

Equazioni di Clapeyron

espressione del calore infinitesimo scambiato

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

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

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

dimostrazione posticipata a dopo la trattazione del secondo principio della termodinamica

le equazioni di Clapeyron hanno una grande rilevanza fisica

esempio esplicativo :

seconda equazione di Clapeyron

primo principio della termodinamica per
trasformazioni quasi statiche o reversibili

$$\delta Q = nc_v dT + T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dV \quad dU = \delta Q - p dV$$

$$dU = nc_v dT + T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dV - p dV$$

equazione
di stato
del gas
perfetto

$$pV = nRT$$

equazione
di stato
dei gas
reali
(equazione
di Van der Waals)

$$\left(p + a \frac{n^2}{V^2} \right) (V - nb) = nRT$$

$$dU = \underbrace{nc_v dT + T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V}_{\text{gas perfetto}} \underbrace{dV - pdV}_{\text{gas reale}}$$

gas perfetto

$$pV = nRT$$

$$\downarrow$$

$$p = \frac{nRT}{V}$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \downarrow = \frac{nR}{V}$$

$$dU_{g.p.} = \downarrow$$

$$nc_v dT + \frac{nRT}{V} dV - \frac{nRT}{V} dV$$

$$\downarrow$$

$$dU_{g.p.} = nc_v dT$$

gas reale

$$(p + a \frac{n^2}{V^2})(V - nb) = nRT$$

$$\downarrow$$

$$p = \frac{nRT}{V - nb} - a \frac{n^2}{V^2}$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \downarrow = \frac{nR}{V - nb}$$

$$dU_{g.r.} = \downarrow$$

$$nc_v dT + \frac{nRT}{V - nb} dV - \left(\frac{nRT}{V - nb} - a \frac{n^2}{V^2} \right) dV$$

$$\downarrow$$

$$dU_{g.r.} = nc_v dT + a \frac{n^2}{V^2} dV$$

l'energia interna e' una funzione di stato $\rightarrow$ sara' funzione di due variabili (al min.)

$$\text{se } U = U(T, V) \rightarrow dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV$$

gas perfetto

gas reale

$$dU = nc_v dT$$

$$dU = nc_v dT + a \frac{n^2}{V^2} dV$$

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

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

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = a \frac{n^2}{V^2}$$

$\downarrow$

$$U = nc_v T + \text{cost}$$

$\downarrow$

$$U = nc_v T - a \frac{n^2}{V} + \text{cost}$$

equazioni di
Clapeyron

primo principio
termodinamica

equazione
di stato del
sistema

espressione generale della variazione
infinitesima dell'energia interna

determinazione, a meno di una costante additiva,
dell'espressione analitica dell'energia interna

se ne deduce che

l'equazione di stato determina
la struttura dell'energia interna

Backup Slides