



# ARGOMENTI COMPLEMENTARI SULLE TRANSIZIONI DI FASE

*Fulvio Ricci*

Dipartimento di Fisica, Università di Roma *La Sapienza*



## INDICE

*Introduzione.*

*Transizioni di fase del primo ordine: equazioni di Clapeyron.*

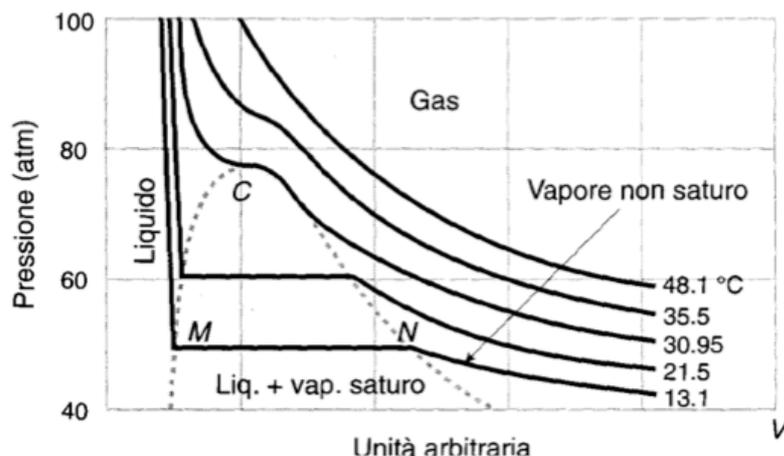
*La sublimazione*

*L'effetto Joule-Kelvin.*

*La liquefazione dell'elio.*

## INTRODUZIONE

Vogliamo qui richiamare alcuni concetti fondamentali per lo studio delle transizioni di fase e qui ci limiteremo a considerare soltanto le transizioni del primo ordine. In via preliminare vorremmo chiarire alcune nozioni basilari sulle quali spesso si manifesta una certa confusione, spesso legata ad imprecisioni di linguaggio. Inizieremo discutendo il processo di trasformazione liquido-vapore. Riferiamoci alla figura in cui è riportata una famiglia di curve che rappresentano delle trasformazioni isoterme di una sostanza pura nel piano di Clapeyron, (in ordinate è riportata la pressione  $P$  ed in ascissa il volume  $V$ ). Tale andamento è comune a tutti i gas ma cambiano le scale ed in particolare i valori di temperatura volume e pressione in corrispondenza del punto critico, cioè il punto  $C$  della figura dove l'isoterma a  $T = 30.95$  °C i ha un flesso.



Lungo le isoterme a temperatura  $T > T_C$ , ad un aumento di pressione corrisponde una diminuzione di volume e viceversa; a temperatura costante cambiando la pressione non si riesce a liquefare la sostanza aeriforme: la sostanza in questo stato fisico viene denominata **gas**.

Per valori della temperatura maggiori di  $T_C$ , le isoterme del gas approssimano tanto meglio le isoterme di un gas perfetto ( che sono iperboli equilateri del piano  $p, V$  ) tanto piú é alta la temperatura.

Per temperature  $T < T_C$  la sostanza puó trovarsi sia allo stato liquido che nello stato aeriforme. Per lo stato aeriforme in questo caso si parla di **vapore**. Per  $T < T_C$  il vapore puó subire una trasformazione di fase passando allo stato liquido.

Si verifica sperimentalmente che quando un vapore é compresso isotericamente, in corrispondenza di un certo valore di pressione, si cominciano a formare delle gocce di liquido . Se facciamo riferimento alla precedente figura, muovendoci lungo l'isoterma a  $13.1\text{ }^\circ\text{C}$  la formazione di gocce inizia nel punto N. Ogni successiva riduzione del volume del sistema non provoca alcuna variazione di pressione ma un aumento della massa della fase liquida. In questa condizione il vapore é in equilibrio col suo liquido e si parla allora di **vapore saturo** mentre la pressione corrispondente é detta pressione o tensione di vapore saturo relativa alla temperatura considerata. Se il volume del sistema é ulteriormente ridotto, si giunge a portare tutta la sostanza allo stato liquido ed il sistema diviene praticamente incompressibile. Se l'isoterma viene percorsa in verso contrario partendo

dalla fase liquida, a partire dallo stesso valore di pressione a cui abbiamo iniziato a vedersi formare le gocce, avviene l'evaporazione, cioè la formazione di vapore in quantità crescenti col volume del sistema, finché tutto il liquido non è evaporato. Gli stati di vapore saturo sono rappresentati nel piano  $P, V$  dai tratti di isoterma paralleli all'asse  $V$ ; la lunghezza di questi tratti diminuisce quando la temperatura  $T$  dell'isoterma corrispondente si avvicina alla temperatura critica: per  $T = T_C$  il tratto si riduce a un punto, chiamato punto critico.

Vediamo di discutere in maggior dettaglio il fenomeno dell'evaporazione. Possiamo distinguere le due seguenti situazioni:

- I vapori si formano lentamente alla superficie del liquido: in questo caso si parla di evaporazione. I vapori sono trasparenti e, in generale, incolori. I liquidi che evaporano facilmente, come ad esempio l'alcol, sono detti volatili.
- Il liquido considerato al suo interno non è completamente privo di zone o punti di discontinuità, il suo volume aumenta bruscamente ed i vapori si formano anche in seno alla fase liquida: si ha allora l'**ebollizione**. L'ebollizione è un fenomeno dinamico; nei liquidi scaldati a contatto dell'atmosfera l'ebollizione si verifica quando la pressione di vapore saturo supera quella atmosferica e i liquidi non sono privi di gas al loro interno (degassati). Così l'acqua a pressione  $P_0 = 1 \text{ atm}$  bolle a  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  perché a questa temperatura la tensione di vapore saturo è uguale a tale pressione; cambiando la pressione, ad esempio facendo bollire l'acqua in alta

quota dove la pressione ambientale é piú bassa, l'acqua bolle a temperatura piú bassa. Riassumendo *durante l'ebollizione ad una data pressione  $P$  la temperatura del liquido resta costante e tale pressione é uguale alla tensione di vapore saturo.*

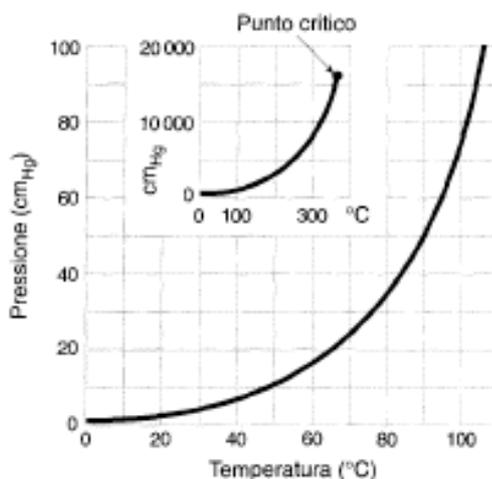
Per l'ebollizione di un liquido, cioé la formazione di vapore all'interno di esso, é necessaria la presenza di gas nel liquido; generalmente si tratta dell'aria aderente alle pareti del recipiente o disciolta nel liquido: essa forma delle bollicine che, ingrossate dal vapore saturo quando la temperatura é sufficiente, superano la pressione sovrastante. Si capisce anche da quanto detto perché l'acqua bolle sempre piú difficilmente dopo una prolungata ebollizione: infatti la quantità d'aria interna all'acqua é notevolmente diminuita.

Supponiamo di mettere un liquido in un recipiente chiuso senza occuparlo completamente; si ha evaporazione, cioé formazione di vapore a spese della massa del liquido che, di conseguenza diminuisce di volume; si arriva però ben presto a uno stato in cui la massa del vapore non aumenta piú e si dice allora che l'ambiente é saturo di vapore. Con un liquido privo di impuritá, evitando anche qualsiasi movimento, puó avvenire che la pressione del vapore formato superi quella del vapore saturo alla temperatura considerata: si parla allora di vapore *soprassaturo*. Nel caso del vapore d'acqua presente nell'atmosfera ciò puó accadere molto difficilmente perché l'aria contiene del pulviscolo ed i grani di polvere costituiscono dei centri di condensazione: da questo si capisce anche perché la nebbia, a paritá delle altre con-

dizioni, si formi piú facilmente nei luoghi dove l'aria é carica di pulviscolo.

A una data temperatura, vapori saturi di liquidi diversi hanno tensioni differenti .

La pressione e la densitá di un vapore saturo sono indipendenti dal volume concesso all'aeriforme, ma variano con la temperatura. Se riportiamo in grafico la tensione di vapore saturo in funzione della temperatura otteniamo la cosiddetta curva di evaporazione. Seguendo progressivamente la curva di evaporazione, la differenza tra la densitá del liquido e quella del vapore diminuisce avvicinandosi al punto critico, come diminuisce anche il calore latente di evaporazione: ambedue le quantitá si annullano nel punto critico.

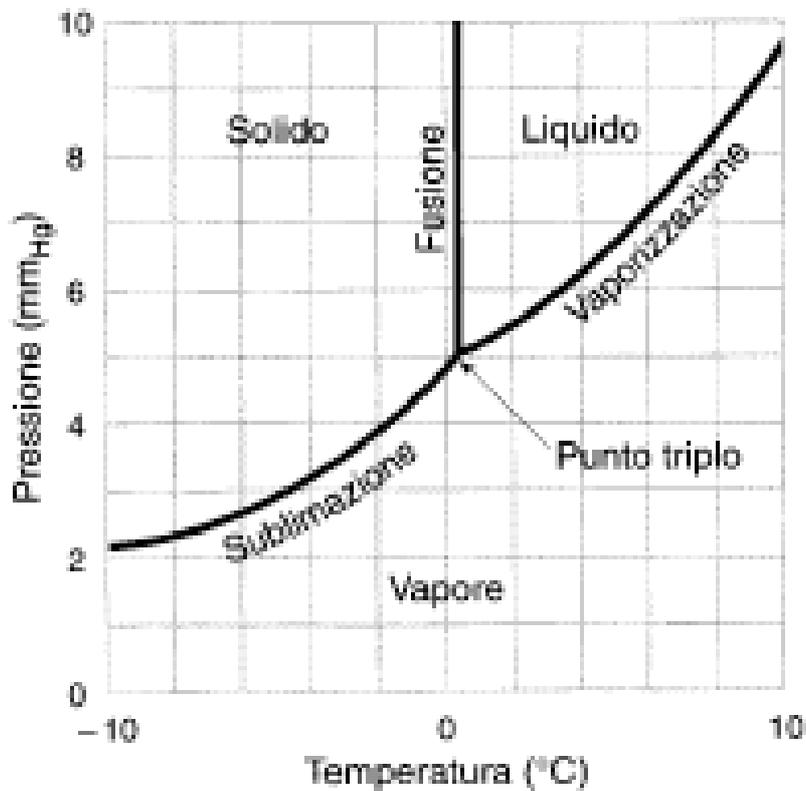


Vediamo ora di discutere brevemente la solidificazione, la fusione e la sublimazione.

Per certi valori della temperatura si puó ottenere la solidificazione della fase liquida per mezzo di una compressione isoterma. La temperatura di fusione (o di solidifi-

cazione) che di solito viene riportata per una sostanza, é quella corrispondente alla pressione pari ad 1 atmosfera. Tuttavia, la temperatura di fusione dipende, anche se poco, dalla pressione; per l'acqua ad esempio la temperatura di fusione diminuisce col crescere della pressione; questo dipende dal fatto che nella fusione del ghiaccio si verifica una diminuzione di volume, quindi un aumento di pressione facilita la fusione del ghiaccio, ma rende piú difficile la solidificazione dell'acqua che avviene a piú bassa temperatura. La situazione é opposta per altre sostanze che nella fusione aumentano di volume: in questo caso la temperatura di fusione é funzione crescente della pressione.

Se riportiamo nel piano  $P, T$  la curva di evaporazione e la curva di fusione, si ottiene il grafico qui riportato i (in questo esempio il grafico é relativo all'acqua).



La curva di fusione e quella di evaporazione si incontrano nel punto detto punto **triplo** dove, nello stato corrispondente, coesistono la fase solida, la fase liquida e quella di vapore. La curva di evaporazione termina in corrispondenza alla temperatura critica perché al di sopra di questa l'aeriforme non può liquefarsi per quanto grande sia la pressione.

Per valori della pressione inferiori alla pressione del punto triplo, può esistere soltanto la fase solida o la fase di vapore: nel piano  $P, T$  le regioni corrispondenti alle due fasi sono separate da una curva che prende il nome

di curva di sublimazione.

Ogni stato corrispondente a un punto della curva di sublimazione é stato di equilibrio tra la fase solida e quella di vapore. La sublimazione é il passaggio diretto dalla fase solida a quella di vapore e viceversa, senza che sia comparsa della fase liquida.

La sublimazione di una sostanza puó realizzarsi solo sotto adatte condizioni di temperatura e di pressione. Si osservi infine che la curva di sublimazione non é la continuazione diretta della curva di evaporazione: infatti, le tangenti alle due curve nel punto triplo non coincidono.

## TRANSIZIONI DI FASE DEL PRIMO ORDINE: L'EQUAZIONE DI CLAPEYRON.

Nelle transizioni di fase piú comunemente osservate (fusione, vaporizzazione e sublimazione) cosí come in altre meno familiari, quali, ad esempio, il passaggio di un cristallo da una modificazione a un'altra, la temperatura e la pressione rimangono costanti, mentre variano l'entropia  $S$  e il volume  $V$ . Una trasformazione reversibile a  $P$  e  $T$  costante é una trasformazione in cui si conserva un particolare potenziale termodinamico, la funzione di Gibbs o anche detta *entalpia libera*, definito come

$$G = U + PV - TS = H - TS$$

dove  $U$  é l'*energia interna* del sistema e  $H = U + PV$  la sua *entalpia*. É quindi evidente che nello studio delle transizioni di fase la funzione di Gibbs giuochi un ruolo importante.

Consideriamo ora  $n_0$  moli di una sostanza nella fase iniziale  $i$ , con entropia per unitá di mole  $s_i$  e volume per unia di mole  $v_i$ . Sia  $s_i$  che  $v_i$  sono funzioni di della temperatura  $T$  e della pressione  $P$ , e quindi non variano durante il cambiamento di fase che porta la sostanza nella fase finale  $f$  con entropia per unitá di mole  $s_f$  e volume per unia di mole  $v_f$ . Indichiamo ora con  $x$  la frazione della fase iniziale che, a un certo istante, si é trasferita nella fase finale. Allora, in questo istante, l'entropia  $S$  e il volume  $V$  del sistema complessivo sono

funzioni lineari di  $x$  e sono espressi nel modo seguente:

$$S = n_0(1 - x)s_i + n_0xs_f$$

$$V = n_0(1 - x)v_i + n_0xv_f$$

Se il cambiamento di fase ha luogo reversibilmente, il calore trasmesso per mole (detto **calore latente**) é

$$\lambda = T(s_f - s_i)$$

L'esistenza di un calore latente, quindi, significa semplicemente che c'è una variazione di entropia. Consideriamo ora la funzione di Gibbs  $G$  e proviamo a calcolarne il differenziale totale:

$$dG = dU + PdV + VdP - TdS + SdT$$

ricordandoci che

$$TdS = dU + PdV$$

concluderemo

$$dG = -TdS + VdP$$

Introduciamo anche in questo caso il corrispondente potenziale termodinamico riferito all'unità di mole  $g$  e quindi riscriveremo la relazione precedente nella seguente forma

$$dg = -s dT + v dP$$

Comparando questa relazione con il differenziale totale di  $g$  calcolato rispetto alle variabili  $P$  e  $T$

$$dg = \left(\frac{\partial g}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial g}{\partial P}\right)_T dP$$

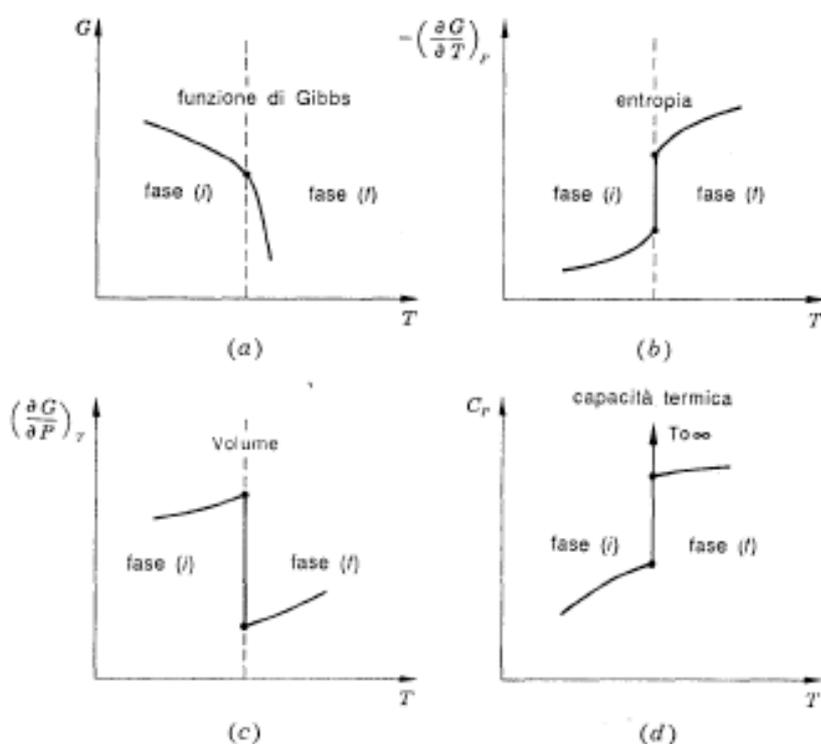
concludiamo che

$$s = -\left(\frac{\partial g}{\partial T}\right)_P \quad v = \left(\frac{\partial g}{\partial P}\right)_T$$

Alla luce di queste relazioni possiamo caratterizzare le transizioni di fase del primo ordine. Infatti, poiché entropia e volume hanno valori diversi nelle due fasi, allora le due derivate parziali della funzione di Gibbs presentano una discontinuità.

*Ogni cambiamento di fase che soddisfa queste condizioni è detto transizione di fase del primo ordine.*

In figura riportiamo i grafici di  $G$ ,  $S$ ,  $V$  e  $C_p$  (il calore specifico a pressione costante della sostanza).



Notiamo che nel grafico di  $C_p$  è rappresentato il calore specifico a pressione costante del sistema costituito dalle

due fasi. Alla transizione, visto che  $dT = 0$  e  $dP = 0$  questa quantità diverge.

$$C_p = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_P = \infty$$

. In realtà, oltre a questa differenza si hanno quelle relative al coefficiente di dilatazione termica

$$\beta = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \infty$$

ed il coefficiente di compressibilità

$$x = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = \infty$$

Questi risultati sono validi solo quando sono presenti ambedue le fasi. Come risulta dalla figura il calore specifico a pressione costante della fase iniziale resta finito fino alla temperatura di transizione. Esso non cresce prima della temperatura di transizione. Questo accade sempre nelle transizioni del primo ordine, ma non in tutte le transizioni di fase.

Abbiamo notato prima che, durante una trasformazione reversibile a pressione e temperatura costanti, la funzione di Gibbs non varia. Quindi per un cambiamento di fase a temperatura  $T$  e pressione  $P$ , abbiamo

$$g_i = g_f$$

mentre, per un cambiamento di fase a temperatura  $T + dT$  e pressione  $P + dP$ ,

$$g_i + dg_i = g_f + dg_f$$

Sottraendo membro a membro, si ha

$$dg_i = dg_f$$

cio

$$-s_i dT + v_i dP = -s_f dT + v_f dP$$

Da cui deduciamo

$$\frac{dP}{dT} = \frac{s_f - s_i}{T(v_f - v_i)}$$

ovvero

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\lambda}{T(v_f - v_i)}$$

Questa equazione, nota come equazione di Clapeyron, si applica a ogni cambiamento di fase del primo ordine, ovvero a ogni transizione che avvenga a  $T$  e  $P$  costanti.

Per familiarizzarsi meglio con l'uso dei differenziali totali dei potenziali termodinamici e con l'uso delle equazioni di Maxwell della Termodinamica é istruttivo dedurre l'equazione di Clapeyron in un altro modo. Applicheremo ad una transizione di fase del primo ordine la prima equazione del  $TdS$ . Questa equazione é immediatamente ricavabile calcolando il differenziale totale di  $S$  rispetto alle variabili  $V$  e  $T$  e moltiplicandolo per la temperatura. Si ottiene cosí

$$TdS = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV$$

Il primo termine é il calore scambiato in una trasformazione reversibile a volume costante e quindi é immediato identificare il coefficiente del  $dT$  come il calore

specifico a volume costante  $C_V$

$$C_V = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V$$

Inoltre il secondo termine é esprimibile tramite grandezze termodinamiche direttamente misurabili facendo riferimento ad una delle equazioni di Maxwell della Termodinamica; in particolare utilizziamo la relazione seguente

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

Quindi per una mole di una data sostanza, che passa reversibilmente, isotermicamente e isobaricamente dalla fase iniziale alla fase finale, possiamo scrivere la prima equazione del  $TdS$  nella forma

$$Tds = C_V dT + T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dv$$

Tale equazione é integrabile in quanto i valori di  $T$  e  $P$  a cui avviene la transizione obbediscono ad una relazione in cui  $P$  funzione solo di  $T$ , indipendentemente da  $V$ . In tal caso,  $(\partial P/\partial T)_V = dP/dT$ , e

$$T(s_f - s_i) = T \frac{dP}{dT}(v_f - v_i)$$

Il primo membro di questa equazione rappresenta il calore latente per una mole di sostanza, per cui si giunge di nuovo all'equazione di Clapeyron

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\lambda}{T(v_f - v_i)}$$

## LA SUBLIMAZIONE.

L'equazione di Clapeyron é valida per qualunque transizione di fase del primo ordine ed é quindi applicabile alle transizioni solido-vapore. Considerando al solito una mole di sostanza scriveremo allora l'equazione nella forma

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\lambda_s}{T(v_v - v_s)}$$

dove l'indice  $v$  indica il vapore e  $s$  il solido.  $\lambda_s$  é il calore latente di sublimazione. In genere la sublimazione ha luogo a pressioni abbastanza basse ed il vapore é rarefatto. Ne consegue che  $v_v$  é talmente grande da poter trascurare il volume molare del solido,  $v_v \gg v_s$ . L'equazione di Clapeyron si semplifica cosí:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\lambda_s}{Tv_v}$$

Ma in condizioni di rarefazione il vapore puó essere considerato come un gas ideale, cosicché

$$v_v = \frac{RT}{P}$$

e quindi dall'equazione di Clapeyron deduciamo la seguente equazione ai differenziali

$$\lambda_s = R \frac{dP/P}{dT/T^2}$$

che puó essere riscritta in una forma utile per dedurre da misure sperimentali il calore latente di sublimazione:

$$\lambda_s = -R \frac{d \log P}{d(1/T)}$$

Viceversa se consideriamo piccoli intervalli di pressione e temperatura, laddove  $\lambda_s$  può essere considerato costante allora l'equazione ai differenziali é facilmente integrabile per separazione di variabili. Si ottiene

$$\log P = -\frac{\lambda_s}{RT} + \text{costante}$$

Passando dalla funzione logaritmo agli esponenziali, avremo

$$P = P_0 e^{\frac{\lambda_s}{R}(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T})}$$

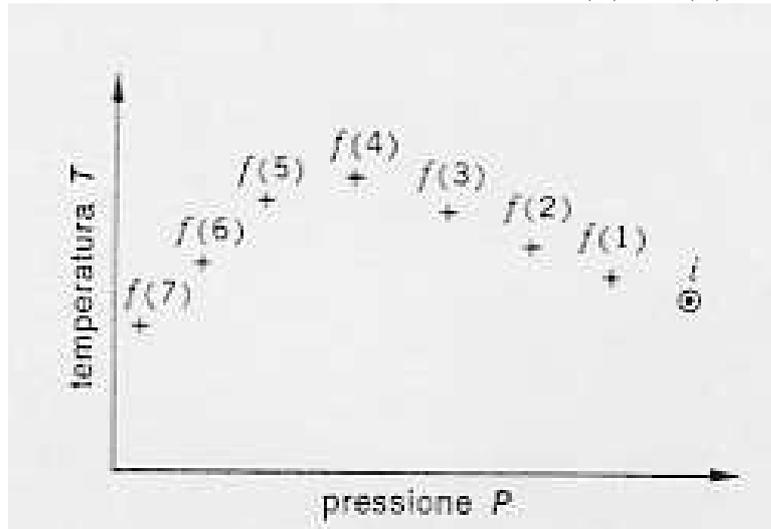
avendo posto che alla temperatura  $T_0$  la tensione di vapore sia pari a  $P_0$ .

## L'EFFETTO JOULE - KELVIN

Nelle transizioni di fase piú note, come la fusione del ghiaccio e l'evaporazione dell'acqua, temperatura e pressione possono essere misurate senza particolari accorgimenti. Alcune delle sostanze piú diffuse in natura invece, come l'azoto, l'idrogeno, e l'elio, esistono in fase liquida solo alle basse temperature. Quindi é importante conoscere come queste basse temperature possono essere raggiunte. Il primo passo consiste nel liquefare dell'aria e questo puó essere fatto sfruttando l'effetto Joule-Kelvin, detto anche l'esperimento del setto poroso. In questo esperimento si fa espandere un gas attraverso una strozzatura. Per mezzo di una pompa, si mantiene una pressione costante da una parte della strozzatura e una pressione pure costante, ma inferiore, dall'altra parte. (Negli esperimenti originali di Joule e Kelvin la strozzatura era realizzata da batuffoli di cotone che il gas attraversava parallelamente all'asse di un tubo.) Si pone grande attenzione all'isolamento termico del setto e della parte di condotto che gli é vicina. In questo modo possiamo assumere che tale espansione sia adiabatica.

L'esperimento si svolge nel modo seguente; la pressione  $P_i$  e la temperatura  $T_i$  dalla parte ad alta pressione della strozzatura vengono fissate arbitrariamente. Si fa in modo che la pressione dalla parte opposta del setto assuma un valor  $P_f$  inferiore a  $P_i$  e si misura la temperatura  $T_f$  del gas. Si attribuiscono poi valori via via diversi a  $P_f$  ed ogni volta si misura la temperatura  $T_f$ .

$P_f$  é la variabile indipendente dell'esperimento e  $T_f$  la variabile dipendente. I risultati delle misure forniscono un certo numero di punti su un diagramma  $T - P$ , uno dei quali é  $P_i, T_i$ , mentre gli altri sono i vari  $P_f, T_f$ , che nella figura sono indicati i numeri dall'(1) al (7).



Notiamo subito che se un'espansione strozzata ha luogo fra gli stati  $P_i, T_i$ , e  $P_f, T_f(3)$ , ne risulta un aumento di temperatura, mentre fra  $P_i, T_i$  e  $P_f, T_f(7)$  si ha un abbassamento di temperatura. In generale, la variazione di temperatura che un gas subisce quando filtra attraverso un setto poroso dipende dalle tre quantità  $P_i, T_i$  e  $P_f$ , e si può avere un aumento o una diminuzione di temperatura.

Gli otto punti della figura rappresentano altrettanti stati di equilibrio del gas, nei quali il gas ha la **stessa entalpia**.

Infatti se calcoliamo il lavoro associato all'espansione troveremo quando il gas fluisce nella strozzatura e risen-

tendo della pressione costante  $P_i$

$$L_1 = \int_{V_i}^0 P_i dV = -P_i V_i$$

mentre per il gas che si espande al di là della strozzatura nella zona a pressione costante  $P_f$

$$L_2 = \int_0^{V_f} P_f dV = P_f V_f$$

ed essendo una espansione adiabatica, per il primo principio della termodinamica, potremo scrivere che la differenza di energia interna del gas tra stato iniziale e finale é pari al lavoro complessivo del gas cambiato di segno e quindi

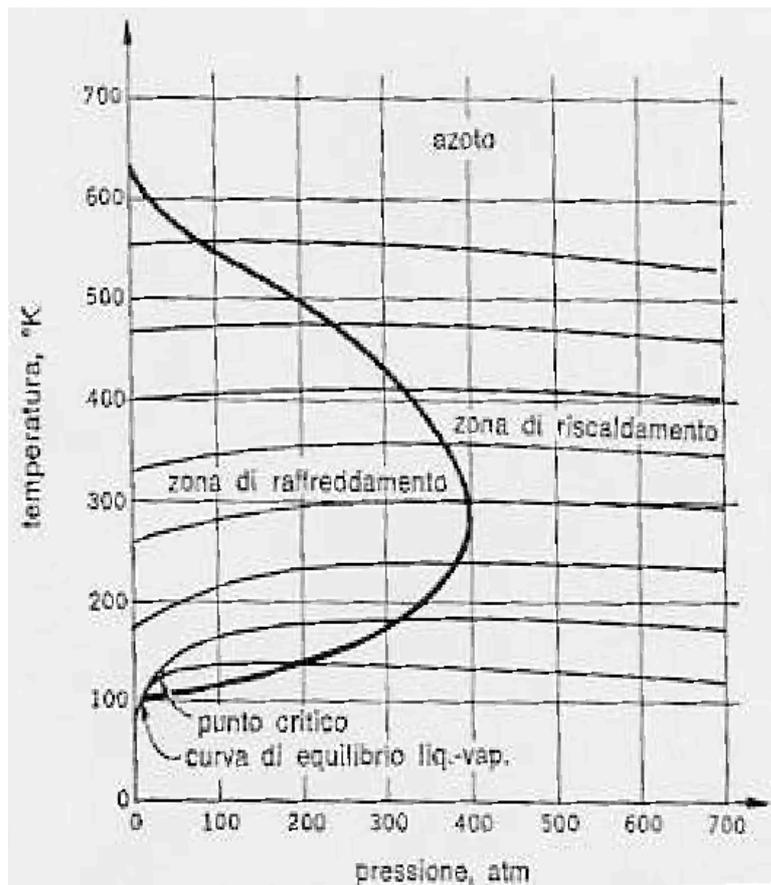
$$U_f - U_i = P_i V_i - P_f V_f$$

ovvero

$$H_i = U_i + P_i V_i = U_f + P_f V_f = H_f$$

Tutti gli stati di equilibrio del gas corrispondenti a questa entalpia devono stare su una curva ed é ragionevole assumere che questa curva possa essere ottenuta tracciando una linea continua che unisca i punti disegnati. Questa curva prende il nome di curva isoentalpica. Bisogna che sia chiaro che una curva isoentalpica non é il grafico di un'espansione strozzata. Un grafico di questo tipo non può essere disegnato, dal momento che in ogni espansione strozzata gli stati attraversati dal gas non possono essere descritti per mezzo di coordinate termodinamiche. Una curva isoentalpica é il luogo dei punti che rappresentano stati di equilibrio con la

stessa entalpia. Si esegue l'esperimento del setto poroso per ottenere qualcuno di questi punti, ricavando gli altri per interpolazione. Si varia ora la temperatura  $T_i$  dalla parte ad alta pressione, mantenendo la stessa  $P_i$ . Si varia di nuovo  $P_f$  e si misurano le temperature  $T_f$  corrispondenti. Mettendo in grafico il nuovo  $P_i, T_i$  ed i nuovi  $P_f, T_f$  si ottiene un altro insieme di punti che determina un'altra isoentalpica corrispondente a una diversa entalpia. In questo modo si ottiene una serie di curve isoentalpiche, come quella mostrata nella figura seguente che si riferisce all'azoto.



Il valore numerico della pendenza di una curva isoentalpica in un punto del diagramma  $P-T$  prende il nome di **coefficiente di Joule-Kelvin** e si indica con

$$\mu = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H$$

Il luogo dei punti in cui il coefficiente di Joule-Kelvin é zero, cioé il luogo dei massimi delle curve isoentalpiche, si chiama curva di inversione e, nella figura é rappresentato dalla curva chiusa. La zona interna alla curva d'inversione in cui  $\mu$  é positivo, si chiama *zona di raffreddamento*, quella in cui  $\mu$  é negativo, *zona di riscaldamento*. Si noti che la curva d'inversione si estende a partire da uno specifico valore di temperatura, corrispondente alla piú alta curva isoentalpica che presenta un massimo. Solo se il sistema é portato al di sotto di tale temperatura l'effetto Joule-Kelvin puó essere sfruttato per raffreddare il sistema termodinamico.

Nella definizione del coefficiente di Joule-Kelvin appaiono le grandezze  $T$ ,  $P$  e  $H$ . É quindi opportuno ricavare una relazione fra i differenziali di queste grandezze. In generale il differenziale dell'entalpia si scrive

$$dH = TdS + VdP$$

Applichiamo poi la seconda equazione del  $TdS$ . Questa equazione é immediatamente ricavabile calcolando il differenziale totale di  $S$  rispetto alle variabili  $P$  e  $T$  e moltiplicandolo per la temperatura. Si ottiene cosí

$$TdS = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P dT + T\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T dP$$

Il primo termine è il calore scambiato in una trasformazione reversibile a pressione costante e quindi è immediato identificare il coefficiente del  $dT$  come il calore specifico a pressione costante  $C_P$

$$C_P = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P$$

Inoltre il secondo termine è esprimibile utilizzando un'altra delle equazioni di Maxwell della Termodinamica; in particolare ci riferiamo alla relazione seguente

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

Quindi possiamo scrivere la seconda equazione del  $TdS$  nella forma

$$TdS = C_P dT - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dP$$

Sostituendo questa espressione del  $TdS$  nel differenziale dell'entalpia avremo

$$dH = C_P dT - [T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - V]dP$$

Ricavando da qui il differenziale di  $T$  avremo

$$dT = \frac{1}{C_P} [T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - V]dP + \frac{1}{C_P} dH$$

Possiamo allora riconoscere, comparando questa espressione con il differenziale totale della funzione  $T = T(P, H)$  che

$$\mu = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H = \frac{1}{C_P} [T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - V]$$

Questa é l'espressione termodinamica del coefficiente di Joule-Kelvin.

Vogliamo concludere facendo notare che in una espansione strozzata non c'è né raffreddamento né riscaldamento per un gas ideale. Infatti, utilizzando l'equazione di stato dei gas ideali per una mole di gas  $PV = RT$ , avrei

$$\left(\frac{\partial V}{T}\right)_P = \frac{R}{P} = \frac{V}{T}$$

e quindi in tutti i punti del piano delle curve isoentalpiche del piano  $P, T$

$$\mu = 0 \quad \text{per un gas perfetto.}$$

## LA LIQUEFAZIONE DELL'ELIO

L'uso dell'effetto Joule-Kelvin per liquefare un gas presenta due vantaggi:

- a) non ci sono parti in movimento a bassa temperatura, che sarebbero di difficile lubrificazione;
- b) quanto piú bassa é la temperatura, tanto maggiore é l'abbassamento di temperatura che si produce per una data caduta di pressione.

Ci si puó facilmente rendere conto del fatto che *il massimo di efficienza* nel processo di raffreddamento si ha partendo da uno stato  $P_i, T_i$  che si trovi sul massimo delle curve isoentalpiche e quindi quando *giace sulla curva di inversione*.

L'uso dell'effetto Joule-Kelvin per liquefare presenta però un notevole svantaggio: é necessario un forte raffreddamento preliminare per ottenere la liquefazione dell'idrogeno e dell'elio. Un possibilitá é quella di pre-raffreddare l'idrogeno con azoto liquido mentre per liquefare l'elio occorrerebbe utilizzare idrogeno liquido. Questa difficoltá fa notevolmente aumentare il costo della liquefazione di tali gas. Notiamo anche che un'espansione adiabatica approssimativamente reversibile contro un pistone o le pale di una turbina provoca sempre un abbassamento di temperatura, indipendentemente dalla temperatura di partenza. Se, quindi, si potesse fare in modo, per mezzo di un motore o di una turbina, che un gas, come l'elio, compia adiabaticamente del lavoro esterno, allora, utiliz-

zando uno scambiatore di calore, si potrebbe liquefare l'elio senza raffreddamento preliminare. Questo metodo ha lo svantaggio che l'abbassamento di temperatura dovuto all'espansione adiabatica diminuisce al calare della temperatura stessa. Buoni risultati ha dato una combinazione dei due metodi. Per mezzo, cioè, di un'espansione adiabatica, si arriva a una temperatura entro la curva di inversione, indi si completa la liquefazione sfruttando l'effetto Joule-Kelvin. Kapitza fu il primo a liquefare l'elio con questa tecnica, usando un piccolo motore a espansione lubrificato dall'elio stesso. In seguito, egli riuscì a liquefare l'aria usando una piccola turbina centrifuga, poco più grande di un orologio. Nel campo della liquefazione dei gas, uno strumento avanzato è certamente rappresentato dal liquefattore di elio Collins, in cui l'elio esegue un'espansione adiabatica in un motore alternativo. Il gas espanso viene usato per raffreddare il gas in ingresso in un tradizionale scambiatore di calore in controcorrente. Quando la temperatura è abbastanza bassa, il gas passa attraverso una valvola a strozzatura e si usa l'effetto Joule-Kelvin per completare la liquefazione.

