

$$\Rightarrow dS = \frac{(dQ)_{rev}}{T} = nC_v \frac{dT}{T} + \frac{P}{T} dV = nC_p \frac{dT}{T} - \frac{V}{T} dP$$

$$PV = nRT \rightarrow \frac{P}{T} = \frac{nR}{V}, \quad \frac{V}{T} = \frac{nR}{P}$$

$$\Rightarrow dS = nC_v \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V} = nC_p \frac{dT}{T} - nR \frac{dP}{P}$$

Possiamo integrare  $dS$  fra due stati di equilibrio lungo una trasformazione termodinamica con coordinate termodinamiche ben definite

$$\Delta S = nC_v \int_A^B \frac{dT}{T} + nR \int_A^B \frac{dV}{V} = nC_v \ln\left(\frac{T_B}{T_A}\right) + nR \ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right)$$

$$\Delta S = nC_p \int_A^B \frac{dT}{T} - nR \int_A^B \frac{dP}{P} = nC_p \ln\left(\frac{T_B}{T_A}\right) - nR \ln\left(\frac{P_B}{P_A}\right)$$

→ Sono uguali!  
Basta verificare usando

$$\frac{P_B}{P_A} = \frac{T_B V_A}{T_A V_B}, \quad C_p = C_v + R$$

~~Quindi~~ Quindi l'entropia di un gas ideale è

$$S(T, V) = nC_v \ln T + nR \ln V + \text{const} = nC_p \ln T - nR \ln P + \text{const}$$

ha senso solo per differenze  $\Delta S$ !

$S$  è una grandezza estensiva dato che è proporzionale a  $n$

$S$  è direttamente legata ai calori specifici

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{nC_v}{T} \rightarrow C_v = \frac{T}{n} \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = \frac{nC_p}{T} \rightarrow C_p = \frac{T}{n} \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P$$

ha senso solo per differenze  $\Delta S$  (altrimenti argomentare è dimensionale)

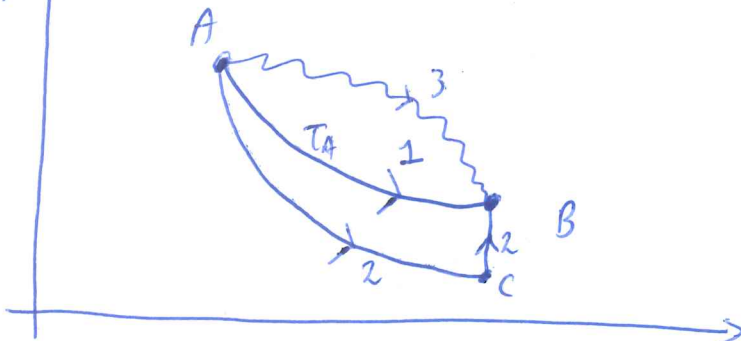
Cerchiamo di capire meglio il significato di  $S$  considerando una isoterma quasistatica

$$S(T, V) = nC_v \ln T + nR \ln V + \text{const} \Rightarrow \Delta S = nR \ln \left( \frac{V_B}{V_A} \right)$$

Quindi l'entropia (a temperatura  <sup>$T_B = T_A$</sup>  fissata) aumenta proporzionalmente al logaritmo del volume

Nota:  $\Delta S$  è la stessa per qualsiasi trasformazione conette gli stati di equilibrio, anche se irreversibile, appunto perché funzione di stato!

Esempio:  $P \uparrow$



1: Isotherma già vista

2: adiabatica + isocora

$$\Delta S_{AB} = nR \ln \left( \frac{V_B}{V_A} \right)$$

Ramo adiabatico

$$PV^\gamma = \text{const} \quad TV^{\gamma-1} = \text{const}$$

$$T_C V_C^{\gamma-1} = T_A V_A^{\gamma-1}$$

$$\Rightarrow T_C = T_A \left( \frac{V_A}{V_B} \right)^{\gamma-1} < T_A = T_B$$

$$\frac{T_B}{T_C} = \left( \frac{V_B}{V_A} \right)^{\gamma-1}$$

$$\Delta S_{AC} = 0 \text{ dato}$$

che  $\delta Q = 0$  per definizione

$$\Delta S = \int_A^C \frac{\delta Q}{T} = 0$$

Ramo isocoro

$$V_B = V_C$$

$$S(T, V) = nC_v \ln T + nR \ln V + \text{const}$$

$$\Rightarrow \Delta S_{BC} = nC_v \ln \frac{T_B}{T_C} = nC_v \ln \left[ \left( \frac{V_B}{V_A} \right)^{\gamma-1} \right] =$$

$$= nC_v (\gamma-1) \ln \frac{V_B}{V_A} = nR \ln \left( \frac{V_B}{V_A} \right)$$

$$\Delta S_{A \rightarrow B} = nR \ln \frac{V_B}{V_A}$$

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v}$$

$$\gamma - 1 = \frac{C_p - C_v}{C_v} = \frac{R}{C_v}$$

$$C_v (\gamma - 1) = C_v \frac{R}{C_v} = R$$



3: espansione libera adiabatica non quasistatica, irreversibile

$T_A, V_A \longrightarrow V_B$

si osserva che T non cambia (esperimento di Joule)

Quindi di nuovo

$\Delta S_{AB, \text{irrev}} = nR \ln \left( \frac{V_B}{V_A} \right)$

anche se durante la trasformazione P, V, T non sono determinate

Attenzione! NON posso prendere  $\int \frac{\delta Q}{T}$  lungo trasformazione

$\Delta S = \int \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T}$

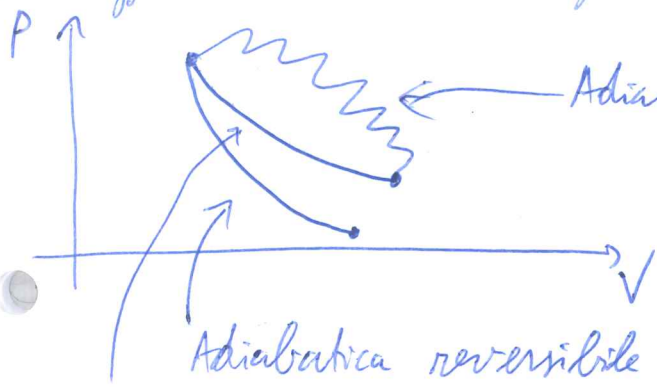
irreversibile per calcolare  $\Delta S$  (T non è neanche definita!)

verrebbe o lungo espansione libera adiabatica

$\Delta S$  deve essere calcolato

SEMPRE E SOLAMENTE usando il

suo differenziale esatto lungo una trasformazione reversibile



Adiabatica irreversibile, espansione libera necessariamente  $\Delta S = nR \ln \left( \frac{V_2}{V_1} \right)$

Isoterma reversibile  $\Delta S = nR \ln \left( \frac{V_2}{V_1} \right)$

Diagrammi entropici

$\delta Q_{\text{rev}} = T ds$

suggerisce di usare diagramma T-S per

rappresentare

scambi termici reversibili:



$\int_i^f dS T = Q^{\text{rev}}$

o coordinate simili al posto di T

area sottesa dal ramo T-S: totale Q scambiato reversibilmente