

Tommaso Miliani

31-10-25

1 Copiare da pipas

2 Dimostrazione cp

$$\delta Q = \mathcal{C}_p dT$$

Adesso posso dire che il sistema 1 scambierà un calore pari a

$$Q_1 = \int_{T_1}^{T_e} \delta Q = \int_{T_1}^{T_e} \mathcal{C}_1 dT$$

incrementando piano piano la temperatura, sono sicuro che l'integrale sia sicuramente maggiore di zero e dunque il sistema prende del calore (anche se non so necessariamente calcolare l'integrale). Posso quindi determinare la variazione di Entropia del sistema 1 attraverso la seguente:

$$\Delta S_1 = \int_{T_1}^{T_e} \frac{\delta Q}{T} = \int_{T_1}^{T_e} \frac{\mathcal{C}_1}{T} dT > 0$$

Invece per il calore Q_2 si ha che

$$Q_2 = \int_{T_2}^{T_e} \mathcal{C}_2 dT = - \int_{T_e}^{T_2} \mathcal{C}_2 dT$$

Dato che il numero dentro l'integrale è positivo, il calore scambiato dal sistema 2 è dunque negativa (poiché cede calore all'ambiente, ossia il sistema 1). La sua variazione di entropia sarà dunque data da

$$\Delta S_2 = \int_{T_2}^{T_e} \frac{\delta Q}{T} = \int_{T_2}^{T_e} \frac{\mathcal{C}_2}{T} dT = - \int_{T_e}^{T_2} \frac{\mathcal{C}_2}{T} dT < 0$$

Questo risultato non viola nulla in quanto i due sistemi stanno interagendo termicamente. Siccome il sistema complessivo è racchiuso tra pareti adiabatiche, il sistema complessivo non scambia dunque calore con l'esterno e non subisce né fa lavoro. Quindi la variazione dell'energia interna del sistema complessivo sarà data esattamente da

$$\Delta U = \Delta U_1 + \Delta U_2 = 0$$

Dato che non viene compiuto alcun lavoro (e non è subito), la variazione dell'energia interna sarà data esclusivamente dal calore:

$$\Delta U = Q_1 + Q_2 = 0 \implies Q_1 = -Q_2$$

Deve dunque risultare che la temperatura del termostato

$$T < T_e \implies \frac{1}{T} > \frac{1}{T_e} \implies \frac{\mathcal{C}_1}{T} > \frac{\mathcal{C}_1}{T_e}$$

E quindi si ottiene la variazione di entropia del sistema 1:

$$\begin{aligned} \int_{T_1}^{T_e} \frac{\mathcal{C}_1}{T} dT &> \int_{T_1}^{T_e} \frac{\mathcal{C}_1}{T_e} dT \\ \int_{T_1}^{T_e} \frac{\mathcal{C}_1}{T_e} dT &= \frac{1}{T_e} \int_{T_1}^{T_e} \mathcal{C}_1 dT = \frac{Q_1}{T_e} \implies \Delta S_1 > \frac{Q_1}{T_e} \end{aligned}$$

Per il secondo sistema invece devo considerare che il sistema sta perdendo calore, dunque il termostato successivo è più freddo del precedente e si ha un flusso in uscita di calore.

$$T > T_e \implies \frac{1}{T} < \frac{1}{T_e} \implies \delta Q < 0$$

Penso esprimere dunque secondo gli integrali

$$\int_{T_2}^{T_e} \frac{\mathcal{C}_2}{T} dT > \int_{T_2}^{T_e} \frac{\mathcal{C}_2}{T} dT \implies \Delta S_2 > \frac{Q_2}{T_e}$$

Dunque le entropie si relazionano

$$\begin{aligned} \Delta S_1 &> \frac{Q_1}{T_2} > -\Delta S_2 \\ S_1 > -\Delta S_2 &\implies \Delta S_1 + \Delta S_2 > 0 \end{aligned}$$

Dunque la variazione di entropia è sempre maggiore di zero per qualsiasi sistema isolato (in questo caso è il sistema 1 + il sistema 2). E' quindi possibile avere una variazione di entropia che sia minore di zero, ma se e solo se il sistema non è isolato e sta scambiando del calore con un ambiente esterno (come nel caso del sistema 2).

3 Variazione dell'energia

Supponendo che il sistema fluido faccia solamente lavoro tramite le forze di pressione, posso ricavare l'energia interna come

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

Penso dunque dividere tutto per la temperatura e ottenere

$$\frac{\delta Q}{T} = \frac{1}{T} + \left(\frac{U}{T} \right)_V dT + \frac{1}{T} \left(\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right) dV$$

Facendo l'ipotesi che la quantità di calore che è scambiata sia scambiata in maniera reversibile, posso determinare il differenziale dell'entropia all'espressione dell'energia interna. (con $S = S(V, T)$).

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

Immaginando di prendere la derivata rispetto al volume e devo derivare in maniera mista la funzione:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial V} \frac{\partial S}{\partial T} &= \frac{\partial}{\partial T} \frac{\partial S}{\partial V} \\ \frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \right) &= \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{1}{T} \left(\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right) \right) \\ \frac{1}{T} \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial T} &= \frac{1}{T} \left(\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right) + \left(\frac{\partial^2 U}{\partial T \partial V} \right) + \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \end{aligned}$$

Ottenendo allora

$$\frac{1}{T} \left(\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right) = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V$$

Si esprime allora l'energia interna di un sistema fluido qualunque e come questa si relazione in funzione delle variabili termodinamiche:

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

Dunque ottengo

$$\begin{aligned} T dS &= \delta Q = dU + p dV \\ T dS &= \mathcal{C}_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV + p dV \end{aligned}$$

E dunque si ha l'espressione dell'entropia di un qualsiasi sistema fluido come funzione di stato.

$$T \, dS = C_V \, dT + T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \, dV$$

Si può ottenere una analoga semplicemente utilizzando l'equazione dell'energia interna:

$$T \, dS = C_p \, dT - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \, dp$$

Inoltre si ottengono le quattro equazioni termodinamiche di Maxwell:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V &= \frac{C_V}{T} \\ \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T &= \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \\ \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p &= \frac{C_p}{T} \\ \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T &= - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right) \end{aligned}$$

Per un gas perfetto si ha che

$$\begin{aligned} dS &= \frac{C_V}{T} \, dT + \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \, dV \\ dS &= C_V \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V} \end{aligned}$$

Dunque si ha l'espressione dell'entropia per un gas perfetto a volume costante:

$$\begin{aligned} S(T, V) &= C_V \ln \frac{T}{T_0} + nR \ln \frac{V}{V_0} \\ S(T; V) &= C_V \left(\ln \frac{T}{T_0} + \frac{nR}{C_V} \ln \frac{V}{V_0} \right) \end{aligned}$$

Ossia

$$S(T, V) = C_V \left(\ln \frac{T}{T_0} + \ln \left(\frac{V}{V_0} \right)^{\gamma-1} \right) \implies S(V, T) = C_V \ln \left(\frac{TV^{\gamma-1}}{TV_0^{\gamma-1}} \right)$$