PROBLEMA 9.11

Differenziale esatto ⋆⋆⋆

Date n moli di gas perfetto, verificare esplicitamente che dQ non è un differenziale esatto. Trovare se possibile una funzione $A(T,V)$ tale che $A(T,V)dQ$ sia un differenziale esatto. É possibile trovare una soluzione indipendente dalla natura del gas (monoatomico, biatomico etc.)?

Soluzione

Scegliendo come variabili indipendenti V e T possiamo scrivere il primo principio nella forma

$$dQ = \alpha(V,T)dT + \beta(V,T)dV = nc_v dT + \frac{nRT}{V}dV \tag{9.11.1}$$

e se esistesse una funzione $Q(V,T)$ di cui dQ è il differenziale sarebbe

$$\alpha = \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_V, \qquad \beta = \left(\frac{\partial Q}{\partial V}\right)_T \tag{9.11.2}$$

e quindi

$$\left(\frac{\partial \beta}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial \alpha}{\partial V}\right)_T \tag{9.11.3}$$

ma questo non è vero come si mostra direttamente:

$$\left(\frac{\partial \beta}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial}{\partial T}\frac{nRT}{V}\right)_V = \frac{nR}{V} \tag{9.11.4}$$

$$\left(\frac{\partial \alpha}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial}{\partial V}nc_v\right)_T = 0 \tag{9.11.5}$$

Supponiamo adesso che per una opportuna funzione sia il differenziale di una funzione X. Allora

$$dX = Anc_v dT + A\frac{nRT}{V}dV \tag{9.11.6}$$

e ripetendo il ragionamento precedente le due derivate

$$\left(\frac{\partial}{\partial T}\frac{nRT}{V}A\right)_V = \frac{nR}{V}A + \frac{nRT}{V}\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V \tag{9.11.7}$$

$$\left(\frac{\partial}{\partial V}nc_v A\right)_T = nc_v\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T \tag{9.11.8}$$

dovranno essere uguali. Dobbiamo quindi trovare la soluzione di

$$\frac{c_v}{R}V\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T = A + T\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V \tag{9.11.9}$$

che si può anche scrivere, ponendo $x = R/c_v \log V$ e $y = \log T$

$$\left(\frac{\partial A}{\partial x}\right)_y - \left(\frac{\partial A}{\partial y}\right)_x = A \tag{9.11.10}$$

Cambiamo ancora variabili. Se poniamo

$$u = x + y \tag{9.11.11}$$
$$v = x - y \tag{9.11.12}$$

otteniamo

$$\frac{\partial}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial u} + \frac{\partial}{\partial v} \tag{9.11.13}$$
$$\frac{\partial}{\partial y} = \frac{\partial}{\partial u} - \frac{\partial}{\partial v} \tag{9.11.14}$$

e quindi

$$2\left(\frac{\partial A}{\partial v}\right)_u = A \tag{9.11.15}$$

che si integra direttamente,

$$A = k(u)e^{v/2} = f(u)\exp\frac{1}{2}\left(\frac{R}{c_v}\log V - \log T\right) = f\left(V^{R/c_v}T\right)V^{\frac{R}{2c_v}}T^{-\frac{1}{2}} \tag{9.11.16}$$

dove f è una funzione arbitraria. Notare che $V^{R/c_v}T$ rimane costante in una trasformazione adiabatica. La funzione A dipende dalla natura del gas tramite il calore specifico c_v. Scegliendo $f(x) = k/\sqrt{x}$ abbiamo $A = kT^{-1}$, cioè

$$dX = k\frac{dQ}{T} \tag{9.11.17}$$

è un differenziale esatto per qualsiasi gas perfetto.