

Equazione di Clapeyron

Vediamo di ricavare una relazione che leghi il calore latente alle altre grandezze termodinamiche. Questa relazione potrebbe essere ricavata in termini più generali partendo dalle equazioni di Maxwell, che noi non abbiamo visto. Questo approccio sarebbe generale e permetterebbe di comprendere che l'equazione di Clapeyron vale in generale, quindi non solo nel caso di evaporazione, ma anche in quello della solidificazione.

Noi utilizzeremo una strada più semplice, anche se meno generale.

Consideriamo un cambiamento di fase da liquido a vapore. Immaginiamo un ciclo di Carnot infinitesimo che operi tra la temperatura T e quella $T-dT$ (vedi la Figura 1).

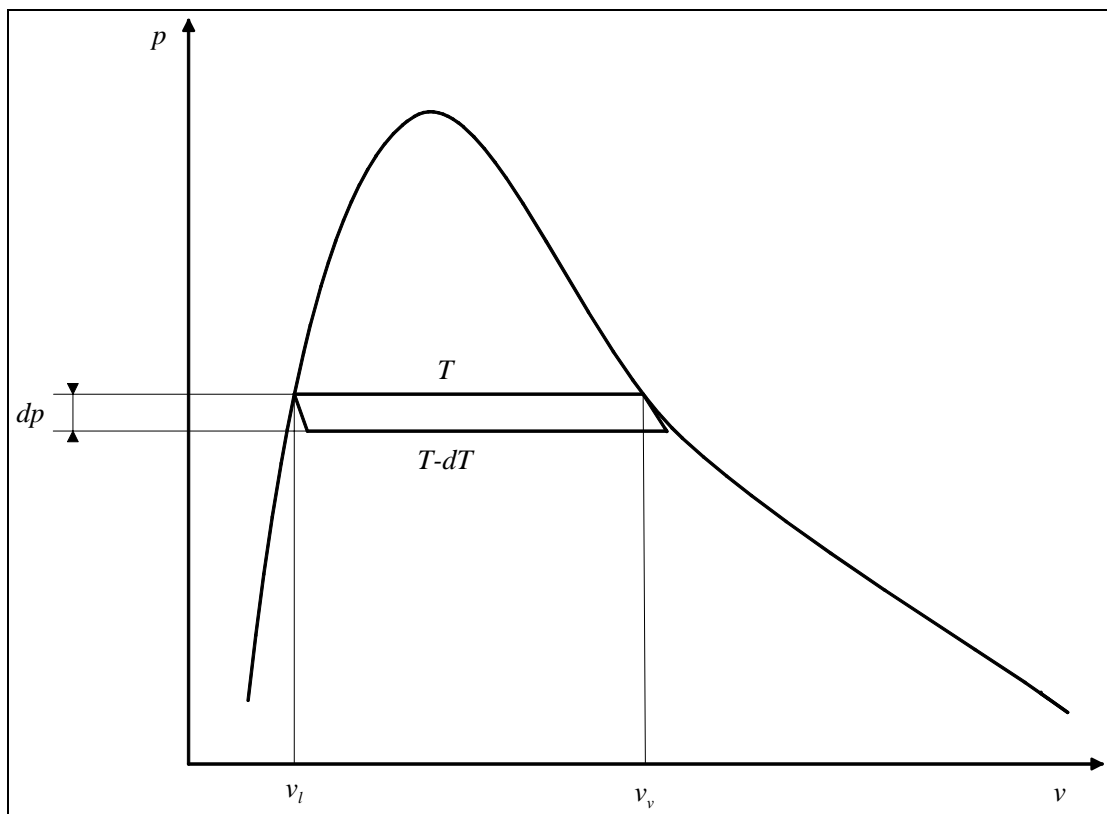


Figura 1: Ciclo di Carnot infinitesimo

Ricordando che il rendimento di un ciclo di Carnot vale in generale:

$$\eta_c = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \quad (1)$$

Possiamo scrivere nel nostro caso:

$$\eta_c = \frac{dQ}{Q} = \frac{dL}{Q} = \frac{dT}{T} \quad (2)$$

Il lavoro di un ciclo (in questo caso infinitesimo) in un piano p-v coincide con l'area racchiusa. Quindi, a meno di infinitesimi di ordine superiore, nel nostro caso coincide con:

$$dL \cong dp(v_v - v_l) \quad (3)$$

Ricordando che nel nostro ciclo il calore Q assorbito coincide con il calore latente di evaporazione r , sostituendo la (3) nella (2) si ottiene:

$$\frac{dp(v_v - v_l)}{r} = \frac{dT}{T} \quad (4)$$

ed esplicitando r , si ottiene l'equazione di Clapeyron:

$$r = \frac{dp}{dT} T(v_v - v_l) \quad (5)$$

Dalla relazione (5) si vede che, poiché durante una vaporizzazione r deve essere positivo e il volume differenziale $v_v - v_l$ è positivo, si deve avere $\frac{dp}{dT} > 0$. Questo significa che all'aumentare della temperatura di saturazione aumenta la relativa pressione.

Nel caso della fusione, invece, si presentano 2 casi:

- Se fondendo il volume specifico aumenta, come avviene nella maggior parte delle sostanze, allora deve essere che $\frac{dp}{dT} > 0$. Quindi, un aumento di pressione implica anche un aumento della temperatura di fusione (e anche di solidificazione, perché se è vero che il volume differenziale è negativo lo è anche il calore latente).
- Se, invece, fondendo il volume diminuisce, come accade nell'acqua, allora si ottiene che $\frac{dp}{dT} < 0$. Quindi un aumento di pressione comporta una diminuzione della temperatura di fusione (e di solidificazione).

Per l'acqua, a titolo d'esempio, si riporta un'espressione empirica che lega la pressione di saturazione alla temperatura in un intervallo compreso tra 90 e 250 °C:

$$p = \left(\frac{t}{100} \right)^4 \quad (6)$$

dove:

p è espresso in bar

t è espresso in gradi Celsius