

# Approfondimenti

Rinaldo Rui

ultima revisione:

15 luglio 2024

## 3 Secondo Principio della Termodinamica

### 3.8 Lezione #16

#### 3.8.5 Interdipendenza tra l'Energia Interna e l'EoS dei Sistemi Idrostatici

Quando abbiamo studiato l'Entropia dei sistemi idrostatici, abbiamo visto che il Teorema di Schwarz impone che l'Energia Interna e l'EoS siano coerenti con il I e il II Principio della Termodinamica, e pertanto le due equazioni che li descrivono non possono essere indipendenti.

Possiamo verificare il caso dei gas perfetti per i quali conosciamo l'EoS e sappiamo che l'Energia Interna è funzione della Temperatura

$$pV = nRT \quad \text{e} \quad U = U(T)$$

La prima equazione deriva dalle osservazioni sperimentali di Gay-Lussac, Charles, Boyle e Avogadro, mentre la seconda equazione nasce dall'osservazione sperimentale dell'espansione libera di Joule - Thomson.

Vogliamo dimostrare che queste due relazioni sono interdipendenti, nel senso che la prima implica necessariamente la seconda e viceversa. Per farlo passiamo sempre dall'espressione del I e II PTD

$$dU = TdS - pdV$$

sviluppando  $dU$  in funzione di  $T$  e  $V$

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

e sostituendo si ottiene

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

per cui, ricordando l'espressione per il differenziale di  $S$ , risulta

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$$

e

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

Applichiamo ora il teorema di Schwarz:

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

proseguendo

$$\frac{1}{T} \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial T} = -\frac{1}{T^2} \left[ \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p \right] + \frac{1}{T} \left[ \frac{\partial^2 U}{\partial T \partial V} + \frac{\partial p}{\partial T} \right]_V$$

e semplificando

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

risultato già ottenuto quando abbiamo studiato la relazione generale tra  $c_V$  e  $c_p$ , ma in quel caso siamo partiti da  $\delta Q$  in quanto NON conoscevamo ancora la funzione Entropia ed avevamo preso in considerazione la pressione esterna ed un'approssimazione sul comportamento lineare della pressione per arrivare a quel risultato. Qui invece il risultato appena trovato ha validità generale, non avendo fatto alcuna ipotesi sul sistema idrostatico ed avendo utilizzato l'espressione per il I ed il II PTD.

Applichiamo ora l'EoS del gas perfetto  $pV = nRT$  a quanto appena trovato

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

e quindi

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \frac{nR}{V} - p = 0$$

l'Energia Interna di un gas perfetto NON dipende dal volume  $U(T, V) = U(T)$ . Lo stesso vale per l'Entalpia, in quanto

$$H = U + pV = U(T) + nRT = H(T)$$

Viceversa se partiamo da  $U = U(T)$  risulta immediatamente

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0 \quad \longrightarrow \quad T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = p$$

e pertanto la temperatura risulta direttamente proporzionale alla pressione (in qualunque punto si vada a calcolare la derivata della pressione rispetto alla temperatura), come descritto dall'EoS. Possiamo ora ottenere un risultato

simile tra  $T$  e  $V$  utilizzando l'Entalpia al posto dell'Energia Interna, sempre partendo dal I e II PTD

$$dH = TdS + Vdp$$

sviluppando  $dH$  in funzione di  $T$  e  $p$

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

e sostituendo si ottiene

$$dS = \frac{1}{T} \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p dT + \frac{1}{T} \left[ \left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_T - V \right] dp$$

Applichiamo Schwarz

$$\frac{\partial}{\partial p} \left( \frac{1}{T} \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \right)_T = \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{1}{T} \left[ \left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_T - V \right] \right)_p$$

proseguendo

$$\frac{1}{T} \frac{\partial^2 H}{\partial p \partial T} = -\frac{1}{T^2} \left[ \left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_T - V \right] + \frac{1}{T} \left[ \frac{\partial^2 H}{\partial T \partial p} - \frac{\partial V}{\partial T} \right]_p$$

e semplificando

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

A questo punto facciamo l'ipotesi che l'Entalpia sia funzione solo della temperatura  $H = H(T)$  per cui

$$\left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_T = 0 \quad \longrightarrow \quad T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = V$$

e la temperatura risulta direttamente proporzionale al volume. Mettendo assieme le due espressioni si ricava

$$pV \propto T$$