

Relazione di Mayer

se si fornisce una quantità infinitesima δQ di calore

a n moli di gas perfetto operando *reversibilmente* e a volume costante

si causerà una variazione infinitesima dT di temperatura del gas

durante una isocora non viene svolto lavoro $\rightarrow \delta L = 0$

dal primo principio $dU = \delta Q - \delta L = \delta Q - 0 = \delta Q$

ossia $\delta Q = dU$

dato che la *variazione* di energia interna dU di un gas perfetto e' **sempre**

esprimibile come $dU = nc_v dT$ ne discende che la quantita' infinitesima

di calore scambiata durante una trasformazione **isocora** di un **gas perfetto**

sara' sempre esprimibile come $dQ = nc_v dT$

però si può fornire calore al gas perfetto anche operando a pressione costante

fino ad ottenere lo stesso dT e dato che l'energia interna del gas perfetto

è funzione della sola temperatura la variazione dU di energia interna

del gas sarà la stessa nei due casi

ma quando si opera a pressione costante la quantità infinitesima di calore necessaria per ottenere la stessa variazione dT di temperatura del gas sarà diversa dal caso precedente perché questa volta il gas si espande effettuando il lavoro dL

per determinare la quantità dQ di calore si usa la relazione tra calore, numero delle moli, calore specifico molare e variazione di temperatura

ma attenzione: occorre usare c_p e non $c_v \Rightarrow dQ = nc_p dT$

il calore molare a volume costante c_V per un gas perfetto e' determinato
sperimentalmente, **ma a quanto vale c_p ?**

ovviamente potremmo misurarlo sperimentalmente, ma e' possibile

determinarlo teoricamente sfruttando il primo principio della

termodinamica e le conoscenze fino ad ora maturate sul gas perfetto

a)

per il primo principio
della termodinamica

$$dU = \delta Q - \delta L$$

$$\delta Q = dU + \delta L$$

$$nc_P dT = dU + \delta L$$

b)

per trasformazioni
isobare infinitesime

$$\delta Q = nc_P dT$$

$$nc_P dT = dU + p dV$$

c)

se la trasformazione
fosse reversibile

$$\delta L = p dV$$

$$nc_P dT = nc_V dT + p dV$$

d)

una variazione
infinitesima dU
di energia interna
di un gas perfetto
e' sempre
esprimibile come

$$dU = nc_V dT$$

poiche' operiamo reversibilmente vale in ogni istante l'equazione di stato

dei gas perfetti ma dato che operiamo a *pressione costante*

solo il volume e la temperatura sono variabili e l'equazione di stato

mettera' semplicemente in relazione queste due variabili tra loro e determinera'

come dipende T da V ossia $T = T(V)$

o come dipende V da T ossia $V = V(T)$ in questo caso da $pV = nRT$

$V(T) = \frac{nR}{p}T$ e il differenziale della funzione $V(T)$ rispetto a T sara'

$$dV = V'(T)dT = \left(\frac{d}{dT} V(T) \right) dT = \left(\frac{d}{dT} \frac{nR}{p} T \right) dT = \frac{nR}{p} dT$$

da cui si ottiene $pdV = nRdT$

e la $nc_P dT = nc_V dT + pdV$ diviene

$$nc_P dT = nc_V dT + nRdT \quad \rightarrow \quad c_P = c_V + R$$

in conclusione:

per i gas perfetti

$$c_P - c_V = R$$

(relazione di Mayer)

noto c_V , grazie alla relazione di Mayer, si potrà ricavare $c_P \Rightarrow c_P = c_V + R$

si definisce γ il rapporto tra i calori specifici molari

$$\gamma = \frac{c_P}{c_V}$$

sperimentalmente per gas reali a bassa pressione e alta temperatura si misura

per i gas ideali monoatomici $c_V = \frac{3}{2}R \Rightarrow c_P = \frac{5}{2}R$ e $\gamma = \frac{5}{3}$

per alcuni gas ideali biatomici $c_V = \frac{5}{2}R \Rightarrow c_P = \frac{7}{2}R$ e $\gamma = \frac{7}{5}$

Equazioni di Clapeyron

$$\delta Q = nc_p dT - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dp$$

$$\delta Q = nc_v dT + T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v dV$$

$$\delta Q = nc_v \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_v dp + nc_p \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p dV$$

Backup Slides