Corso di Laurea in Fisica
Termodinamica e Fluidodinamica
Prova scritta - Esercizio unico (con risoluzione) - 14 Febbraio 2013

Esercizio

Una mole di gas reale si comporta secondo l'equazione di stato di Van der Waals. Trovare la relazione generale che lega i calori molari a pressione e volume costante e dimostrare che questa relazione si riduce alla relazione di Mayer nel limite di volume infinito. Calcolare infine i valori di c_p e c_v nel caso specifico in cui l'energia interna del gas sia data dalla relazione $U(T,V) = c_0 T - a/V$, dove "a" e' la costante dell'equazione di stato di Van der Waals.

Risoluzione

Bisogna innanzitutto ricordare che

$$c_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p \quad ; \quad c_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$$

ed essendo $H = U + pV$ e $U = U(T, V(T,p))$ (l'energia interna non è funzione solo della temperatura), si ricava

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p + p\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

con

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

da cui

$$c_p - c_v = \left[p + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\right]\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \; .$$

Dal I principio della Termodinamica

$$TdS = dU + pdV$$

$$T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p$$

e utilizzando la relazione di Maxwell

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$$

si ricava alla fine

$$c_p - c_v = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

che è l'eq. (2-31) del testo...
Queste derivate parziali sappiamo calcolarle partendo dall'equazione di Van der Waals (con n=1)

$$\left(p + a/V^2\right)(V - b) = RT \Rightarrow p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}$$

e derivando rispetto a T a volume costante, si ottiene

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{R}{V-b} \; .$$

Mentre per trovare $(\partial V/\partial T)_p$ il calcolo è un pò più complicato

$$\left(\frac{\partial}{\partial T}\left((p + a/V^2)(V-b)]\right)\right)_p = \left(\frac{\partial RT}{\partial T}\right)_p$$

$$\left(\frac{\partial}{\partial V}\left((p + a/V^2)(V-b)\right)\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)\right)_p = R$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = R\Bigg/\left(p - \frac{a}{V^2} + \frac{2ab}{V^3}\right)$$

da cui (sostituendo a p il valore sopra riportato) si ottiene

$$c_p - c_v = \left(\frac{RT}{V-b}\right)\left(\frac{R}{\frac{RT}{V-b} - \frac{2a(V-b)}{V^3}}\right)$$

dividendo e moltiplicando per $RT/(V-b)$ si ottiene

$$c_p - c_v = \frac{R}{1 - 2a(V-b)^2/RTV^3}$$

che per $V \to \infty$ diventa proprio la relazione di Mayer.

Per il calcolo esplicito dei valori di c_p e c_v, essendo nota la funzione $U(T,V) = c_0T - a/V$,

$$c_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = c_0$$

e quindi

$$c_p = c_0 + \frac{R}{1 - 2a(V-b)^2/RTV^3}$$