PROBLEMA 9.27

Calori specifici di un gas di Van der Waals ⋆⋆⋆

Un gas di Van der Waals è descritto dall'equazione di stato

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

Calcolare la differenza $c_P - c_V$ tra il calore specifico molare a pressione costante e quello a volume costante.

Soluzione

L'equazione di stato per il gas di Van der Waals è una relazione tra P, V e T che permette di calcolare la derivata parziale di una rispetto all'altra, calcolata mantenendo la terza costante. Dal primo principio della termodinamica abbiamo

$$dQ = dU + PdV$$

che dovremo valutare rispettivamente a volume e pressione costante. Il termine pdV non pone particolari problemi, ma dobbiamo avere informazioni sull'energia interna. Per ottenerle possiamo scegliere come variabili indipendenti T e V, e scrivere il differenziale dell'entropia nella forma

$$dS=\frac{dQ}{T}=\frac{1}{T}\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT+\left[\frac{1}{T}\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T+\frac{P}{T}\right]dV$$

Imponendo che dS sia un differenziale esatto troviamo la relazione

$$\frac{\partial}{\partial V}\left[\frac{1}{T}\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V\right]=\frac{\partial}{\partial T}\left[\frac{1}{T}\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T+\frac{P}{T}\right]$$

e sviluppando otteniamo

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\frac{\partial P}{\partial T}-P \qquad (9.27.1)$$

Riscriviamo adesso l'equazione di stato nella forma

$$P=\frac{nRT}{V-nb}-\frac{n^2a}{V^2} \qquad (9.27.2)$$

che permette di calcolare facilmente i termini da inserire al membro destro della (9.27.1):

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T &= T\left(\frac{nR}{V-nb}\right)-\frac{nRT}{V-nb}+\frac{n^2a}{V^2}\\ &= \frac{n^2a}{V^2}\end{aligned}$$

Integrando in V troviamo che deve essere

$$U(T,V) = -\frac{n^2 a}{V} + f(T)$$

dove $f(T)$ è una funzione arbitraria della sola temperatura. Troviamo subito che a volume costante

$$dQ = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT = n c_V dT$$

mentre a pressione costante

$$\begin{aligned}
dQ &= \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P\right] dV \\
&= n c_V dT + \left[\frac{an^2}{V^2} + \frac{nRT}{V-nb} - \frac{an^2}{V^2}\right] dV \\
&= n c_V dT + \frac{nRT}{V-nb}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT
\end{aligned}$$

e quindi

$$c_P - c_V = \frac{RT}{V-nb}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

Resta da calcolare la derivata parziale. Differenziando la (9.27.2) a pressione costante troviamo

$$0 = \frac{nR}{V-nb} dT + \left(\frac{2n^2 a}{V^3} - \frac{nRT}{(V-nb)^2}\right) dV$$

che permette di ottenere

$$\begin{aligned}
\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P &= \frac{nR}{V-nb}\left(\frac{nRT}{(V-nb)^2} - \frac{2n^2 a}{V^3}\right)^{-1} \\
&= \frac{1}{T}\left(\frac{1}{V-nb} - \frac{V-nb}{nRT}\frac{2n^2 a}{V^3}\right)^{-1} \\
&= \frac{RV^3(V-nb)}{RTV^3 - 2an(V-nb)^2}
\end{aligned}$$

da cui il risultato finale

$$\boxed{c_P - c_V = R\frac{1}{1 - \frac{2an}{RTV^3}(V-nb)^2}} \tag{9.27.3}$$