

Problemi sui Gas di Van der Waals
A cura del Prof. T.Papa

1. Una quantità di ossigeno costituita da n moli, a temperatura T_0 e volume V_0 , viene fatta espandere isotericamente, fino a raddoppiare il volume. Calcolare il rapporto dei calori assorbiti nei seguenti casi:

a) il gas si consideri ideale

b) il gas obbedisca all'equazione di Van der Waals con $V_0 = 2nb$ (b covolume).

Gas ideale. Detto V_1 il volume finale, si ha

$$Q_1 = nRT_0 \ln \frac{V_1}{V_0} = nRT_0 \ln 2. \quad (1)$$

Gas di Van der Waals.

$$\delta Q_2 = dU + pdV = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV + pdV.$$

Nell'isoterma,

$$\delta Q_2 = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] dV. \quad (2)$$

Ricordando che

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

e sostituendo nella (2)

$$\delta Q_2 = T_0 \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dV. \quad (3)$$

Dall'equazione di stato di Van der Waals:

$$p = \frac{nRT}{V - nb} - \frac{n^2 a}{V^2}, \quad \Rightarrow \quad \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \frac{nR}{V - nb}.$$

Pertanto la (3) diventa:

$$\delta Q_2 = \frac{nRT_0}{V - nb} dV.$$

Integrando:

$$Q_2 = \int_{V_0}^{V_f} \frac{nRT_0}{V - nb} dV = nRT_0 \ln \frac{V_f - nb}{V_0 - nb} = nRT_0 \ln 3.$$

Pertanto:

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{\ln 2}{\ln 3} = 0,63.$$

2. Un cilindro diatermico, munito di pistone libero di scorrere, contiene una mole di gas reale assimilabile ad un gas di Van der Waals, in cui $a = 1,4 \ell \cdot \text{atm} \cdot \ell / \text{mol}^2$ e $b = 0,04 \ell / \text{mol}$, che occupa il volume $V_1 = 1 \ell$. Improvvisamente il gas viene fatto espandere contro la pressione atmosferica p_0 fino al volume $V_2 = 4 \ell$. Calcolare il calore scambiato dal gas durante l'espansione.

L'espansione è irreversibile ma, essendo il cilindro diatermico, una volta raggiunto l'equilibrio finale, la temperatura del gas è uguale a quella iniziale.

Per la prima legge della termodinamica, il calore scambiato è dato da

$$Q = \Delta U + \mathcal{L}. \quad (1)$$

Per ricavare ΔU si rammenti che il differenziale dell'energia interna, nelle variabili T e V è

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV = C_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV. \quad (2)$$

Ricordando l'equazione termodinamica di stato,

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

e l'equazione di stato di Van der Waals,

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2},$$

dove V è il volume molare, espresso nel caso del problema in ℓ/mol , si ottiene:

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

Pertanto la (2) diventa:

$$dU = C_V dT + \frac{a}{V^2} dV,$$

e poiché il processo è monotermeo,

$$dU = \frac{a}{V^2} dV.$$

Integrando si ricava:

$$\Delta U = a \left(\frac{1}{V_1} - \frac{1}{V_2} \right) = 1,05 \ell \cdot atm = 106,7 J/mol \quad (3)$$

Il lavoro contro la pressione esterna p_0 è semplicemente

$$\mathcal{L} = p_0 \Delta V = 3 \ell \cdot atm = 304 J \quad (4)$$

Sostituendo la (3) e la (4) nella (1) si ottiene:

$$Q = 410 J.$$

Si osservi che il contributo alla variazione di energia interna è dovuto solo alla variazione di volume.