RENDICONTI
del
SEMINARIO MATEMATICO
della
UNIVERSITÀ DI PADOVA

RINALDO BORGHESANI

Sul legame tra pressione e temperatura nell'equilibrio di fase di una sostanza elettricamente o magneticamente polarizzata

Rendiconti del Seminario Matematico della Università di Padova, tome 46 (1971), p. 127-136

<http://www.numdam.org/item?id=RSMUP_1971__46__127_0>

SUL LEGAME TRA PRESSIONE E TEMPERATURA NELL'EQUILIBRIO DI FASE DI UNA SOSTANZA ELETTRICAMENTE O MAGNETICAMENTE POLARIZZATA

RINALDO BORGHESANI *)

SUMMARY - In this article the author purposes to extend the results of a previous note to the case of a substance — chemically homogeneous and physically isotropic-which is placed in an external uniform electrical or magnetical field. The author attains to generalizations of relations given in the previous work and, as a particular case, he examines the process of « polarized » sublimation giving extensions of previously extablished formulas.

A) **Termodinamica di una sostanza polarizzata.**

Consideriamo un sistema costituito da una mole di sostanza chimicamente omogenea, fisicamente isotropa e sottoposta all'azione di un campo esterno uniforme elettrostatico o magnetostatico (campo polarizzante).

Per la isotropia della sostanza i due vettori $\vec{E}$ (campo elettrico) e $\vec{D}$ (induzione elettrica) o i due vettori $\vec{H}$ (campo magnetico) e $\vec{B}$ (induzione magnetica) sono tra loro paralleli in ogni punto per cui i lavori infinitesimi elettrico e magnetico risultano espressi, come può vedersi nel § 10 del Cap. II e nel § 30 del Cap. IV di [2], dalle seguenti formule:

$$d^*\mathfrak{L}_e = -\frac{1}{4\pi}\vec{E}\cdot d\vec{D} = -\frac{1}{4\pi}EdD \tag{A, 1}$$

e

$$d^*\mathfrak{L}_m = -\frac{1}{4\pi}\vec{H}\cdot d\vec{B} = -\frac{1}{4\pi}HdB. \tag{A, 2}$$

---

*) Indirizzo dell'Autore: Istituto Matematico - Università di Genova - Via L. B. Alberti, n. 4 (c.a.p. 16132).

Lavoro eseguito nell'ambito dei gruppi di ricerca del C.N.R.

Adottiamo il sistema di Gauss per cui le equazioni fondamentali dell'elettrostatica e della magnetostatica assumono la veste seguente

$$\operatorname{rot}\vec{E}=0, \qquad \operatorname{div}\vec{D}=4\pi\rho \tag{A, 3}$$

$$\operatorname{div}\vec{B}=0, \qquad \operatorname{rot}\vec{H}=\frac{4\pi}{c}\vec{J}, \tag{A, 4}$$

dove ρ e $\vec{J}$ rappresentano la densità di carica e la densità di corrente rispettivamente. Si noti che, nel nostro caso, i due campi $\vec{E}$ e $\vec{H}$ (a parità di potenziali e di correnti nei conduttori) non dipendono dalla presenza o meno della sostanza. Ad esempio, se la sostanza in esame è posta tra le placche di un condensatore piano tenute ad una differenza di potenziale costante V e distanti d tra di loro, si ha

$$E=E_0=\frac{V}{d}; \tag{A, 5}$$

mentre, se è posta entro un solenoide di n spire per unità di lunghezza in cui circola una corrente costante i, risulta

$$H=H_0=\frac{4\pi}{c}ni. \tag{A, 6}$$

La equazione fondamentale della termodinamica per la sostanza considerata diventa

$$dU_e=TdS-pdV+\frac{1}{4\pi}EdD \tag{A, 7}$$

nel caso elettrico, e

$$dU_m=TdS-pdV+\frac{1}{4\pi}HdB \tag{A, 8}$$

nel caso magnetico, come può rilevarsi dai §§ 10, 11, 12 del Cap. II e dei §§ 30, 31 del Cap. IV di [2] ed inoltre dal Cap. VI di [3] e dalla nota [4].

Introducendo la polarizzazione elettrica P e la polarizzazione magnetica M attraverso le due note relazioni

$$D=E+4\pi P \tag{A, 9}$$

e

$$B=H+4\pi M, \tag{A, 10}$$

la (A, 7) e la (A, 8) assumono l'aspetto seguente

$$d\tilde{U}_e=TdS-pdV+EdP \tag{A, 11}$$

nel caso elettrico, e

$$dU_m=TdS-pdV+HdM \tag{A, 12}$$

nel caso magnetico; dove abbiamo posto

$$\tilde{U}_e=U_e-\frac{1}{8\pi}E^2 \tag{A, 13}$$

nel caso elettrico, e

$$\tilde{U}_m=U_m-\frac{1}{8\pi}H^2 \tag{A, 14}$$

nel caso magnetico.

Se indichiamo con Y il campo elettrico E o il campo magnetico H (grandezze intensive) e con X la polarizzazione elettrica P o la polarizzazione magnetica M (grandezze estensive), allora possiamo sintetizzare le relazioni (A, 11), (A, 12), (A, 13) e (A, 14) nella formula seguente

$$d\tilde{U}=TdS-pdV+YdX, \tag{A, 15}$$

ove si è posto:

$$\tilde{U}=U-\frac{1}{8\pi}Y^2 \tag{A, 16}$$

La (A, 15) sta alla base di tutta la termodinamica di un sistema chimicamente omogeneo e fisicamente isotropo sottoposto all'azione di un campo elettrostatico o magnetostatico uniformi.

È noto che un sistema siffatto sarà descritto da due « equazioni di stato » del tipo

$$f(p,\ V,\ Y,\ T)=0$$

e

$$g(Y,\ X,\ p,\ T)=0, \tag{A, 17}$$

nel caso in cui le proprietà meccaniche del sistema siano « accoppiate » alle sue proprietà elettriche o magnetiche. Sarà invece descritto da due equazioni di stato del tipo

$$f(p, V, T)=0$$

e $$g(Y, X, T)=0, \tag{A, 18}$$

quando le proprietà meccaniche del sistema sono « disaccoppiate » dalle sue proprietà elettriche o magnetiche; ciò accade per tutte le sostanze elettricamente o magneticamente « normali » purchè sottoposte a campi esterni non troppo elevati — vedi il Cap. VI di [3] —. Nella presente ricerca ci porremo costantemente in questa ipotesi.

B) Equilibrio di fase di una sostanza polarizzata.

Assumiamo che la sostanza considerata subisca un cambiamento di fase, cioè un processo di fusione o di vaporizzazione o di sublimazione. Dato che la sostanza nel suo insieme deve essere in equilibrio termodinamico — vedi il § 25 del Cap. II ed i §§ 77, 78 del Cap. VII di [1] — le temperature e le pressioni della fase « 1 » e della fase « 2 » della suddetta sostanza devono risultare uniformi ed eguali tra loro, cioè

$$T_1=T_2$$

e $$p_1=p_2\,. \tag{B, 1}$$

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

$$\tilde{G}_1(T, Y, p)=\tilde{G}_2(T, Y, p), \tag{B, 2}$$

in cui la struttura delle $\tilde{G}_1$ e $\tilde{G}_2$ è nota. Infatti, come si rileva dal § 12 del Cap. II e dal § 31 del Cap. IV di [2], la (B, 2) presenta la forma seguente

$$G_1(T, p)-\frac{1}{2}X_1(T, Y)Y=G_2(T, p)-\frac{1}{2}X_2(T, Y)Y, \tag{B, 3}$$

dove G_1 e G_2 sono le entalpie libere molari delle due fasi in assenza di campo esterno.

Dalla (B, 2) segue che la pressione e la temperatura delle due fasi in equilibrio ed il campo esterno sono legati dalla relazione

$$p=p(T,\ Y) \qquad \text{(B, 4)}$$

che fornisce la cosiddetta « superficie di equilibrio » nello spazio rappresentativo $(T,\ Y,\ p)$. Ci proponiamo — come già nel § A di [5] — di ricavare l'equazione differenziale della funzione $p=p(T,\ Y)$ e di integrarla.

Naturalmente avremo a che fare con una equazione alle derivate parziali alla cui soluzione dovremo imporre di passare per una assegnata curva del piano $(T,\ p)$; tale curva del piano $(T,\ p)$ non è altro che la curva di equilibrio in assenza di campo esterno di cui ho già studiato l'equazione differenziale e la relativa espressione nella nota [5].

Dalla relazione (B, 3) derivando totalmente rispetto ad Y si ottiene

$$\frac{\partial G_1}{\partial p}\frac{\partial p}{\partial Y}-\frac{1}{2}\frac{\partial X_1}{\partial Y}Y-\frac{1}{2}X_1=\frac{\partial G_2}{\partial p}\frac{\partial p}{\partial Y}-\frac{1}{2}\frac{\partial X_2}{\partial Y}Y-\frac{1}{2}X_2 . \qquad \text{(B, 5)}$$

Essendo — vedi i §§ 14, 24 del Cap. II di [1] —:

$$dG=-SdT+Vdp \qquad \text{(B, 6)}$$

risulta

$$S=-\frac{\partial G}{\partial T} \qquad \text{e } V=\frac{\partial G}{\partial p}; \qquad \text{(B, 7)}$$

sostituendo nella (B, 5) si ha

$$V_1\frac{\partial p}{\partial Y}-\frac{1}{2}\frac{\partial X_1}{\partial Y}Y-\frac{1}{2}X_1=V_2\frac{\partial p}{\partial Y}-\frac{1}{2}\frac{\partial X_2}{\partial Y}Y-\frac{1}{2}X_2 ,$$

da cui

$$(V_2-V_1)\frac{\partial p}{\partial Y}=\frac{1}{2}(X_2-X_1)+\frac{1}{2}\left(\frac{\partial X_2}{\partial Y}-\frac{\partial X_1}{\partial Y}\right)Y,$$

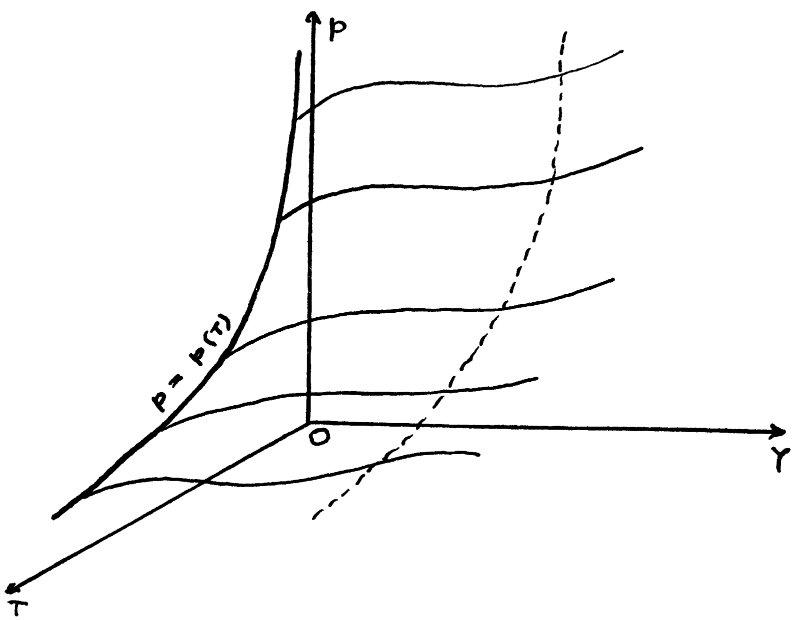
oppure

$$(V_2-V_1)\frac{\partial p}{\partial Y}=\frac{1}{2}\frac{\partial}{\partial Y}[(X_2-X_1)Y]. \qquad \text{(B, 8)}$$

L'equazione (B, 8) è l'equazione differenziale del nostro problema nel senso che la « superficie di equilibrio » ne costituisce un integrale che soddisfa alla condizione

$$p(T,\ 0)=p(T), \qquad \text{(B, 9)}$$

essendo $p(T)$ la « curva di equilibrio » in assenza di campo esterno.



Ricordando le posizioni introdotte nella nota [5], precisamente

$$f(T,\ p)=V_2(T,\ p)-V_1(T,\ p)$$

e \qquad (B, 10)

$$F(T,\ p)=\int_{p_0}^{p} f(T,\ \pi)d\pi=\int_{p_0}^{p}[V_2(T,\ \pi)-V_1(T,\ \pi)]d\pi,$$

la equazione (B, 8) diviene

$$\frac{\partial F}{\partial p}\frac{\partial p}{\partial Y}=\frac{1}{2}\frac{\partial}{\partial Y}[(X_2-X_1)Y]$$

ovvero

$$\frac{\partial}{\partial Y}\left[F-\frac{1}{2}(X_2-X_1)Y\right]=0. \tag{B, 11}$$

Risulta così

$$F[T,\ p(T,\ Y)]=\frac{1}{2}[X_2(T,\ Y)-X_1(T,\ Y)]Y+\varphi(T)$$

cioè

$$\int\limits_{p_0}^{p(T,Y)}[V_2(T,\ \pi)-V_1(T,\ \pi)]d\pi=\frac{1}{2}[X_2(T,\ Y)-X_1(T,\ Y)]Y+\varphi(T), \tag{B, 12}$$

ove $\varphi=\varphi(T)$ è una funzione a priori arbitraria della temperatura.

Imponendo la condizione (B, 9), abbiamo

$$\begin{aligned}\varphi(T)&=\int\limits_{p_0}^{p(T,0)}[V_2(T,\ \pi)-V_1(T,\ \pi)]d\pi=\\&=\int\limits_{T_0}^{T}dt\int\limits_{T_0}^{t}d\tau\,\frac{C_{p_2}(\tau,\ p_0)-C_{p_1}(\tau,\ p_0)}{\tau}+aT+b,\end{aligned} \tag{B, 13}$$

avendo richiamato la espressione dell'integrale generale $p=p(T)$ della nota [5].

In definitiva si è ottenuta la seguente relazione

$$\begin{aligned}\int\limits_{p_0}^{p}[V_2(T,\ \pi)-V_1(T,\ \pi)]d\pi&=\int\limits_{T_0}^{T}dt\int\limits_{T_0}^{t}d\tau\,\frac{C_{p_2}(\tau,\ p_0)-C_{p_1}(\tau,\ p_0)}{\tau}+\\&+\frac{1}{2}[X_2(T,\ Y)-X_1(T,\ Y)]Y+aT+b\end{aligned} \tag{B, 14}$$

che individua implicitamente la funzione $p=p(T, Y)$ e che rappresenta la generalizzazione del risultato della nota [5].

Osserviamo che, derivando la equazione (B, 3) totalmente rispetto a T e tenendo conto delle (B, 7), si perviene a

$$(V_2-V_1)\frac{\partial p}{\partial T}-(S_2-S_1)=\frac{1}{2}\frac{\partial}{\partial T}[(X_2-X_1)Y]$$

cioè

$$S_2-S_1=(V_2-V_1)\frac{\partial p}{\partial T}-\frac{1}{2}\frac{\partial}{\partial T}[(X_2-X_1)Y] \qquad \text{(B, 15)}$$

che fornisce la differenza di entropia delle due fasi quando sia nota la superficie di equilibrio $p=p(T, Y)$.

C) **Caso della sublimazione.**

Quando il passaggio di stato è la sublimazione cioè il passaggio reversibile tra la fase solida e la fase di vapore, allora — vedi il § C di [5] — si suole assumere per la fase solida

$$V_1(T, p)\equiv 0. \qquad \text{(C, 1)}$$

Dalla (B, 14) si ottiene l'equazione

$$\int_{p_0}^{p} V_2(T, \pi)d\pi=\int_{T_0}^{T} dt\int_{T_0}^{t} d\tau\,\frac{C_{p_2}(\tau, p_0)-C_{p_1}(\tau, p_0)}{\tau}+$$
$$+\frac{1}{2}[X_2(T, Y)-X_1(T, Y)]Y+aT+b \qquad \text{(C, 2)}$$

che permette di individuare le curve di « tensione di vapore » per la sublimazione polarizzata.

Ponendoci nelle cosiddette ipotesi di Curie-Langevin

$$\begin{aligned} X_1(T, Y)&=\gamma_1\frac{Y}{T}\\ X_2(T, Y)&=\gamma_2\frac{Y}{T}, \end{aligned} \qquad \text{(C, 3)}$$

dove γ_1 e γ_2 sono le costanti di Curie-Langevin del solido e del vapore rispettivamente, allora la (C, 2) ci porge

$$\int_{p_0}^{p} V_2(T, \pi) d\pi = \int_{T_0}^{T} dt \int_{T_0}^{t} d\tau \frac{C_{p_2}(\tau, p_0) - C_{p_1}(\tau, p_0)}{\tau} + \\ + \frac{\gamma_2 - \gamma_1}{T} \frac{Y^2}{2} + aT + b. \tag{C, 4}$$

(i) Se applichiamo la formula suscritta nel caso di sublimazione a gas ideale si perviene — vedi sempre il § C di [5] — alla seguente generalizzazione della formula di Duprè:

$$\log \frac{p}{p_0} = \frac{C_{p_1} - C_{p_2}}{k} \log \frac{T}{T_0} + \frac{\gamma_2 - \gamma_1}{2k} \left(\frac{Y}{T} \right)^2 + \frac{b''}{\frac{T}{T_0}} + a'' \tag{C, 5}$$

dove k è la costante di Boltzman, a'' e b'' sono due costanti di integrazione.

(ii) Applicando invece la formula (C, 4) al caso di sublimazione a gas reale si perviene — vedi ancora il § C di [5] — alla formula seguente

$$\log \frac{p}{p_0} + \sum_1^\infty {}_J B^*_J \left(\frac{T}{T_0} \right) \left(\frac{p}{p_0} \right)^J = \frac{C_{p_2} - C_{p_1}}{k} \log \frac{T}{T_0} + \\ + \frac{b''}{\frac{T}{T_0}} + a'' + \sum_1^\infty {}_J B^*_J \left(\frac{T}{T_0} \right) + \frac{\gamma_2 - \gamma_1}{2k} \left(\frac{Y}{T} \right)^2 \tag{C, 6}$$

dove $B^*_J \left(\frac{T}{T_0} \right)$ $- J = 1, 2, \ldots$ — sono funzioni note della temperatura legate ai coefficienti del viriale.

BIBLIOGRAFIA

[1] LANDAU, L. D., LIFSCHITZ, E. M.: *Statistical Physics*, Pergamon Press (1959).

[2] LANDAU, L. D., LIFSCHITZ, E. M.: *Electrodynamics of continuous media*, Pergamon Press (1960).

[3] ROCARD, E.: *Thermodynamique*, Dunod (1952).

[4] CARINI, G.: *Sulla termodinamica di un fluido dielettrico*, Le Matematiche, vol. XVII, 1 (1963).

[5] BORGHESANI, R.: *Sul legame tra pressione e temperatura nell'equilibrio di fase di una sostanza*, Rend. Sem. Mat. Univ. di Padova, vol. XLI (1968).

Manoscritto pervenuto in redazione il 9 aprile 1971.