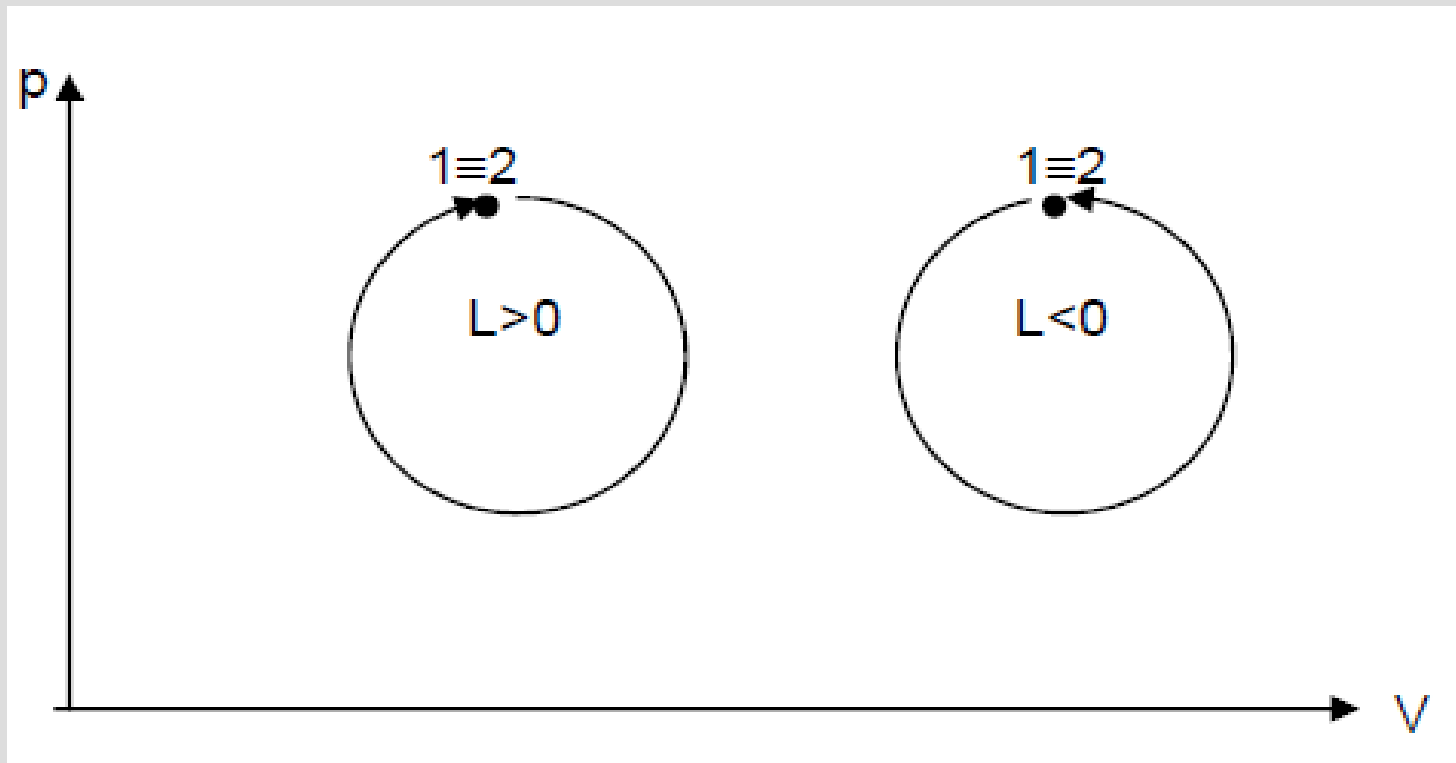
$$q - l = \Delta u$$

Trasformazioni



Ciclo termodinamico

Se il punto iniziale e quello finale della trasformazione coincidono la trasformazione è chiusa o ciclica ed il lavoro risulta positivo se la trasformazione avviene in senso orario, negativo in caso contrario



Trasformazioni cicliche

- Se la trasformazione è di tipo ciclico (stato iniziale del sistema coincidente con lo stato finale), **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**.
- Essendo:

$$Q - L = \Delta U$$

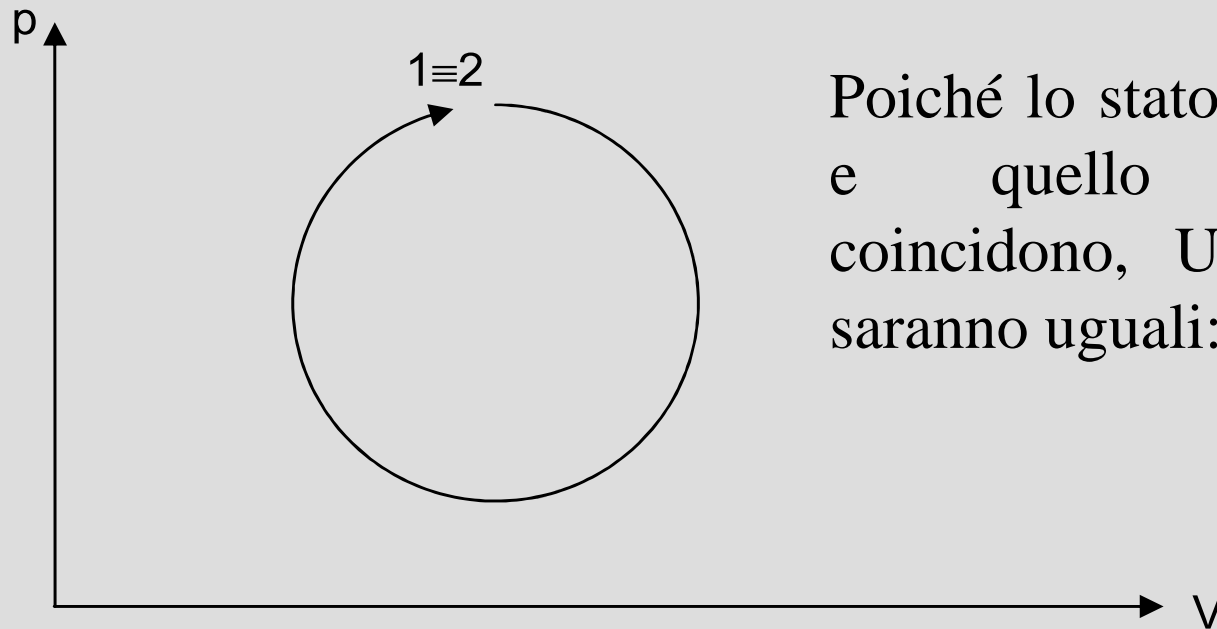
$$\Delta U = U_2 - U_1 = 0$$

$$\text{perchè } U_1 = U_2$$

$$Q - L = 0$$

$$Q = L$$

Trasformazioni cicliche



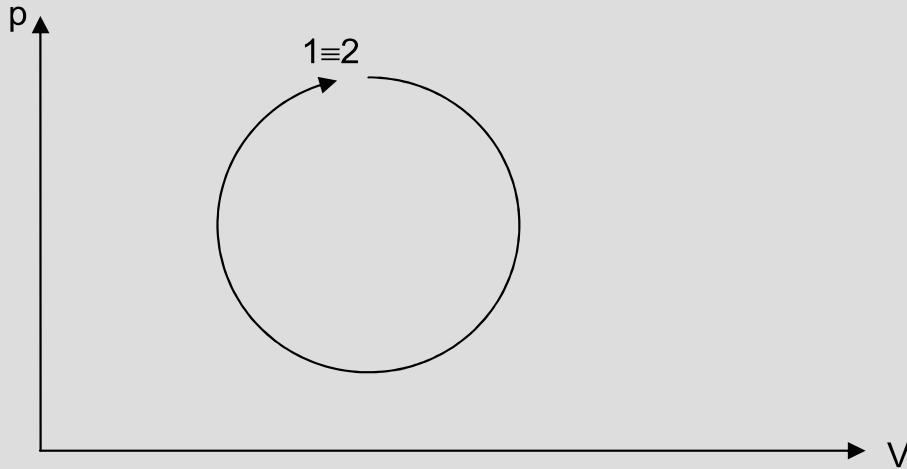
Poiché lo stato iniziale e quello finale coincidono, U_1 e U_2 saranno uguali:

$$U_1 = U_2 \longrightarrow \Delta U = 0$$

Quindi, essendo il Primo Principio della Termodinamica $\Delta U = Q - L$, questo si riformula:

$$Q - L = 0$$

Trasformazioni cicliche



$$U_1 = U_2 \longrightarrow \Delta U = 0$$

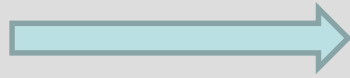
Quindi:

$$Q - L = 0$$

Se un sistema stazionario chiuso compie una **trasformazione termodinamica ciclica**, la **variazione di energia interna è nulla**, pertanto **il calore scambiato con l'ambiente esterno è numericamente pari al lavoro scambiato**.

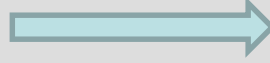
Trasformazioni non cicliche

Sistemi chiusi



$$\Delta U + \Delta E_c + \Delta E_p = Q - L$$

Sistemi chiusi e stazionari



$$\Delta U = Q - L$$

Il Primo Principio della Termodinamica afferma che:

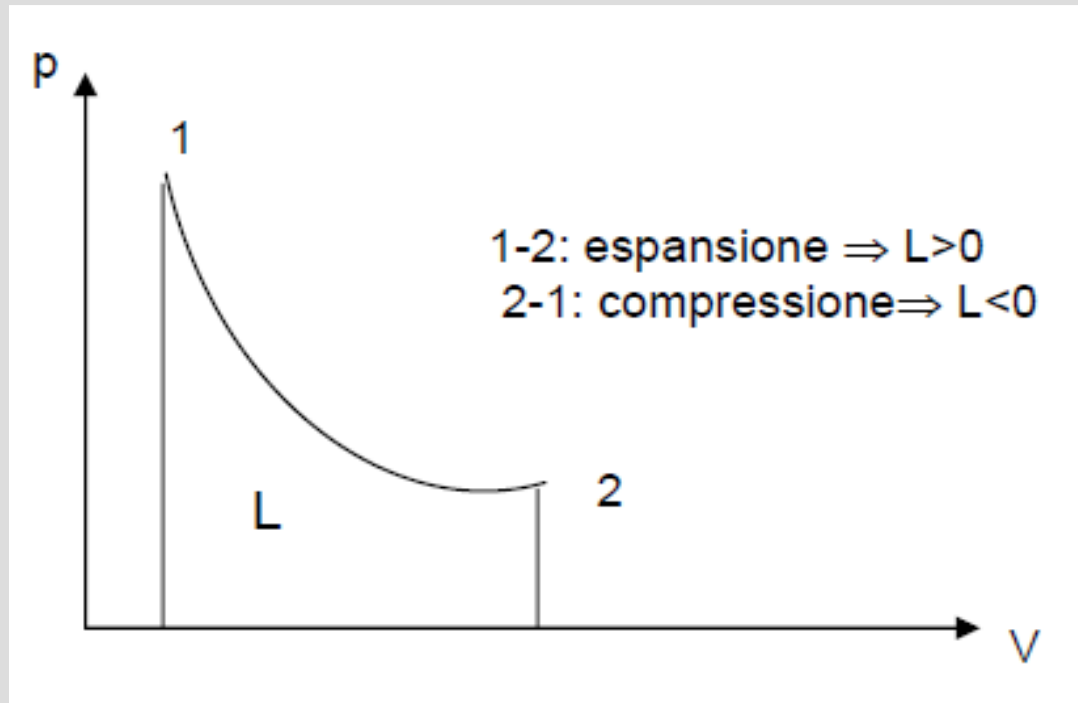
- il calore Q ed il lavoro L , scambiati lungo una trasformazione eseguita, sono diversi tra loro e dipendono solo dal tipo di trasformazione seguita
- la loro differenza $Q-L$ non dipende dalla trasformazione effettuata ma solo dai suoi punti iniziale e finale, perché equivale alla variazione di una grandezza di stato, ossia equivale all'energia totale del sistema, somma dell'energia interna e delle energie cinetiche e potenziali del sistema a livello macroscopico (per sistemi chiusi e stazionari l'energia interna)

Lavoro termodinamico

$$dL = p \cdot A \cdot dx = p \cdot dV$$

$$L_{12} = \int_1^2 p \cdot dV \quad (\text{J}) \quad \text{e} \quad l_{12} = \int_1^2 p \cdot dv \quad (\text{J/kg})$$

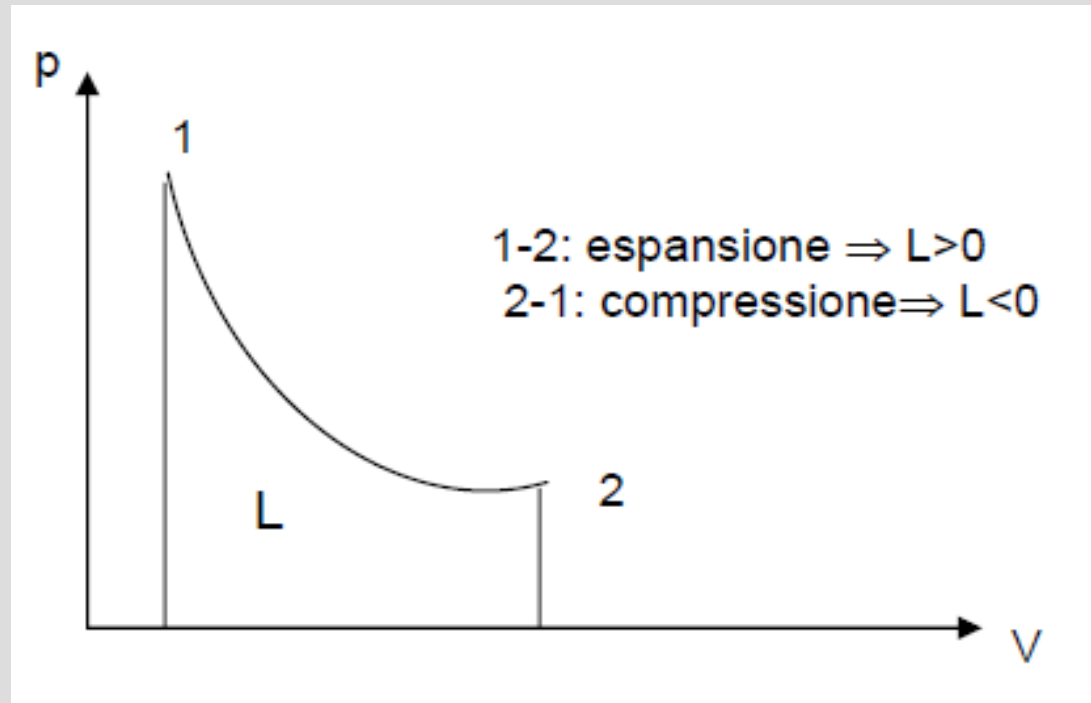
Il lavoro risulta positivo se la trasformazione comporta un aumento di volume (espansione), negativo in caso contrario (compressione).



Lavoro termodinamico

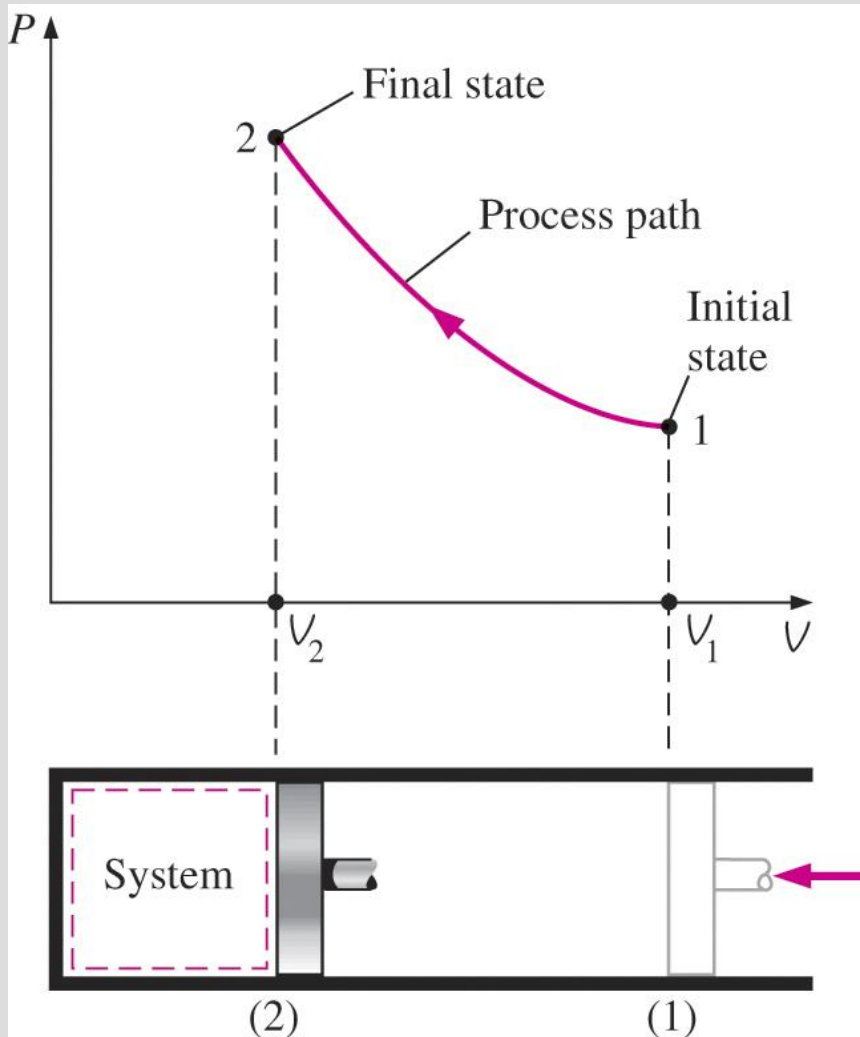
In un diagramma p - V il lavoro di espansione/compressione di un gas è espresso dall'area sottesa dalla linea che indica la trasformazione sull'asse delle ascisse.

Cosa succede se il punto iniziale coincide con quello finale?



Applicazioni del I principio a trasformazioni notevoli

Con riferimento alla generica trasformazione 1-2:



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

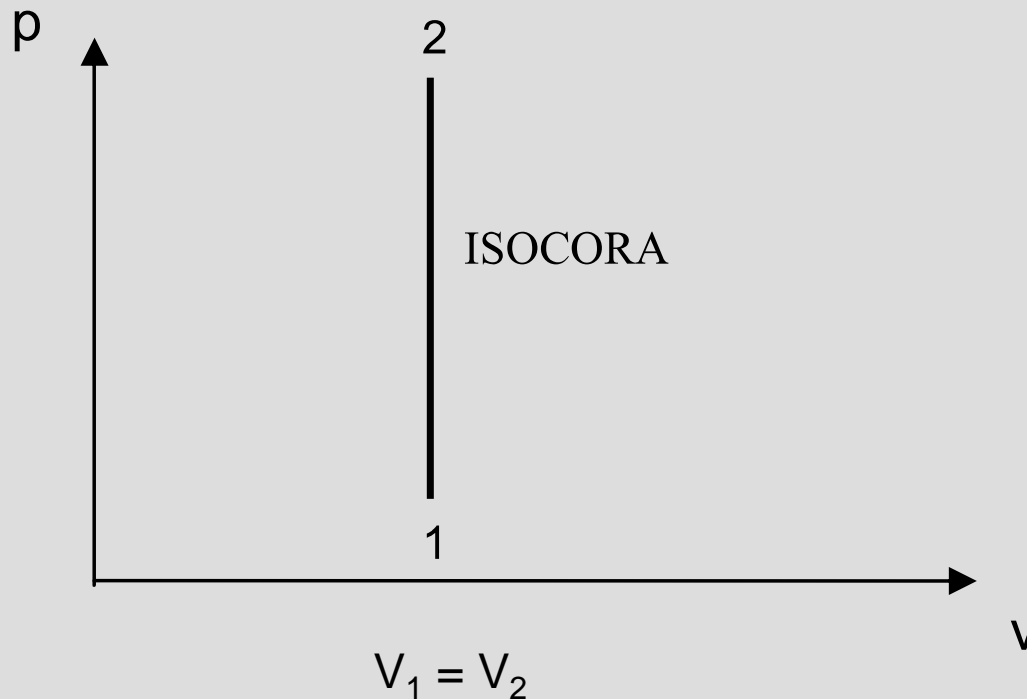
$$l_{12} = \int_1^2 p \cdot dv$$

Applicazioni del I principio a trasformazioni notevoli

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



Applicazioni del I principio a trasformazioni notevoli

Processo ISOCORO $V_1 = V_2$ **→** $dV = 0$

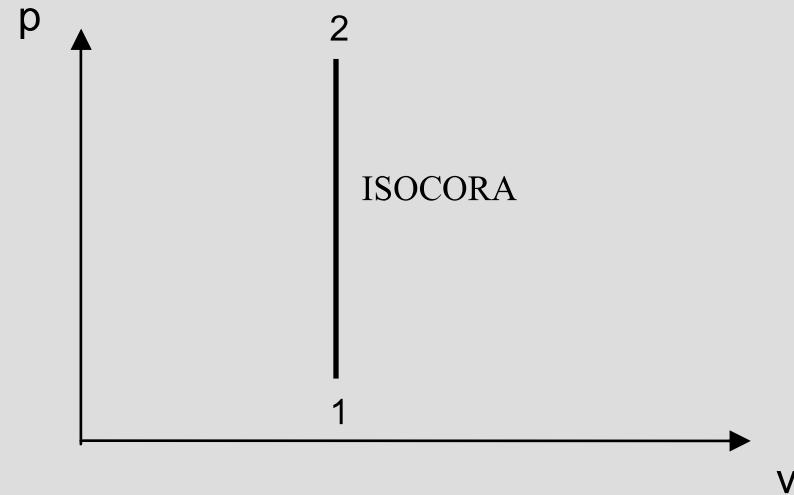
Si ha:

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

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

Dal Primo Principio:

$$dQ = dU + dL$$

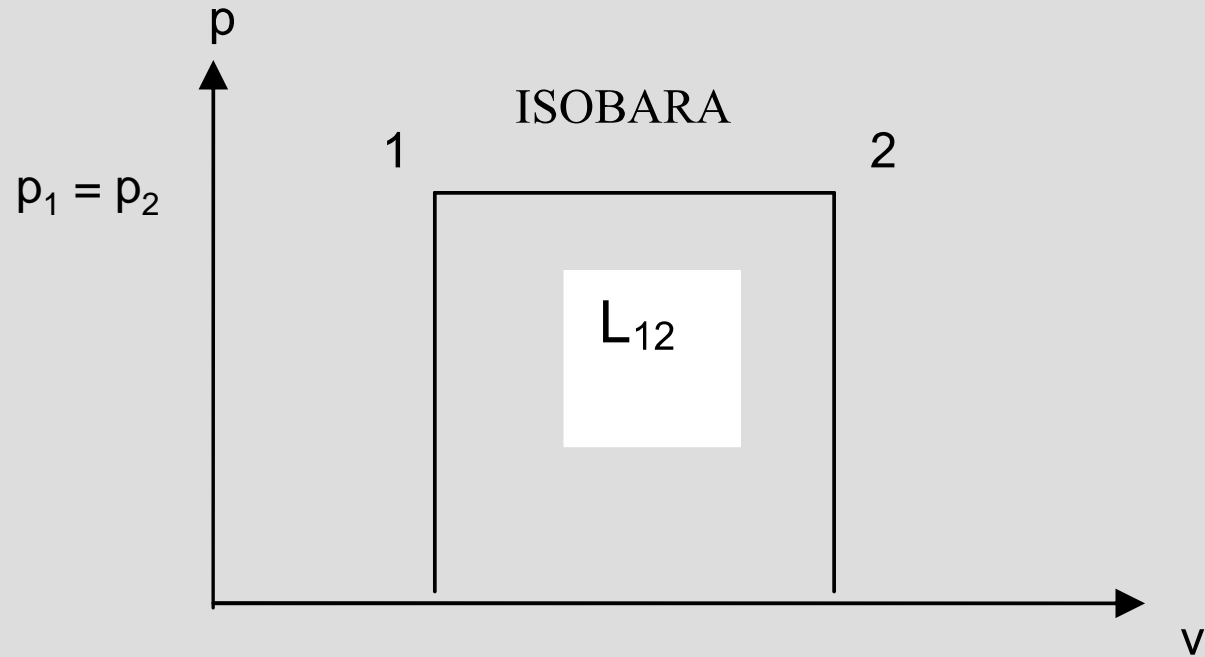


$$dL = 0 \Rightarrow dQ = dU \Rightarrow Q_{1,2} = U_2 - U_1$$

In termini specifici: $q_{1,2} = u_2 - u_1$

Applicazioni del I principio a trasformazioni notevoli

Processo ISOBARO



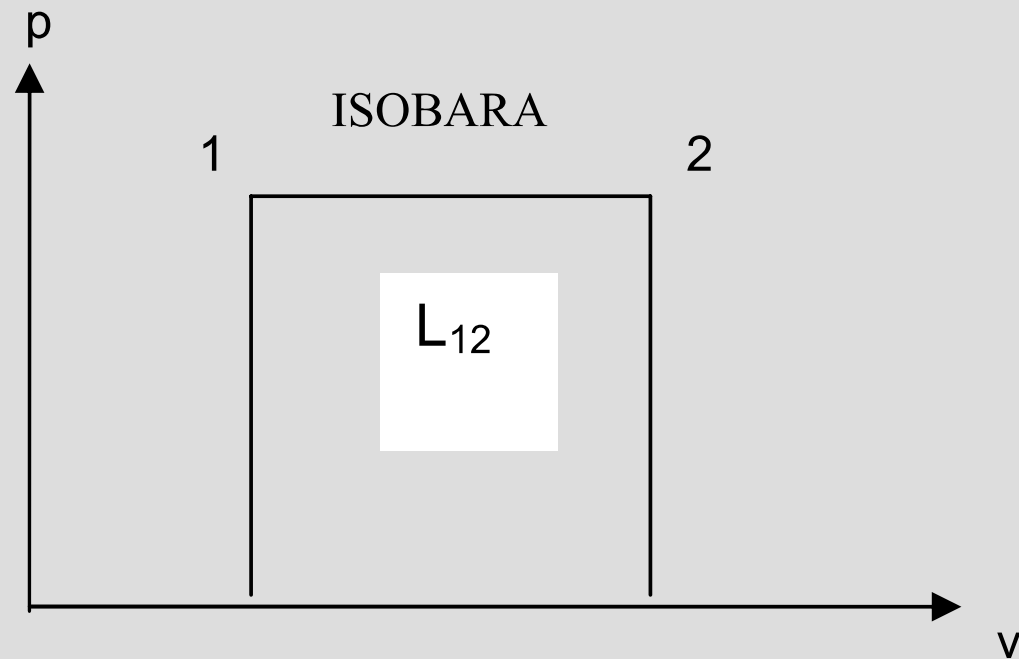
Applicazioni del I principio a trasformazioni notevoli

Processo ISOBARO

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

In termini specifici:

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



Applicazioni del I principio a trasformazioni notevoli

Processo ADIABATICO  $Q = 0$

Dal Primo Principio:

$$dU = dQ - dL$$

$$\text{essendo } Q = 0$$

$$dU = -dL$$

$$dU + dL = 0$$

In termini specifici:

$$du = dq - dl$$

$$\text{essendo } q = 0$$

$$du = -dl$$

$$du + dl = 0$$

Applicazioni del I principio a trasformazioni notevoli

Processo ISOBARO

$$p_1 = p_2 \longrightarrow dp = 0$$

Dal Primo Principio:

$$dQ = dU + dL$$

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

In termini specifici:

$$q_{1,2} = u_2 - u_1 + p \cdot (v_2 - v_1)$$

$$u_2 - u_1 = q_{12} - p(v_2 - v_1)$$

$$dQ = dU + dL$$

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

$$q_{1,2} = u_2 - u_1 + p \cdot (v_2 - v_1)$$

$$u_2 - u_1 = q_{12} - p(v_2 - v_1)$$

Entalpia

Introduciamo a questo punto 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:

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

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

Entalpia

- In una trasformazione isobara il calore scambiato equivale sempre alla variazione di entalpia del sistema. In altre parole il calore fornito ad un fluido lungo una trasformazione isobara va in parte ad aumentarne il contenuto di energia interna, quindi la 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 che meccanica. Un sistema ad elevato contenuto entalpico sarà dunque un sistema che, potenzialmente, ha la capacità sia di fornire calore che di produrre energia meccanica.

$$Q = \Delta U + L$$

$$Q_{1,2} = U_2 - U_1 + p \cdot (V_2 - V_1) = H_2 - H_1$$

$$q_{1,2} = u_2 - u_1 + p \cdot (v_2 - v_1) = h_2 - h_1$$

Entalpia

$$\Delta U = Q - L$$

$$Q = \Delta U + L$$

In una trasformazione isobara $L = p(V_2 - V_1)$

Quindi scrivo:

$$Q_{1,2} = U_2 - U_1 + p \cdot (V_2 - V_1) = H_2 - H_1$$

Essendo:

$$H_1 = U_1 + pV_1 \quad e \quad H_2 = U_2 + pV_2$$

e da 1 a 2:

$$H_2 - H_1 = p(V_2 - V_1)$$

$$q_{1,2} = u_2 - u_1 + p \cdot (v_2 - v_1) = h_2 - h_1$$

Equazione di stato

Nel caso di sostanze aeriformi è possibile legare tre proprietà termodinamiche intensive, attraverso le **equazioni di stato**.

Boyle:

«A temperatura costante, pressione e volume specifico di un gas sono inversamente proporzionali»

Gay-Lussac:

«A basse pressioni il volume specifico di un gas è direttamente proporzionale alla sua temperatura assoluta»

Pertanto, tenendo conto di queste

due osservazioni sperimentali:



$$p = R \frac{T}{v}$$

$$v = R \frac{T}{p}$$

Gas ideali

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.

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:

$$pV = nR_u T$$

in cui:

- p : pressione del gas (Pa); V : volume del gas (m^3);
 T : temperatura del gas (K); n : numero di moli del gas;
- n : numero di moli del gas
- R_u : costante universale dei gas ideali = 8.314 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.

Gas ideali

- 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 kilo-grammomolecola da una massa pari a 18 kg di vapore acqueo.
- Una mole ed una kilo-mole 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.
- L'equazione di stato può 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.

Costante universale dei gas e costante del gas

$$pV = nR_u T$$

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_u : costante universale dei gas ideali pari a 8.314 J/kmole K
o 8,314 kJ/kmole K (J/moleK)

Costante del gas:

$$R = \frac{R_u}{M} \left[\frac{J}{kgK} \right]$$


M = massa molare del gas (kg/kmol)

Gas ideali

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

$$m = nM \quad n = \frac{m}{M}$$

L'equazione di stato $pV = nR_u T$

diventa  $pV = \frac{m}{M} R_u T$

Gas ideali

- Nella

$$pV = \frac{m}{M} R_u T$$

- Divido primo e secondo membro per m (massa del gas)

$$pV = \frac{m}{M} R_u T \quad \rightarrow \quad p \frac{V}{m} = \frac{1}{M} R_u T$$

Si ottiene:

$$pv = RT$$

dove:

- v è il volume specifico
- R è la costante del gas

Gas ideali



A blackboard with a table of specific gas constants for various substances. The table has two columns: 'Sostanza' and 'R, kJ/(kg·K)'. The substances listed are Aria, Elio, Argon, and Azoto. The values for R are 0.2870, 2.0769, 0.2081, and 0.2968 respectively. There is a red eraser on the left and a white piece of chalk on the right at the bottom of the board.

| <u>Sostanza</u> | <u>R, kJ/(kg·K)</u> |
|-----------------|---------------------|
| Aria | 0.2870 |
| Elio | 2.0769 |
| Argon | 0.2081 |
| Azoto | 0.2968 |

$$pv = RT$$

dove:

- v è il volume specifico
- R è la costante del gas

Gas ideali

II LEGGE DI STATO (Postulato di Joule)

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.

$$U = U(T)$$

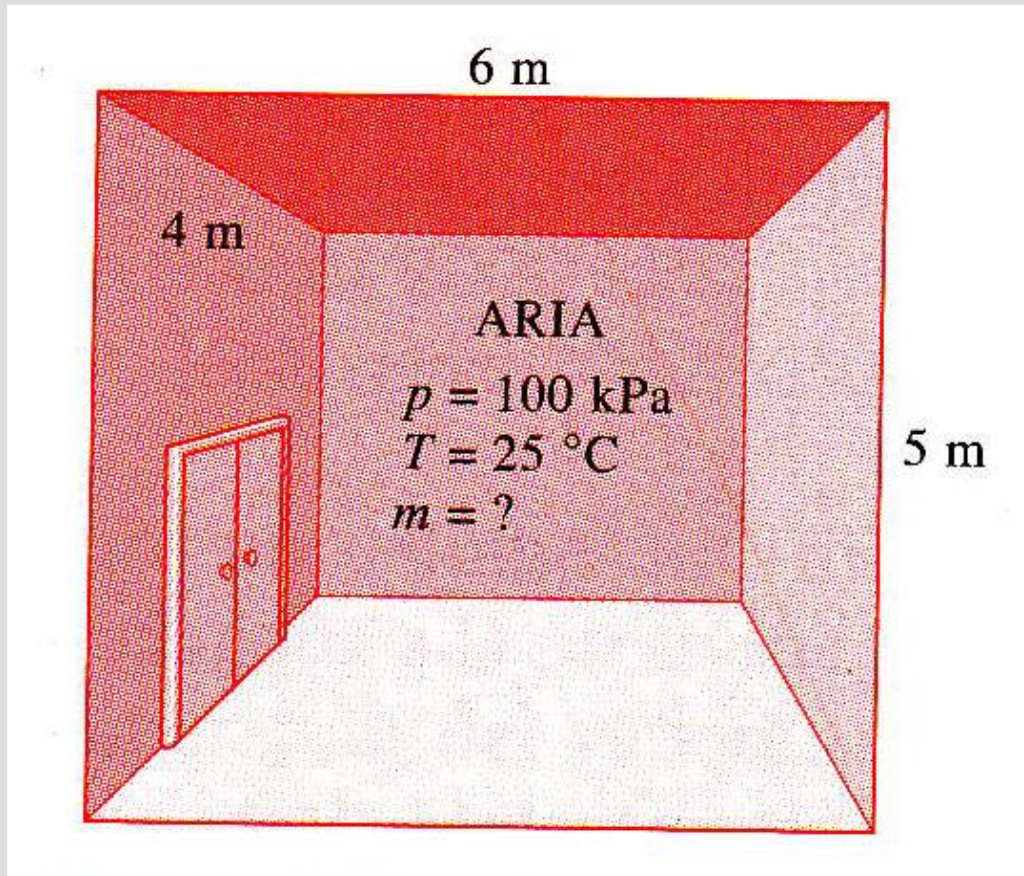
Ricordando la prima equazione di stato dei gas ideali e la definizione della grandezza entalpia, possiamo scrivere:

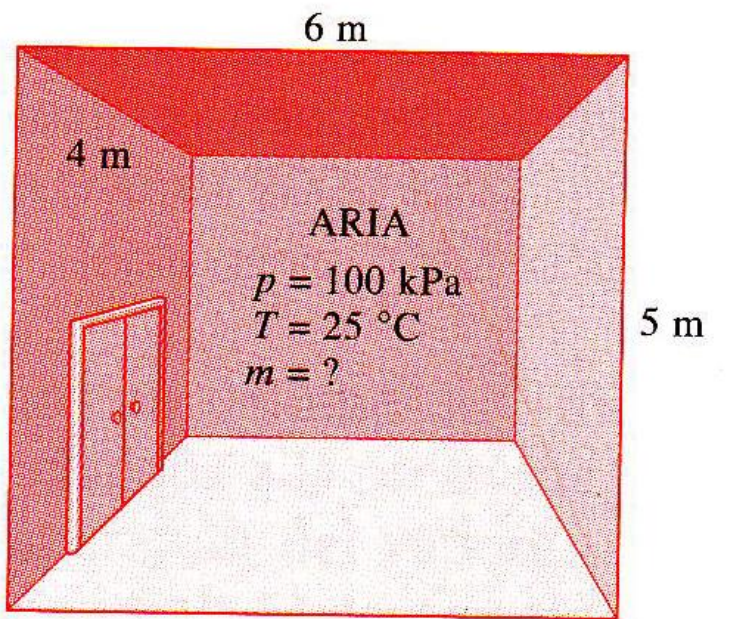
$$H = U + pv = U(T) + nR_u T$$

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 aumento di temperatura.

Esercizio

Si determini la massa di aria contenuta in un ambiente confinato di dimensioni 4 m x 5 m x 6 m alla pressione di 100 kPa e alla temperatura di 25° C.

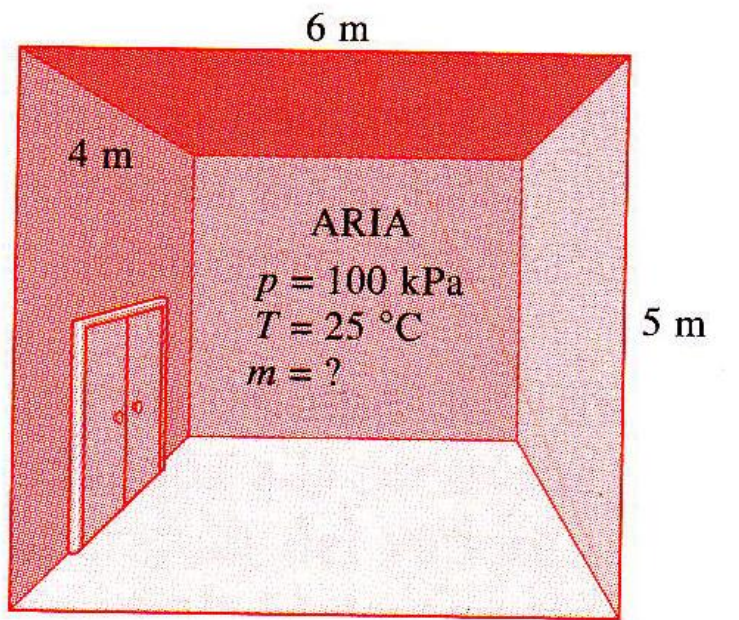




L'aria può essere assimilata a un gas perfetto nelle date condizioni di temperatura e pressione. Per calcolare la massa possiamo applicare l'equazione di stato dei gas perfetti

Quindi dobbiamo trovare V e T , avendo p .

La costante dell'aria è $R = 0,287 \text{ kJ/kgK}$



$$pV = mRT$$

$$m = \frac{pV}{RT}$$

Si calcola V

$$V = 5 \times 6 \times 4 = 120 \text{ m}^3$$

La temperatura assoluta è:

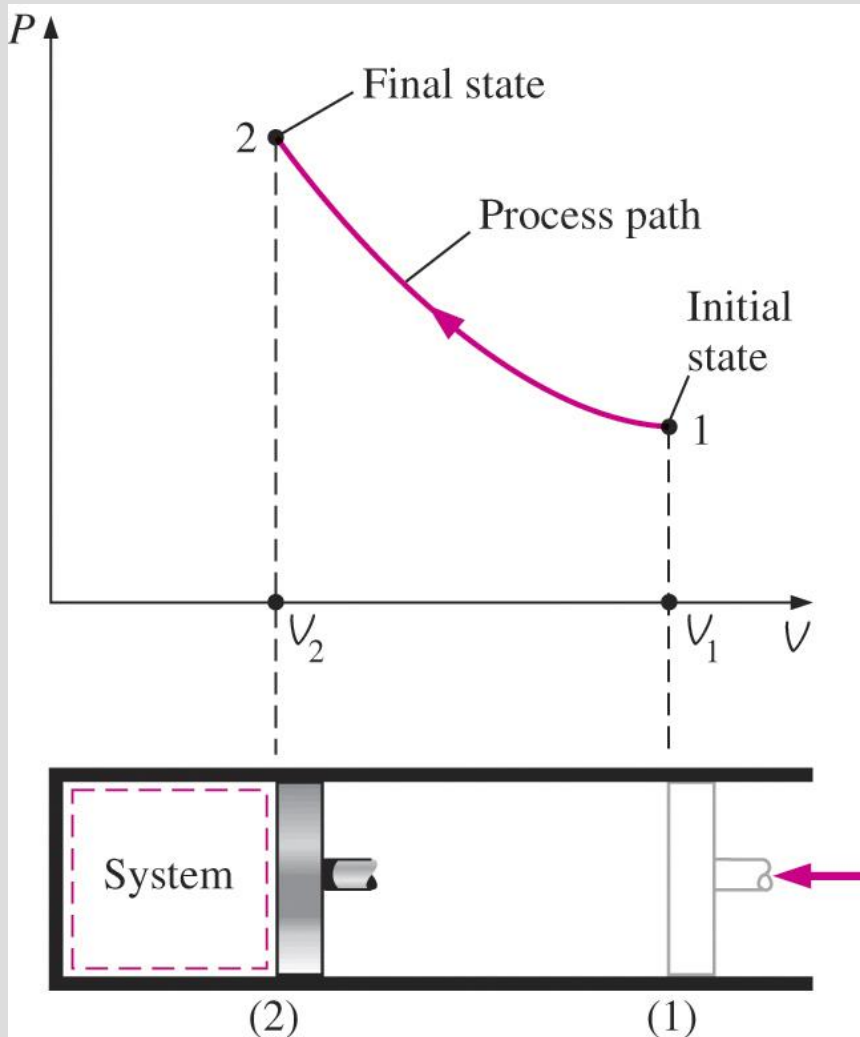
$$T = 25 + 273 = 298 \text{ K}$$

Quindi

$$m = \frac{pV}{RT} = \frac{100 \cdot 120}{0.287 \cdot 298} = 140,3 \text{ kg}$$

Applicazioni del I principio a trasformazioni notevoli

Con riferimento alla generica trasformazione 1-2:



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

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

Gas ideali

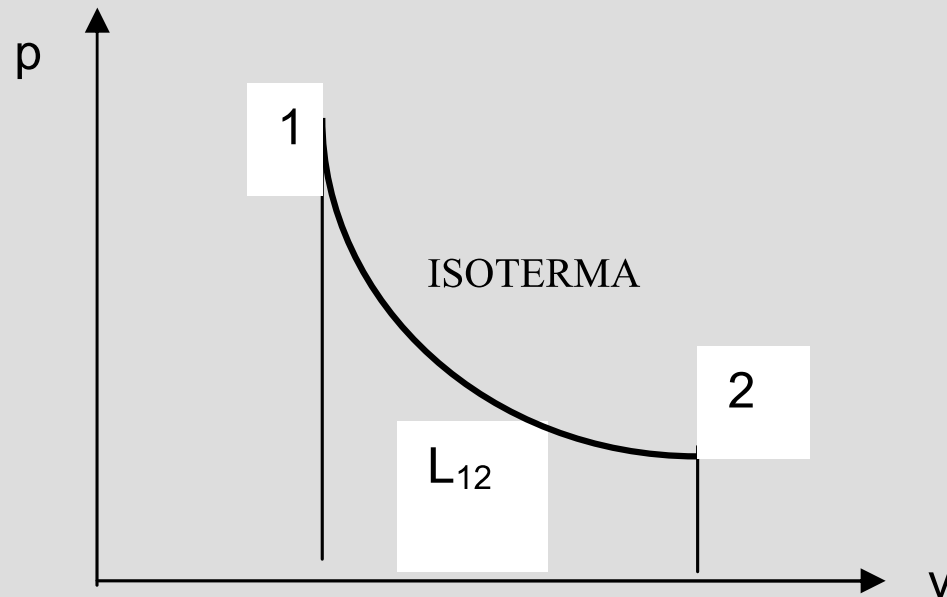
Processo ISOTERMO DI UN GAS IDEALE

Una trasformazione isoterma è caratterizzata da un valore costante della temperatura del sistema durante l'intero processo ($T = \text{cost}$, $\Delta T = 0$).

Quindi:

$$pV = mRT = \text{cost}$$

Sul piano p-v la trasformazione isoterma di un gas ideale è dunque rappresentata da un'iperbole equilatera



Gas ideali

Il lavoro specifico di espansione/compressione di un gas ideale in una trasformazione isoterma si può calcolare facendo ricorso all'equazione di stato dei gas ideali:

$$pv = RT \quad \longrightarrow \quad p = \frac{RT}{v}$$

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

In una trasformazione isoterma, essendo T costante, dall'equazione di stato si ha che RT è costante, quindi anche pv è costante cioè durante la trasformazione il prodotto pv è sempre lo stesso (Legge di Boyle):

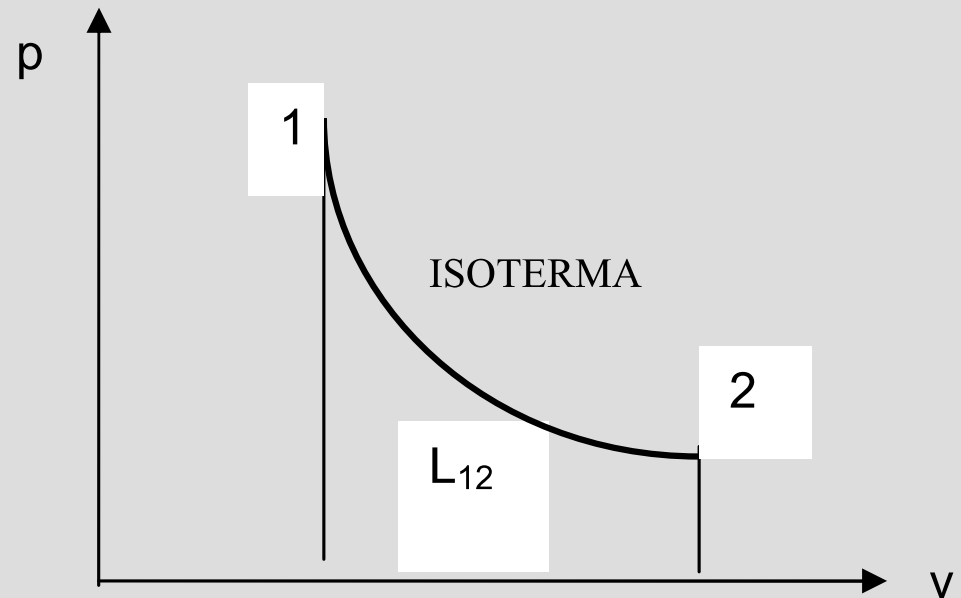
$$pv = RT = \text{cost} \quad \Rightarrow \quad p_1 v_1 = p_2 v_2 \quad \frac{p_1}{p_2} = \frac{v_2}{v_1}$$

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

Gas ideali

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

$$L_{12} = mRT \ln \frac{v_2}{v_1} = mRT \ln \frac{p_1}{p_2}$$



In una trasformazione isoterma l'energia interna del sistema rimane costante (Postulato di Joule). L'energia interna è una funzione della sola temperatura:

$$U = U(T)$$

Dall'espressione del I principio, a variazione nulla di temperatura (trasformazione isoterma) corrisponde variazione nulla di energia interna, per cui:

$$Q = L \quad q = l$$

Calore specifico

Si definisce “*calore specifico*” l’energia termica richiesta per innalzare di un grado (Celsius o Kelvin) la temperatura di una massa unitaria di sostanza.

$$c = \frac{dQ}{M \cdot dT} \quad [\text{J/kg K}]$$

$$c = \frac{q}{\Delta T}$$

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

Calore specifico

In termodinamica interessano due tipi di calore specifico, a seconda del tipo di trasformazione:

- **Calore specifico a volume costante c_v**
- **Calore specifico a pressione costante c_p**

Si definisce “*calore specifico a volume costante*” l’energia termica richiesta per innalzare di 1° C o 1 K la temperatura di una massa unitaria di sostanza, mantenendone costante il volume.

Si definisce “*calore specifico a pressione costante*” l’energia termica richiesta per innalzare di 1° C o 1 K la temperatura di una massa unitaria di sostanza, mantenendone costante la pressione.

Calore specifico a volume costante

$$du = dq - dl$$

Se la trasformazione è a volume costante $dl = 0$, quindi:

$$du = dq$$

Essendo $c = \frac{dq}{dT}$, si può scrivere:

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

Calore specifico a pressione costante

$$du = dq - dl$$

Se la trasformazione è a pressione costante $dl = p dv$, quindi:

$$du = dq - p dv$$

$$u_2 - u_1 = q - p(v_2 - v_1)$$

$$q = u_2 - u_1 + p(v_2 - v_1) = h_2 - h_1$$

$$q = h_2 - h_1$$

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

si può scrivere: $c_p = \frac{dh}{dT}$

Relazione di Mayer tra i calori specifici

Partendo dalla definizione di entalpia

$$H = U + pV$$

$$h = u + pv$$

Dall'equazione di stato $pv = RT$:

$$h = u + RT$$

In termini differenziali:

$$dh = du + RdT$$

Divido per dT primo e secondo membro:

$$\frac{dh}{dT} = \frac{du}{dT} + R \quad \longrightarrow \quad c_p = c_v + R$$

$c_p > c_v$ sempre, essendo $R > 0$