

RENDICONTI *del* SEMINARIO MATEMATICO *della* UNIVERSITÀ DI PADOVA

RINALDO BORGHESANI

Sul legame tra pressione e temperatura nell'equilibrio di fase di una sostanza

Rendiconti del Seminario Matematico della Università di Padova,
tome 41 (1968), p. 235-251

http://www.numdam.org/item?id=RSMUP_1968__41__235_0

© Rendiconti del Seminario Matematico della Università di Padova, 1968, tous droits réservés.

L'accès aux archives de la revue « Rendiconti del Seminario Matematico della Università di Padova » (<http://rendiconti.math.unipd.it/>) implique l'accord avec les conditions générales d'utilisation (<http://www.numdam.org/conditions>). Toute utilisation commerciale ou impression systématique est constitutive d'une infraction pénale. Toute copie ou impression de ce fichier doit contenir la présente mention de copyright.

NUMDAM

*Article numérisé dans le cadre du programme
Numérisation de documents anciens mathématiques*
<http://www.numdam.org/>

SUL LEGAME TRA PRESSIONE E TEMPERATURA NELL'EQUILIBRIO DI FASE DI UNA SOSTANZA

RINALDO BORGHESANI *)

SUNTO: In questo articolo l'autore, dopo aver richiamato la ben nota equazione di Clapeyron per una sostanza isolata — chimicamente omogenea e fisicamente isotropa —, deduce da essa la molto meno conosciuta equazione di Tammann in maniera del tutto generale.

In secondo luogo, dimostra come la suddetta equazione di Tammann sia integrabile per quadrature e permetta di determinare il legame tra pressione e temperatura per un qualsiasi cambiamento di fase.

Infine applica il risultato trovato al caso della sublimazione, sia per « vapori ideali » sia per « vapori reali » descrivibili cioè dall'equazione del viriale.

SUMMARY: In this article the author, after having recalled the well known Clapeyron equation for an isolated substance — chemically homogeneous and physically isotropic —, gives a general derivation of the less known Tammann's equation.

In the second place, he shows that the above mentioned Tammann's equation is integrable by quadratures and allows to establish the relation between pressure and temperature for any change of phase.

At last he applies the result to the case of sublimation, both for « ideal vapours » and « real vapours » which are described by the virial equation.

*) Lavoro svolto nell'ambito del gruppo di Ricerca Matematica n° 41.

Indirizzo dell'A.: Istituto Matematico - Università di Genova - Via L. B. Alberti n° 4 Genova.

A) L'equazione di Clapeyron.

Consideriamo una generica sostanza isolata, cioè non soggetta a nessun campo di forze esterno, chimicamente omogenea e fisicamente isotropa che subisce un cambiamento di fase cioè un processo di fusione o di vaporizzazione o di sublimazione.

Assumendo che la sostanza nel suo insieme sia in equilibrio termodinamico — vedi il § 25 del Cap. II ed i §§ 77 e 78 del cap. VII di [1] —, le temperature e le pressioni della fase « 1 » e della fase « 2 » della suddetta sostanza debbono risultare uniformi ed eguali tra di loro, cioè :

$$(A.1) \quad T_1 = T_2 \quad e$$

$$p_1 = p_2.$$

Inoltre, sempre per l'equilibrio termodinamico della sostanza, dovranno risultare eguali le entalpie libere molari (potenziali di Gibbs) delle due fasi :

$$(A.2) \quad G_1(T, p) = G_2(T, p).$$

Ne segue che la pressione e la temperatura delle due fasi in equilibrio sono legate dalla relazione :

$$(A.3) \quad p = p(T)$$

che fornisce la cosiddetta « curva di equilibrio » delle due fasi stesse nel piano rappresentativo (T, p) . Noi ci proponiamo di ricavare l'equazione cui soddisfa la funzione $p = p(T)$ e di integrarla.

Derivando la (A.2) totalmente rispetto alla temperatura T , dato che la pressione p e la temperatura T sono legate dalla (A.3), si ottiene :

$$(A.4) \quad \frac{dG_1}{dT} = \frac{dG_2}{dT},$$

cioè

$$(A.5) \quad \left(\frac{\partial G_1}{\partial T}\right)_p + \left(\frac{\partial G_1}{\partial p}\right)_T \frac{dp}{dT} = \left(\frac{\partial G_2}{\partial T}\right)_p + \left(\frac{\partial G_2}{\partial p}\right)_T \frac{dp}{dT}.$$

Essendo — vedi i §§ 14 e 24 del cap. II di [1] — :

$$(A.6) \quad dG = -SdT + Vdp,$$

risulta :

$$(A.7) \quad \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S \quad \text{e} \quad \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V,$$

dove V ed S sono rispettivamente il volume e l'entropia molari. Sostituendo nella (A.5) si trova :

$$(A.8) \quad -S_1 dT + V_1 dp = -S_2 dT + V_2 dp,$$

cioè

$$(A.9) \quad \frac{dp}{dT} = \frac{S_2 - S_1}{V_2 - V_1},$$

avendo assunto che risulti sempre $V_2 - V_1 \neq 0$.

D'altra parte, per la isotermità del cambiamento di fase e per il 2° principio della termodinamica, si ha :

$$(A.10) \quad \lambda = \int_1^2 T dS = T \int_1^2 dS = T(S_2 - S_1),$$

dove λ è il cosiddetto « calore molare di trasformazione ». Allora dalla (A.9) e dalla (A.10) segue :

$$(A.11) \quad \frac{dp}{dT} = \frac{\lambda}{T(V_2 - V_1)}$$

che è la ben nota equazione di Clapeyron di importanza fondamentale.

B) L'equazione di Tammann.

Consideriamo la entropia molare S della sostanza in esame che è funzione soltanto delle due variabili termodinamiche T e p . Risulta

allora :

$$(B.1) \quad TdS = T \left[\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T dp \right] = \\ = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p dT + T \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T dp .$$

Introduciamo il calore molare isobaro

$$(B.2) \quad C_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p$$

nonchè il coefficiente molare isobaro di dilatazione :

$$(B.3) \quad \alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p .$$

Avuto riguardo alla ben nota formula

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

la (B.1) assume la forma seguente :

$$(B.4) \quad TdS = C_p dT - \alpha V T dp .$$

Allora dalla definizione del calore molare di trasformazione (A.10), differenziando e tenendo conto di (A.9) e di (B.4), si desume :

$$d\lambda = Td(S_2 - S_1) + (S_2 - S_1) dT = \\ = TdS_2 - TdS_1 + (S_2 - S_1) dT = \\ = C_{p_2} dT - \alpha_2 V_2 T dp - C_{p_1} dT + \alpha_1 V_1 T dp + (V_2 - V_1) dp = \\ = (C_{p_2} - C_{p_1}) dT + [(V_2 - V_1) - (\alpha_2 V_2 - \alpha_1 V_1) T] dp .$$

Si perviene così all'equazione

$$(B.5) \quad \frac{d\lambda}{dT} = C p_2 - C p_1 + [(V_2 - V_1) - (\alpha_2 V_2 - \alpha_1 V_1) T] \frac{dp}{dT}.$$

che fu, per altra via, già dedotta da Kirchoff.

D'altra parte dalla equazione di Clapeyron (A.11), risolvendo rispetto a λ e derivando totalmente rispetto a T , si trae:

$$\begin{aligned} \frac{d\lambda}{dT} &= \frac{d}{dT} \left[T (V_2 - V_1) \frac{dp}{dT} \right] = \\ &= (V_2 - V_1) \frac{dp}{dT} + T \frac{d(V_2 - V_1)}{dT} \frac{dp}{dT} + T (V_2 - V_1) \frac{d^2 p}{dT^2} = \\ &= (V_2 - V_1) \frac{dp}{dT} + T \left\{ \left[\frac{\partial (V_2 - V_1)}{\partial T} \right]_p + \left[\frac{\partial (V_2 - V_1)}{\partial p} \right]_T \frac{dp}{dT} \right\} \frac{dp}{dT} + \\ &+ T (V_2 - V_1) \frac{d^2 p}{dT^2} = \\ &= (V_2 - V_1) \frac{dp}{dT} + \left[\left(\frac{\partial V_2}{\partial T} \right)_p - \left(\frac{\partial V_1}{\partial T} \right)_p \right] T \frac{dp}{dT} + \left[\left(\frac{\partial V_2}{\partial p} \right)_T - \left(\frac{\partial V_1}{\partial p} \right)_T \right] \cdot \\ (B.6) \quad &T \left(\frac{dp}{dT} \right)^2 + T (V_2 - V_1) \frac{d^2 p}{dT^2} = \\ &= (V_2 - V_1) \frac{dp}{dT} + (\alpha_2 V_2 - \alpha_1 V_1) T \frac{dp}{dT} - (\beta_2 V_2 - \beta_1 V_1) T \left(\frac{dp}{dT} \right)^2 + \\ &+ T (V_2 - V_1) \frac{d^2 p}{dT^2}, \end{aligned}$$

avendo introdotto i coefficienti molari di dilatazione isobara delle due fasi, espressi da (B.3), ed i coefficienti molari di compressione isoterma delle due fasi espressi da:

$$(B.7) \quad \beta_1 = - \frac{1}{V_1} \left(\frac{\partial V_1}{\partial p} \right)_T, \quad \beta_2 = - \frac{1}{V_2} \left(\frac{\partial V_2}{\partial p} \right)_T.$$

Confrontando la relazione (B.5) con la relazione (B.6) si ottiene :

$$(B.8) \quad Cp_2 - Cp_1 + [(V_2 - V_1) - (\alpha_2 V_2 - \alpha_1 V_1) T] \frac{dp}{dT} = \\ = (V_2 - V_1) \frac{dp}{dT} + (\alpha_2 V_2 - \alpha_1 V_1) T \frac{dp}{dT} - (\beta_2 V_2 - \beta_1 V_1) T \left(\frac{dp}{dT} \right)^2 + \\ + T(V_2 - V_1) \frac{d^2 p}{dT^2}.$$

Sopprimendo il termine comune $(V_2 - V_1) \frac{dp}{dT} = \frac{\lambda}{T}$, si perviene alla equazione :

$$(B.9) \quad T(V_2 - V_1) \frac{d^2 p}{dT^2} + 2(\alpha_2 V_2 - \alpha_1 V_1) T \frac{dp}{dT} - \\ - (\beta_2 V_2 - \beta_1 V_1) T \left(\frac{dp}{dT} \right)^2 - (Cp_2 - Cp_1) = 0,$$

imponendo $T > 0$ (con il che si esclude lo zero assoluto della scala termodinamica) e ricordando che deve essere $V_2 - V_1 \neq 0$, la (B.9) ci porge :

$$(B.10) \quad \frac{d^2 p}{dT^2} + 2 \frac{\alpha_2 V_2 - \alpha_1 V_1}{V_2 - V_1} \frac{dp}{dT} - \\ - \frac{\beta_2 V_2 - \beta_1 V_1}{V_2 - V_1} \left(\frac{dp}{dT} \right)^2 - \frac{1}{T} \frac{Cp_2 - Cp_1}{V_2 - V_1} = 0.$$

La (B.10), che brevemente può scriversi :

$$(B.11) \quad \boxed{\frac{d^2 p}{dT^2} + \mathcal{A}(T, p) \frac{dp}{dT} + \mathcal{B}(T, p) \left(\frac{dp}{dT} \right)^2 + \mathcal{C}(T, p) = 0},$$

è una equazione differenziale del secondo ordine non lineare a coefficienti variabili nella funzione incognita $p = p(T)$, che chiameremo

« equazione di Tamman » in quanto ricavata per la prima volta dal fisico Gustav Tammann seguendo un procedimento molto diverso e nel caso particolare della fusione ¹⁾.

In conseguenza del loro significato termodinamico, i coefficienti dell'equazione (B.11) possono venire espressi in forma molto opportuna. Si ha precisamente :

$$(B.12) \quad \mathcal{A}(T, p) = 2 \frac{\alpha_2 V_2 - \alpha_1 V_1}{V_2 - V_1} = 2 \frac{\left(\frac{\partial V_2}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial V_1}{\partial T}\right)_p}{V_2 - V_1} =$$

$$= 2 \frac{1}{V_2 - V_1} \left[\frac{\partial (V_2 - V_1)}{\partial T} \right]_p = 2 \frac{\frac{\partial f(T, p)}{\partial T}}{f(T, p)} ;$$

$$(B.13) \quad \mathcal{B}(T, p) = - \frac{\beta_2 V_2 - \beta_1 V_1}{V_2 - V_1} = - \frac{\left(\frac{\partial V_2}{\partial p}\right)_T + \left(\frac{\partial V_1}{\partial p}\right)_T}{V_2 - V_1} =$$

$$= \frac{1}{V_2 - V_1} \left[\frac{\partial (V_2 - V_1)}{\partial p} \right]_T = \frac{\frac{\partial f(T, p)}{\partial p}}{f(T, p)} ,$$

avendo introdotto la funzione nota di T e p :

$$(B.14) \quad V_2 - V_1 = f(T, p)$$

la cui conoscenza è legata a quella delle equazioni di stato delle due fasi.

¹⁾ Si deve peraltro rilevare che Tammann stabilì la sua equazione — sostanzialmente equivalente alla (B.10) anche se scritta in forma lievemente diversa — solo allo scopo di verificare la natura geometrica delle curve di equilibrio e non con l'intento di stabilire il legame tra pressione e temperatura, sia pur nel caso particolare della fusione — v. vol. III di [3] — .

Equazioni differenziali del tipo (B.11), prescindendo dalla loro origine termodinamica e quindi con coefficienti del tutto arbitrari ed indipendenti, furono incontrate altresì dai matematici francesi Picard, Painlevé e Gambier nei loro studi sulle equazioni differenziali nel campo complesso — vedi cap. XIV di [4] — .

Per ciò che riguarda il terzo coefficiente, dobbiamo ricordare la seguente ben nota relazione termodinamica — vedi la formula (16.2) del § 16 di [1] — :

$$(B.15) \quad \left(\frac{\partial C_p}{\partial p} \right)_T = - T \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2} \right)_p .$$

Applicando la (B.15) a ciascuna fase e sottraendo m. a m. si ottiene

$$\left(\frac{\partial C_{p_2}}{\partial p} \right)_T - \left(\frac{\partial C_{p_1}}{\partial p} \right)_T = - T \left(\frac{\partial^2 V_2}{\partial T^2} \right)_p + T \left(\frac{\partial^2 V_1}{\partial T^2} \right)_p ,$$

ossia :

$$(B.16) \quad \left[\frac{\partial (C_{p_2} - C_{p_1})}{\partial p} \right]_T = - T \left[\frac{\partial^2 (V_2 - V_1)}{\partial T^2} \right]_p .$$

Integrando rispetto alla pressione ambo i membri della (B.16), fra un prefissato valore p_0 ed il generico valore p , si trova :

$$(B.17) \quad C_{p_2}(T, p) - C_{p_1}(T, p) = \int_{p_0}^p \left\{ - T \left[\frac{\partial^2 (V_2 - V_1)}{\partial T^2} \right]_{\pi} \right\} d\pi + \\ + C_{p_2}(T, p_0) - C_{p_1}(T, p_0) = \\ = - T \frac{\partial^2}{\partial T^2} \left[\int_{p_0}^p (V_2 - V_1) d\pi \right] + C_{p_2}(T, p_0) - C_{p_1}(T, p_0) = \\ = - T \frac{\partial^2}{\partial T^2} \left[\int_{p_0}^p f(T, \pi) d\pi \right] + g(T),$$

avendo introdotto la funzione di T :

$$(B.18) \quad C_{p_2}(T, p_0) - C_{p_1}(T, p_0) = g(T),$$

ed avuto riguardo alla (B.14).

Il terzo coefficiente dell'equazione (B.11) assume pertanto la forma seguente :

$$\begin{aligned}
 \text{(B.19)} \quad c(T, p) &= -\frac{1}{T} \frac{C_{p_2} - C_{p_1}}{V_2 - V_1} = \\
 &= -\frac{1}{T} \frac{-T \frac{\partial^2}{\partial T^2} \left[\int_{p_0}^p f(T, \pi) d\pi \right] + g(T)}{f(T, p)} = \\
 &= \frac{1}{f(T, p)} \frac{\partial^2}{\partial T^2} \left[\int_{p_0}^p f(T, \pi) d\pi \right] - \frac{g(T)}{Tf(T, p)}.
 \end{aligned}$$

In definitiva i tre coefficienti della equazione (B.11) dipendono solamente da due funzioni che hanno un ben preciso significato fisico. Esse sono le seguenti :

$$\text{(B.20)} \quad V_2(T, p) - V_1(T, p) = f(T, p),$$

$$\text{(B.21)} \quad C_{p_2}(T, p_0) - C_{p_1}(T, p_0) = g(T).$$

È importante rilevare che le due funzioni *note* $f(T, p)$ e $g(T)$ rappresentano il massimo di informazione indispensabile e nel contempo compatibile che è possibile fornire di una fase e dell'altra.

L'equazione (B.11), tenendo conto delle (B.12), (B.13), (B.17), può scriversi così :

$$\begin{aligned}
 \text{(B.22)} \quad \frac{d^2 p}{dT^2} + 2 \frac{\frac{\partial f(T, p)}{\partial T}}{f(T, p)} \frac{dp}{dT} + \frac{\frac{\partial f(T, p)}{\partial p}}{f(T, p)} \left(\frac{dp}{dT} \right)^2 + \\
 + \frac{1}{f(T, p)} \frac{\partial^2}{\partial T^2} \left[\int_{p_0}^p f(T, \pi) d\pi \right] - \frac{g(T)}{Tf(T, p)} = 0.
 \end{aligned}$$

Si perviene così alla seguente equazione che è fondamentale per il nostro problema :

$$(B.23) \quad f(T, p) \frac{d^2 p}{dT^2} + 2 \frac{\partial f(T, p)}{\partial T} \frac{dp}{dT} + \frac{\partial f(T, p)}{\partial p} \left(\frac{dp}{dT} \right)^2 + \\ + \frac{\partial^2}{\partial T^2} \left[\int_{p_0}^p f(T, \pi) d\pi \right] = \frac{g(T)}{T}.$$

Introdotta la funzione

$$(B.24) \quad F(T, p) = \int_{p_0}^p f(T, \pi) d\pi,$$

si desume :

$$(B.25) \quad f(T, p) = \frac{\partial F(T, p)}{\partial p},$$

$$(B.26) \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial f(T, p)}{\partial T} = \frac{\partial^2 F(T, p)}{\partial T \partial p} \\ \frac{\partial f(T, p)}{\partial p} = \frac{\partial^2 F(T, p)}{\partial p^2}. \end{array} \right.$$

La (B.23) assume così la semplice forma seguente :

$$(B.27) \quad \frac{\partial F(T, p)}{\partial p} \frac{d^2 p}{dT^2} + 2 \frac{\partial^2 F(T, p)}{\partial T \partial p} \frac{dp}{dT} + \\ + \frac{\partial^2 F(T, p)}{\partial p^2} \left(\frac{dp}{dT} \right)^2 + \frac{\partial^2 F(T, p)}{\partial T^2} = \frac{g(T)}{T}.$$

È importante ora osservare che il primo membro della (B.27) non è altro in effetti che la derivata totale seconda della funzione $F(T, p)$. Questa circostanza ci consentirà di determinare immediatamente l'integrale generale dell'equazione del problema.

Si trova invero

$$(B.28) \quad \frac{dF(T, p)}{dT} = \frac{\partial F(T, p)}{\partial T} + \frac{\partial F(T, p)}{\partial p} \frac{dp}{dT},$$

$$(B.29) \quad \begin{aligned} \frac{d^2 F(T, p)}{dT^2} &= \frac{d}{dT} \left[\frac{\partial F(T, p)}{\partial T} + \frac{\partial F(T, p)}{\partial p} \frac{dp}{dT} \right] = \\ &= \frac{\partial^2 F(T, p)}{\partial T^2} + \frac{\partial^2 F(T, p)}{\partial T \partial p} \frac{dp}{dT} + \frac{\partial F(T, p)}{\partial p} \frac{d^2 p}{dT^2} + \\ &+ \left[\frac{\partial^2 F(T, p)}{\partial T \partial p} + \frac{\partial^2 F(T, p)}{\partial p^2} \frac{dp}{dT} \right] \frac{dp}{dT} = \\ &= \frac{\partial^2 F(T, p)}{\partial T^2} + \frac{\partial^2 F(T, p)}{\partial p^2} \left(\frac{dp}{dT} \right)^2 + \\ &+ 2 \frac{\partial^2 F(T, p)}{\partial T \partial p} \frac{dp}{dT} + \frac{\partial F(T, p)}{\partial p} \frac{d^2 p}{dT^2}; \end{aligned}$$

e si conclude così appunto che una scrittura diversa della (B.27) è la seguente:

$$(B.30) \quad \frac{d^2 F(T, p)}{dT^2} = \frac{g(T)}{T}.$$

Integrando la (B.30) si trova:

$$(B.31) \quad F(T, p) = \int_{T_0}^T dt \int_{p_0}^p d\tau \frac{g(\tau)}{\tau} + aT + b,$$

ossia

$$(B.32) \quad \int_{p_0}^p f(T, \pi) d\pi = \int_{T_0}^T dt \int_{p_0}^p d\tau \frac{g(\tau)}{\tau} + aT + b.$$

Ricordando le (B.20) e (B.21), si ha più esplicitamente :

$$(B.33) \quad \int_{p_0}^p [V_2(T, \pi) - V_1(T, \pi)] d\pi = \\ = \int_{T_0}^T dt \int_{T_0}^t d\tau \frac{C_{p_2}(\tau, p_0) - C_{p_1}(\tau, p_0)}{\tau} + aT + b,$$

La relazione suscritta rappresenta l'integrale generale della equazione di Tammann (B.11) o, se si vuole, della equazione di Clapeyron (A.11) in quanto fornisce implicitamente ²⁾ la funzione $p = p(T)$ per un qualsiasi cambiamento di fase, quando di ciascuna fase siano note le grandezze espresse dalle (B.20) e (B.21).

Prima di passare alle applicazioni della (B.33) è interessante rilevare una elegante relazione termodinamica che emerge dalla (B.17) e dalla (B.30). Dalla (B.17) segue

$$\frac{C_{p_2}(T, p) - C_{p_1}(T, p)}{T} = - \frac{\partial^2}{\partial T^2} \left[\int_{p_0}^p [V_2(T, \pi) - V_1(T, \pi)] d\pi \right] + \\ + \frac{C_{p_2}(T, p_0) - C_{p_1}(T, p_0)}{T},$$

mentre la (B.30) ci porge :

$$\frac{C_{p_2}(T, p_0) - C_{p_1}(T, p_0)}{T} = \frac{d^2}{dT^2} \left[\int_{p_0}^p [V_2(T, \pi) - V_1(T, \pi)] d\pi \right].$$

²⁾ Si osservi che vi è sempre la possibilità di esplicitare univocamente la pressione p come funzione della temperatura T . Tale possibilità è garantita dalla condizione del Dini

$$\frac{\partial}{\partial p} \left[\int_{p_0}^p [V_2(T, \pi) - V_1(T, \pi)] d\pi \right] = V_2(T, p) - V_1(T, p) \neq 0$$

che è sempre verificata.

Risulta pertanto :

$$(B.34) \quad \frac{C_{p_2}(T, p) - C_{p_1}(T, p)}{T} = \frac{d^2}{dT^2} \left[\int_{p_0}^p [V_2(T, \pi) - V_1(T, \pi)] d\pi \right] - \\ - \frac{\partial^2}{\partial T^2} \left[\int_{p_0}^p [V_2(T, \pi) - V_1(T, \pi)] d\pi \right].$$

La (B.34) è un legame tra i calori molari isobari di una determinata sostanza quando sia nota la curva di equilibrio $p = p(T)$.

C) Caso della sublimazione.

Quando il passaggio di stato è la sublimazione, cioè il passaggio reversibile dalla fase solida alla fase di vapore, si suole assumere per la fase solida :

$$(C.1) \quad V_1(T, p) \equiv 0.$$

Dalla (B.33) discende quindi l'equazione :

$$(C.2) \quad \int_{p_0}^p V_2(T, \pi) d\pi = \int_{T_0}^T dt \int_{\bar{t}_0}^t d\tau \frac{C_{p_2}(\tau, p_0) - C_{p_1}(\tau, p_0)}{\tau} + aT + b$$

che permette di determinare le cosiddette curve di « tensione di vapore » nei diversi casi, corrispondenti alle varie equazioni di stato per la fase di vapore.

(i) Assumiamo che il vapore si comporti come un *gas ideale* e pertanto soddisfi alla equazione di stato :

$$(C.3) \quad p V_2 = kT,$$

essendo $k = \frac{R}{N}$ la costante di Boltzmann. Allora dalla (C.2) segue

$$(C.4) \quad \int_{p_0}^p \frac{k T}{\pi} d\pi = \int_{x_0}^T dt \int_{x_0}^t d\tau \frac{C_{p_2}(\tau, p_0) - C_{p_1}(\tau, p_0)}{\tau} + a T + b,$$

cioè :

$$(C.5) \quad \log \frac{p}{p_0} = \frac{1}{kT} \int_{x_0}^T dt \int_{x_0}^t d\tau \frac{C_{p_2}(\tau, p_0) - C_{p_1}(\tau, p_0)}{\tau} + b'/T + a'$$

$$\text{con} \quad a' = \frac{a}{k}, \quad b' = \frac{b}{k}.$$

Se inoltre riteniamo che i calori molari siano indipendenti dalla temperatura nell'intervallo considerato e quindi si riducano a costanti, allora dalla (C.5) si trae :

$$\begin{aligned} (C.6) \quad \log \frac{p}{p_0} &= \frac{C_{p_2} - C_{p_1}}{kT} \int_{x_0}^T dt \int_{x_0}^t d\tau \frac{1}{\tau} + \frac{b'}{T} + a' = \\ &= \frac{C_{p_2} - C_{p_1}}{kT} \left(\int_{x_0}^T dt \log t - \log T_0 \int_{x_0}^T dt \right) + \frac{b'}{T} + a' = \\ &= \frac{C_{p_2} - C_{p_1}}{k} \log \frac{T}{T_0} + \left(\frac{b'}{T_0} + \frac{C_{p_2} - C_{p_1}}{k} \right) \frac{1}{\frac{T}{T_0}} + \\ &+ a' - \frac{C_{p_2} - C_{p_1}}{k} = \\ &= \frac{C_{p_2} - C_{p_1}}{k} \log \frac{T}{T_0} + \frac{b''}{\frac{T}{T_0}} + a'', \end{aligned}$$

avendo posto :

$$a'' = a' - \frac{C_{p_2} - C_{p_1}}{k}$$

$$b'' = \frac{b'}{T_0} + \frac{C_{p_2} - C_{p_1}}{k}.$$

Si perviene così alla ben nota relazione di Dupré — vedi cap. VII di [2] — :

$$(C.7) \quad \log \frac{p}{p_0} = \frac{C_{p_2} - C_{p_1}}{k} \log \frac{T}{T_0} + \frac{b''}{T} + a'',$$

che esprime la tensione di vapore di un processo di sublimazione a gas ideale.

(ii) Assumiamo che il vapore si comporti come un *gas reale* descritto da uno sviluppo del viriale, cioè da uno sviluppo in serie del tipo :

$$(C.8) \quad p V_2 = kT [1 + B_1(T)p + B_2(T)p^2 + \dots] =$$

$$= kT \left[1 + \sum_1^{\infty} B_j(T)p^j \right],$$

dove i coefficienti $B_j(T)$ — $j = 1, 2, 3, \dots$ sono i cosiddetti coefficienti del viriale che descrivono le caratteristiche di interazione (a coppie, a terne, ecc. ecc.) degli atomi o delle molecole del vapore ³⁾.

³⁾ Come noto la (C.8) esprime la più generale equazione di stato dei gas reali. In particolare nel caso in cui si abbia :

$$B_1(T) = \xi - \frac{\eta}{kT} \quad (\xi > 0, \eta > 0)$$

e

$$B_j(T) = 0 \quad \text{per } j > 1,$$

lo sviluppo (C.8) conduce alla equazione di stato di Van der Waals — vedi § 73 del cap. VII di [1] — . Si trova così precisamente :

$$\left(p + \frac{\eta}{V_2^2} \right) (V_2 - \xi) = kT.$$

Allora dalla relazione (C.2) si trae

$$(C.9) \quad \int_{p_0}^p \left[\frac{kT}{\pi} + \frac{kT}{\pi} \sum_1^{\infty} B_j(T) \pi^j \right] d\pi = \\ = \int_{x_0}^T dt \int_{x_0}^t d\tau \frac{C_{p_2}(\tau, p_0) - C_{p_1}(\tau, p_0)}{\tau} + aT + b,$$

cioè :

$$(C.10) \quad \log \frac{p}{p_0} + \int_{p_0}^p \sum_1^{\infty} B_j(T) \pi^{j-1} d\pi = \\ = \frac{1}{kT} \int_{x_0}^T dt \int_{x_0}^t d\tau \frac{C_{p_2}(\tau, p_0) - C_{p_1}(\tau, p_0)}{\tau} + b'/T + a'.$$

Per l'uniforme convergenza della serie del viriale, risulta :

$$(C.11) \quad \int_{p_0}^p \sum_1^{\infty} B_j(T) \pi^{j-1} d\pi = \sum_1^{\infty} B_j(T) \int_{p_0}^p \pi^{j-1} d\pi = \\ = \sum_1^{\infty} B_j(T) \frac{p^j - p_0^j}{j} = \sum_1^{\infty} B_j^*(T) \left(\frac{p}{p_0} \right)^j - \sum_1^{\infty} B_j^*(T),$$

dove s'è posto :

$$(C.12) \quad B_j^*(T) = \frac{B_j(T)}{j} p_0^j.$$

La (C.10) può quindi scriversi nella forma seguente :

$$(C.13) \quad \log \frac{p}{p_0} + \sum_1^{\infty} B_j^*(T) \left(\frac{p}{p_0} \right)^j = \frac{1}{kT} \int_{x_0}^T dt \int_{x_0}^t d\tau \frac{C_{p_2}(\tau, p_0) - C_{p_1}(\tau, p_0)}{\tau} + \\ + \frac{b'}{T} + a' + \sum_1^{\infty} B_j^*(T).$$

Qualora i calori molari isobari possano ritenersi indipendenti dalla temperatura nell'intervallo considerato, la (C.12) ci porge :

$$(C.14) \quad \log \frac{p}{p_0} + \sum_1^{\infty} B_j^* \left(\frac{T}{T_0} \right) \cdot \left(\frac{p}{p_0} \right)^j = \\ = \frac{C_{p_2} - C_{p_1}}{k} \log \frac{T}{T_0} + \frac{b''}{T} + a'' + \sum_1^{\infty} B_j^* \left(\frac{T}{T_0} \right).$$

Si ottiene così una interessante generalizzazione della relazione di Duprè (C.7).

Mi sento in dovere di ringraziare il dottor Enrico Massa dell'Istituto di Fisica Teorica dell'Università di Genova per i numerosi consigli da lui ricevuti.

Rivolgo un ringraziamento particolare al prof. Edoardo Storchi direttore del gruppo di ricerca matematico n° 41 cui appartengo per il continuo incoraggiamento ed il valido aiuto prestatomi: a lui si deve l'introduzione della funzione $F(T, p)$ e la trasformazione dell'equazione del problema (B.23) nella forma compatta (B.30).

BIBLIOGRAFIA

- [1] L. D. LANDAU - E. M. LIFSCHITZ, *Statistical Physics*. Pergannon Press, 1959.
- [2] E. ROCARD, *Thermodynamique*. Dunod, 1952.
- [3] J. R. PARTINGTON, *An advanced treatise on Physical Chemistry*. Vol. III, 1951
- [4] E. L. INCE, *Ordinary differential equations*. Dover, 1956.

Manoscritto pervenuto in redazione il 24-5-68