

Equazioni di Clapeyron

Tommaso Cleva*

25 settembre 2024

1 Dimostrazione prima equazione

Teorema.

$$\delta Q = n c_p dT - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dp \quad (1)$$

Dimostrazione: In una trasformazione infinitesima possiamo esprimere δQ come segue:

$$\delta Q = \mu dT + \lambda dp.$$

Risulta immediato, dalla definizione di c_p , che $\mu = n c_p$.

Tuttavia, dal primo principio della termodinamica, vale che:

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

quindi

$$\lambda = \left(\frac{\partial U}{\partial p} \right)_T + p \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T.$$

Ricaviamo ora una espressione per λ .

Consideriamo dapprima la funzione entropia $S = S(T, p)$; utilizzando il primo e secondo principio della termodinamica scritti nella forma congiunta abbiamo che

$$\begin{aligned} dS &= \left[\frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p + \frac{p}{T} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \right] dT + \left[\frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial p} \right)_T + \frac{p}{T} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \right] dp \\ &= \left[\frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p + \frac{p}{T} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \right] dT + \frac{\lambda}{T} dp \end{aligned}$$

ma

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T dp$$

*tommaso.cleva@studenti.units.it

allora

$$\frac{\lambda}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T.$$

Consideriamo ora l'entalpia libera $G = H + TS$, si vede facilmente che il primo e secondo principio della termodinamica possono essere riscritti nella forma congiunta come segue

$$dG = V dp - S dT$$

ma

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T dp$$

da cui

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p = -S \quad \wedge \quad \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T = V.$$

Applicando il teorema di Schwarz¹ otteniamo la tesi, infatti

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

Quindi

$$\delta Q = n c_p dT - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dp$$

□

2 Dimostrazione seconda equazione

Teorema.

$$\delta Q = n c_V dT + T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dV \quad (2)$$

Dimostrazione:

La dimostrazione è del tutto analoga a quella precedente. Questa volta scriviamo

$$\delta Q = \mu dT + \lambda dV.$$

Risulta immediato che $\mu = n c_V$. Scrivendo il primo principio come

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

otteniamo che

$$\lambda = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p.$$

¹La relazione appena ricavata è una delle relazioni di Maxwell.

Consideriamo anche in questo caso la funzione entropia:

$$\begin{aligned} dS &= \left[\frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \right] dT + \left[\frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + \frac{p}{T} \right] dV \\ &= \left[\frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \right] dT + \frac{\lambda}{T} dV \end{aligned}$$

ricaviamo allora che

$$\frac{\lambda}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T.$$

Utilizzando la seguente relazione di Maxwell

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

otteniamo la tesi, infatti

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

e quindi

$$\delta Q = nc_V dT + T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dV$$

□

3 Dimostrazione terza equazione

Teorema.

$$\delta Q = nc_p \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p dV + nc_V \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_V dp \quad (3)$$

Dimostrazione:

La dimostrazione dell'ultima relazione è altrettanto rapida e faremo uso dei risultati precedenti.

Ricordiamo che dT può essere scritto come segue:

$$dT = \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p dV + \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_V dp,$$

allora la (1) diventa, dopo aver riarrangiato i termini

$$\delta Q = nc_p \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p dV + \left[nc_p \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \right] dp.$$

Attuiamo la stessa strategia con la (2), quindi

$$\delta Q = \left[T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V + nc_V \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p \right] dV + nc_V \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_V dp.$$

Dal confronto diretto tra le due deduciamo che

$$\begin{cases} nc_V \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_V = nc_p \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \\ nc_p \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V + nc_V \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p \end{cases}$$

Il che dimostra la tesi.

□