Approfondimenti

Rinaldo Rui

ultima revisione:
25 marzo 2024

2 Primo Principio della Termodinamica

2.3 Lezione #7

2.3.3 Relazione generale tra c_p e c_V, Relazione di Mayer per i gas perfetti

Per ricavare la relazione generale tra c_p e c_V per un qualunque sistema idrostatico, dobbiamo fare alcune considerazioni quantitative basandoci sull'osservazione sperimentale che il comportamento dei gas reali non si discosta molto da quello dei gas ideali, a parte quando ci si avvicina alla zona della transizione di fase.

Partiamo dalla variazione infinitesima di calore di un sistema idrostatico, scegliendo come coordinate indipendenti la temperatura ed il volume:

$$\delta Q = \left(\frac{\delta Q}{dT}\right)_V dT + \left(\frac{\delta Q}{dV}\right)_T dV = \mu dT + \lambda dV$$

Dalla definizione di calore molare a volume costante c_V, risulta

$$\mu = nc_V = \left(\frac{\delta Q}{dT}\right)_V$$

mentre λ ha le dimensioni di una pressione e pertanto:

$$\delta Q = nc_V dT + \lambda dV$$

Il I Principio della Termodinamica afferma che:

$$\delta Q = dU + pdV$$

dove con p si intende la pressione esterna, uguale alla pressione del gas nel caso di trasformazioni quasi statiche. Dobbiamo a questo punto fare attenzione: λdV rappresenta l'energia che viene trasferita sotto forma di lavoro fatto contro le forze esterne, pdV, più il lavoro necessario per aumentare

l'energia potenziale del sistema (legata alle interazioni molecolari) come abbiamo avuto modo di vedere nel caso dell'equazione di Van der Waals, in cui si ricavava per l'appunto una "pressione effettiva" diversa dalla pressione misurata. Eguagliando le due espressioni di δQ ed esplicitando dU come già visto si ottiene

$$\delta Q = nc_V dT + \lambda dV = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right] dV$$

e risulta immediatamente

$$nc_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \quad ; \quad \lambda = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p$$

A questo punto possiamo valutare il calore molare a pressione costante:

$$c_p = \frac{1}{n}\left(\frac{\delta Q}{dT}\right)_p$$

ed utilizziamo una delle espressioni che abbiamo ricavato per δQ:

$$\delta Q = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right] dV$$

per cui

$$\begin{aligned} c_p &= \frac{1}{n}\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial T}\right)_p + \frac{1}{n}\left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right]\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \\ &= c_V + \frac{\lambda}{n}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \end{aligned}$$

Possiamo facilmente calcolare questa quantità nel caso di gas perfetti, utilizzando l'EoS $pV = nRT$ e $U = U(T)$. Risulta immediatamente

$$\lambda = p \quad \text{e} \quad \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{nR}{p}$$

da cui

$$c_p - c_V = R$$

che va sotto il nome di Relazione di Mayer.

Vogliamo ora trovare un'espressione generale per λ. Sappiamo che λ rappresenta una pressione, e scegliendo T e V come coordinate indipendenti, possiamo scrivere $\lambda = \lambda(T, V)$ e sviluppare in serie di Taylor mantenendo costante il volume

$$\lambda = \lambda(T)_V = \left(\lambda_0 + \left(\frac{\partial \lambda}{\partial T}\right)(T - T_0) + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 \lambda}{\partial T^2}\right)(T - T_0)^2 + ...\right)_V$$

Si osserva sperimentalmente che l'andamento della pressione è lineare con la temperatura (II Legge di Guy Lussac), pertanto la variazione di λ con

la temperatura è praticamente costante e possiamo fermarci al primo ordine dello sviluppo in serie. Inoltre, possiamo fare l'ipotesi che alla temperatura dello zero assoluto la pressione λ si annulli ($\lambda_0 = \lambda(T_0 = 0) = 0$).

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

Se ora facciamo l'ulteriore ipotesi che

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \ll p$$

possiamo approssimare la variazione di λ alla variazione di p al variare della temperatura e scrivere infine [1]

$$\lambda = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V$$

e sostituendo nel calcolo di c_p

$$c_p = c_V + \frac{T}{n} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

e sfruttando la "relazione ciclica" [2]

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

risulta

$$c_p - c_V = -\frac{T}{n} \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p^2$$

Questa relazione ci permette di fare alcune importanti considerazioni:

- $c_p > c_V$ in quanto per ogni sostanza si osserva sperimentalmente che la pressione diminuisce all'aumentare del volume (a temperatura costante);
- Quando $T \to 0$, $c_p \to c_V$, o in altre parole allo *zero assoluto* i due calori molari sono uguali;
- i calori molari sono uguali quando $(\partial V/\partial T)_P = 0$. Nel caso dell'acqua questo succede a circa 4 $°C$, quando la densità è massima.

[1] Dopo che avremo studiato il II Principio della Termodinamica troveremo la seguente relazione

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

che conferma il valore di λ appena ricavato

[2]

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z} \right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y = -1$$

La misura del calore molare a volume costante c_V per i solidi ed i liquidi risulta particolarmente difficile. Ma questa equazione ci permette di determinare c_V avendo misurato c_P. Il valore di c_V ha importanza nel confronto con valori teorici. Abbiamo a suo tempo definito il *coefficiente di dilatazione cubica*

$$\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

ed il *modulo di (in)compressibilità*

$$K_T = -V\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T$$

che ci permettono di scrivere la relazione generale come

$$c_p - c_V = VT\alpha^2 K_T/n$$

Possiamo a questo punto fare un calcolo a titolo di esempio. Conosciamo il calore molare a pressione costante del mercurio a 0 $°C$, $c_P = 27.98$ J/mol/K. Vogliamo determinare c_V. Dalle misure sperimentali conosciamo $\alpha = 1.80 \times 10^{-4}$ K^{-1}, e $K_T = 2.8 \times 10^{10}$ N/m^2. Dobbiamo calcolare V/n, ovvero il volume occupato da una mole di mercurio. Una mole di mercurio pesa 0.200 kg, e la sua densità è $\rho = 13.6 \times 10^3$ kg/m^3, pertanto

$$V/n = 0.200 \text{ [kg/mol] } /13.6 \times 10^3 \text{ kg/m}^3 = 1.47 \times 10^{-5} \text{ [m}^3\text{/mol]}$$

a questo punto possiamo calcolare

$$\frac{V}{n}T\alpha^2 K_T = 1.47 \times 10^{-5} * 273.15 * (1.80 \times 10^{-4})^2 * 2.8 \times 10^{10} = 3.64 \text{ J/K/mol}$$

ed infine $c_V = 27.98 - 3.64 = 24.34$ J/K/mol.