Από ποιες εκφράσεις δίνονται οι τιμές των συντελεστών διαστολής και ισόθερμης συμπιεστότητας για ένα αέριο που ακολουθεί την καταστατική εξίσωση van der Waals; Εξαρτάται η εσωτερική ενέργεια από την πίεση (πέρα από την θερμοκρασία);

<u>Λύση</u>:

Ζητούνται ο συντελεστής διαστολής $\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$ και ο συντελεστής συμπιεστότητας $\kappa_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$

Η εξίσωση van der Waals είναι $\left(P + \frac{an^2}{V^2}\right)(V - nb) = nRT$. Αν προσπαθήσουμε να υπολογίσουμε αυτές τις παραγώγους, πρέπει να επιλύσουμε την εξίσωση van der Waals ως προς V. Με πράξεις προκύπτει η εξίσωση

$PV^3 - PnbV^2 + an^2V - an^3b - nRTV^2 = 0$ η οποία δεν μπορεί να επιλυθεί εύκολα. Αντιθέτως, είναι εύκολο να επιλυθεί ως προς πίεση ή θερμοκρασία και να υπολογίσουμε τις αντίστροφες παραγώγους.

Συγκεκριμένα έχουμε

$$P = \frac{nRT}{(V - nb)} - \frac{an^2}{V^2} \quad \text{και} \quad T = \frac{\left(P + \frac{an^2}{V^2}\right)(V - nb)}{nR}$$

απ' όπου υπολογίζονται οι παράγωγοι ως προς V.

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = -\frac{nRT}{(V - nb)^2} + \frac{2an^2}{V^3} = -\frac{P + \frac{an^2}{V^2}}{V - nb} + \frac{2an^2}{V^3} = -\frac{PV^3 - an^2V - 2abn^3}{V^3(V - nb)} \quad \text{και}$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P = \frac{P + \frac{an^2}{V^2} - \frac{2an^2}{V^3}(V - nb)}{nR} = \frac{PV^3 - an^2V + 2abn^3}{nRV^3}$$

Οπότε προκύπτουν οι σχέσεις

$$\kappa_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T^{-1} = \frac{V^2(V - nb)}{PV^3 - an^2V - 2abn^3} \quad \text{και}$$

$$\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P^{-1} = \frac{nRV^2}{PV^3 - an^2V + 2abn^3}$$

Στο τελευταίο ερώτημα, αυτό που λέει η άσκηση είναι το εξής. Αν θεωρήσουμε ότι γενικά η εσωτερική ενέργεια είναι συνάρτηση πίεσης και θερμοκρασίας, μπορούμε να γράψουμε

$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T dP$ και θέλουμε να μάθουμε αν η δεύτερη παράγωγος που εμφανίζεται στο dU είναι ή δεν είναι 0.

Γνωρίζουμε την θεμελιώδη εξίσωση για την εσωτερική ενέργεια σε διαφορική μορφή $dU = TdS - PdV$ και χρειαζόμαστε την $\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T$. Αυτή μπορεί να προκύψει με δύο τρόπους που καταλήγουν στο ίδιο ακριβώς αποτέλεσμα, αλλά ο ένας αποτελεί συντόμευση του άλλου.

Αναλυτικά: Γράφουμε τις μεταβλητές του U, δηλ. τις S και V ως συναρτήσεις των P και T.

$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T dP$ και $dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP$.

Με αντικατάσταση έχουμε.

$$dU = T\left[\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T dP\right] - P\left[\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP\right] =$$

$$= \left[T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P - V\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P\right]dT + \left[T\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T - P\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T\right]dP$$

Από σύγκριση με την πρώτη σχέση προκύπτει

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

Στην ίδια σχέση θα καταλήξουμε και με απ’ ευθείας «διαίρεση» της πρώτης σχέσεως με d*P* υπό σταθερή θερμοκρασία.

Η πρώτη από τις παραγώγους της τελευταίας σχέσεως απαιτεί σχέση Maxwell για να υπολογισθεί και συγκεκριμένα αυτήν που προκύπτει από την έκφραση του $dG = -SdT + VdP$, οπότε: $\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$.

Επομένως $\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T = -T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - P\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$ ή $\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T = -T\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P^{-1} - P\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T^{-1}$

Αντικαθιστούμε σε αυτήν τις παραγώγους της πιέσεως και της θερμοκρασίας ως προς όγκο, τις οποίες υπολογίσαμε παραπάνω.

$$\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T = -\frac{T}{\dfrac{PV^3 - an^2V + 2abn^3}{nRV^3}} - \frac{P}{-\dfrac{PV^3 - an^2V - 2abn^3}{V^3(V-nb)}} =$$

$$= -\frac{V^3}{PV^3 - an^2V - 2abn^3}\left[nRT + P(V-nb)\right] =$$

$$= -\frac{V^3}{PV^3 - an^2V - 2abn^3}\left[\left(P + \frac{an^2}{V^2}\right)(V-nb) - P(V-nb)\right] = -\frac{an^2V(V-nb)}{PV^3 - an^2V - 2abn^3} \neq 0$$

απ’ όπου φαίνεται ότι η εσωτερική ενέργεια εξαρτάται από την πίεση και από την θερμοκρασία σε αέριο van der Waals.

6/4/2015