55. Verso la meccanica statistica

56. Il teorema di equipartizione

57. Il problema dell'irreversibilità

58. Complementi di relatività – I

59. Complementi di relatività – II

49. Sistemi termodinamici e forme differenziali

Questo capitolo è dedicato a fornire alcuni strumenti matematici nec[...] per lo sviluppo delle termodinamica: tratteremo di *forme differenziali* [...] loro integrali. Come al solito, la trattazione sarà spesso manchevole di [...] matematico, ma è intesa solo a dare i concetti e la terminologia fondam[...] dell'argomento.

Vettori velocità e forme differenziali

Abbiamo già introdotto nel Cap. 47 l'insieme astratto Σ degli stati [...] sistema termodinamico, e abbiamo anche visto che esso è uno "spazio" (il te[...] tecnico usato dai matematici è *varietà differenziabile*) i cui punti possono [...] descritti da *coordinate*, ossia da un certo numero di funzioni $\Sigma \to \mathbf{R}$. Il num[...] coordinate necessarie e sufficienti è il numero n di gradi di libertà termodin[...] del sistema: sappiamo che per i fluidi $n = 2$.

Sappiamo anche che una trasformazione reversibile è una curva γ [...] (fig. 49–1), di estremi A, B. Poiché una trasformazione si svolge nel te[...] potremo sempre considerare questo come parametro della curva; pertan[...] trasformazione (e la curva γ) sarà completamente individuata assegnando [...] ordinate in funzione del tempo, ad es. $V(t)$, $P(t)$. Lungo la curva pos[...] anche definire una *velocità generalizzata* $\mathbf{u}$, che ha lo stesso ruolo dell'or[...] ria velocità nella cinematica; se le coordinate sono V e P le componenti [...] sono dV/dt e dP/dt, ma possiamo rappresentare la velocità usando qua[...] sistema di coordinate che riesca utile per il problema.

Per ogni trasformazione reversibile sono definiti il calore Q, il lavoro [...] canico L, eventualmente il lavoro elettrico L_{el}, e simili; dobbiamo ora dar[...] caratterizzazione matematica di queste entità. Prendiamo ad es. L (quasi [...] quello che diremo vale anche negli altri casi): poiché il valore di L è determ[...] se si conosce la curva γ, possiamo dire che si tratta di una *funzione della* [...] *a valori reali* $(\gamma \mapsto L(\gamma))$. Tale funzione ha le seguenti proprietà:

a) *Additività*: se $\gamma = \gamma_1 + \gamma_2$ (fig. 49–2) si ha $L(\gamma) = L(\gamma_1) + L(\gamma_2)$.

b) *Indipendenza dalla parametrizzazione*: il lavoro dipende solo dagli sta[...] traverso i quali la trasformazione passa, ma non dal modo (dalla legge [...] porale) con cui è percorsa, purché resti reversibile.

Se sono dati solo gli estremi della trasformazione, sappiamo che il l[...] non è determinato; però se essi sono molto vicini possiamo sempre confo[...] la curva col segmento di retta che li unisce: la fig. 49–3 descrive l'ide[...] piano (V, P). Infatti il lavoro sull'archetto AB e quello sul segmento di u[...] estremi differiscono per l'area racchiusa, e quest'area per una curva differe[...] bile è infinitesima di ordine superiore al secondo rispetto alla lunghezza

Possiamo dunque dire che a meno di termini di ordine superiore il lavoro dipende solo dallo spostamento $\mathbf{u}\,\Delta t$; anzi è ovvio che sarà proporzionale a Δt, ma per ora non sappiamo come dipende da $\mathbf{u}$, e in particolare dalla direzione della trasformazione. In breve (fig. 49–4):

$$\diamondsuit \qquad L = \lambda(\mathbf{u})\,\Delta t \tag{49–1}$$

(il simbolo $\diamondsuit$ a sinistra sta a ricordare, qui e in seguito, che la relazione scritta vale solo al primo ordine in Δt).

Si verifica però facilmente che *la dipendenza da* $\mathbf{u}$ *è lineare*. Consideriamo infatti la fig. 49–5, dove si vede la trasformazione AB, descritta da $\mathbf{u}\,\Delta t$, la trasformazione BC, descritta da $\mathbf{v}\,\Delta t$, e infine la AC data da $\mathbf{w}\,\Delta t$, con $\mathbf{w} = \mathbf{u}+\mathbf{v}$. Come al solito, non sarà $L_{\mathrm{AC}} = L_{\mathrm{AB}} + L_{\mathrm{BC}}$; ma la differenza, essendo l'area del triangolo, è infinitesima di secondo ordine in Δt e può essere trascurata. Dunque, usando la notazione introdotta nella (49–1):

$$\lambda(\mathbf{w}) = \lambda(\mathbf{u}) + \lambda(\mathbf{v}). \tag{49–2}$$

Di passaggio abbiamo così definito la *legge di composizione* delle velocità generalizzate: queste formano uno spazio vettoriale di dimensione n, perché con n gradi di libertà ci sono n direzioni indipendenti per la trasformazione.

La (49–2) dimostra che $\lambda(\mathbf{u})$ è una funzione lineare dallo spazio vettoriale $\mathcal{V}$ delle velocità ai reali, il che è quanto dire $\lambda \in \mathcal{V}^*$ (duale di $\mathcal{V}$). Gli elementi di $\mathcal{V}^*$ si chiamano *forme differenziali.* È opportuno ricordare che $\mathcal{V}^*$ è anch'esso uno spazio vettoriale di dimensione n, nel quale potremo definire una base, ecc.

È facile vedere che *anche il calore è una forma differenziale.* Per capirlo, osserviamo che la differenza dei Q tra due trasformazioni con gli stessi estremi coincide con la differenza degli L (a parte il segno) grazie al primo principio; ne segue che tutto quanto abbiamo detto, al primo ordine in Δt, per la dipendenza di L dalla trasformazione vale anche per Q. Scriveremo quindi

$$\diamondsuit \qquad Q = \omega(\mathbf{u})\,\Delta t \tag{49–3}$$

che è l'esatta analoga della (49–1).

Nota: Se $\boldsymbol{\sigma}$ è una qualunque forma differenziale, per l'espressione $\boldsymbol{\sigma}(\mathbf{u})$ è in uso corrente la notazione $\langle\sigma, \mathbf{u}\rangle$; perciò le (49–1), (49–3) saranno scritte in seguito

$$\diamondsuit \qquad L = \langle\lambda, \mathbf{u}\rangle\,\Delta t \qquad Q = \langle\omega, \mathbf{u}\rangle\,\Delta t. \tag{49–4}$$

Nel ragionamento fatto fin qui, le velocità e le forme differenziali sono definite *in un punto* A; ma naturalmente questo punto è qualunque, per cui si può avere una forma differenziale *definita in ogni punto* di Σ. Generalmente quando

Esempio: È bene ora scendere al concreto, applicando il discorso a u familiare: il lavoro su di un fluido. Sappiamo che $L = -P\,\Delta V$: come si t questo nel nuovo linguaggio? Data una trasformazione, ossia una curva, ; una determinata legge di variazione del volume: $V = V(t)$ e di conseguen

$$\diamondsuit \qquad L = -P\,\frac{dV}{dt}\,\Delta t.$$

La velocità $\mathbf{u}$ è nota quando siano assegnate le derivate di tutte le funz stato: dV/dt, dP/dt, dT/dt, dE/dt, ecc. Anzi, non occorre darle tutte, non sono indipendenti: nel nostro caso due bastano, per es. dV/dt e La (49–5) confrontata con la prima delle (49–4) definisce la funzione λ:

$$\langle\lambda, \mathbf{u}\rangle = -P\,\frac{dV}{dt}.$$

Integrali di forme differenziali

Se consideriamo non una trasformazione "piccola," ma una qualunqu si calcolano Q e L? Dopo quanto abbiamo detto è intuitivo che si t di spezzare la trasformazione in tanti trattini, applicare a questi le (4 sommare (passando poi al limite $\Delta t \to 0$). La notazione per esprimere in g questo calcolo è

$$L = \int_\gamma \lambda = \int_{t_{\mathrm{A}}}^{t_{\mathrm{B}}} \langle\lambda, \mathbf{u}\rangle\,dt \qquad Q = \int_\gamma \omega = \int_{t_{\mathrm{A}}}^{t_{\mathrm{B}}} \langle\omega, \mathbf{u}\rangle\,dt,$$

e ad es. per il lavoro su di un fluido avremo

$$L = -\int_{t_{\mathrm{A}}}^{t_{\mathrm{B}}} P(t)\,\frac{dV}{dt}\,dt.$$

Per vedere come si calcola l'integrale di una forma differenziale in un ca lunque, dobbiamo fare un altro passo.

Differenziale di una funzione

Sappiamo che la variazione di una funzione differenziabile $f : \Sigma \to \mathbf{R}$ de linearmente dagli incrementi delle variabili indipendenti (si veda il C il che è quanto dire che dipende linearmente da $\mathbf{u}\,\Delta t$. Potremo dunque s

$$\diamondsuit \qquad f(\mathrm{B}) - f(\mathrm{A}) = \langle \mathbf{d}f, \mathbf{u}\rangle\,\Delta t$$

Nota: Il differenziale di una funzione, come ora definito, coincide col *gradiente*, di cui abbiamo già parlato nel Cap. 17 e nel Cap. 41.

Esempio: Se la nostra funzione è l'energia interna di un fluido, usando le coordinate (V, P) avremo

$$\diamond \qquad \begin{aligned} E(\mathrm{B}) - E(\mathrm{A}) &= \frac{\partial E}{\partial V}\,\Delta V + \frac{\partial E}{\partial P}\,\Delta P = \frac{\partial E}{\partial V}\,\frac{dV}{dt}\,\Delta t + \frac{\partial E}{\partial P}\,\frac{dP}{dt}\,\Delta t \\ &= \left(\frac{\partial E}{\partial V}\,\frac{dV}{dt} + \frac{\partial E}{\partial P}\,\frac{dP}{dt}\right)\Delta t \end{aligned}$$

e quindi

$$\langle \mathrm{d}E, \mathbf{u}\rangle = \frac{\partial E}{\partial V}\,\frac{dV}{dt} + \frac{\partial E}{\partial P}\,\frac{dP}{dt}. \tag{49–8}$$

Potremmo altrettanto bene usare come coordinate (T, V): avremmo allora

$$\diamond \qquad E(\mathrm{B}) - E(\mathrm{A}) = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\,\frac{dT}{dt} + \frac{\partial E}{\partial V}\,\frac{dV}{dt}\right)\Delta t$$

$$\langle \mathrm{d}E, \mathbf{u}\rangle = \frac{\partial E}{\partial T}\,\frac{dT}{dt} + \frac{\partial E}{\partial V}\,\frac{dV}{dt}. \tag{49–9}$$

Tanto $\mathbf{u}$ quanto $\mathrm{d}E$ sono gli stessi di prima, ma espressi in diverse coordinate.

Attenzione: È importante notare che invece $\partial E/\partial V$ nella (49–9) non ha lo stesso significato che nella (49–8), perché l'altra coordinata è diversa: nella derivata di E rispetto a V che appare nella (49–8) *si tiene costante la pressione*, mentre nella (49–9) si tiene costante *la temperatura*. Per evitare questa ambiguità si usa di solito scrivere esplicitamente, come indice, la/e coordinata/e da tenere costante/i nella derivata parziale. Es.

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_P \quad \text{oppure} \quad \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T.$$

Possiamo integrare $\mathrm{d}f$ lungo una curva, come qualsiasi altra forma differenziale, ma il calcolo è molto più semplice. È infatti ovvio dalla definizione (49–7) che

$$\int_\gamma \mathrm{d}f = f(\mathrm{B}) - f(\mathrm{A})$$

qualunque sia la curva γ: *l'integrale del differenziale di una funzione dipende solo dagli estremi della curva, e coincide con la variazione della funzione tra gli*

Applichiamo ora la definizione di differenziale a quelle particolari fur che sono le coordinate. Ad es.

$$\diamond \qquad V(\mathrm{B}) - V(\mathrm{A}) = \frac{dV}{dt}\,\Delta t,$$

per cui

$$\langle \mathrm{d}V, \mathbf{u}\rangle = \frac{dV}{dt} \qquad (4$$

e analogamente

$$\langle \mathrm{d}P, \mathbf{u}\rangle = \frac{dP}{dt}.$$

Quindi dalla (49–8)

$$\langle \mathrm{d}E, \mathbf{u}\rangle = \frac{\partial E}{\partial V}\,\langle \mathrm{d}V, \mathbf{u}\rangle + \frac{\partial E}{\partial P}\,\langle \mathrm{d}P, \mathbf{u}\rangle.$$

Poiché questa vale qualunque sia $\mathbf{u}$, ne segue

$$\mathrm{d}E = \frac{\partial E}{\partial V}\,\mathrm{d}V + \frac{\partial E}{\partial P}\,\mathrm{d}P. \qquad (4\!\!\!\!$$

Superficialmente la (49–11) è la stessa che avevamo scritto alla fin Cap. 10, ma ora il significato è più preciso: essa esprime il differenziale d qualsiasi funzione (che è una forma differenziale) come combinazione linea differenziali delle coordinate.

Si verifica senza difficoltà che per le funzioni composte valgono le pro già note: così ad es. se E dipende solo da T potremo scrivere

$$\mathrm{d}E = \frac{dE}{dT}\,\mathrm{d}T.$$

Questo equivale a dire che i due differenziali $\mathrm{d}E$ e $\mathrm{d}T$ (che sono entrambi ele di $\mathcal{V}^*$) sono tra loro (linearmente) dipendenti.

Si dimostra che è anche vero il viceversa: se in tutti i punti di un apert i differenziali $\mathrm{d}E$ e $\mathrm{d}T$ sono *linearmente dipendenti* (non è necessario che i ficienti della dipendenza lineare siano costanti) allora E e T sono *funzional dipendenti*, ossia E è funzione di T (o viceversa).

Componenti di una forma differenziale

La (49–11) mostra che il differenziale di qualsiasi funzione può essere e so come combinazione lineare dei differenziali delle coordinate. Ma dalla nizione generale di forma differenziale appare che qualunque forma differe spazio vettoriale di dimensione n, e i differenziali delle coordinate (che sono particolari forme differenziali) sono giusto n e sono linearmente indipendenti. Lasciando gli esempi particolari, se le coordinate sono $Y_1 \dots Y_n$ avremo

$$\boldsymbol{\sigma} = \sigma_1 \, \mathrm{d}Y_1 + \dots + \sigma_n \, \mathrm{d}Y_n, \qquad (49\text{–}12)$$

dove le $\sigma_1 \dots \sigma_n$, che in generale variano da un punto all'altro di Σ, sono le *componenti* di $\boldsymbol{\sigma}$ nelle coordinate $Y_1 \dots Y_n$.

Nelle coordinate $Y_1 \dots Y_n$ la curva γ sarà rappresentata dalle equazioni parametriche

$$Y_1 = Y_1(t), \; \dots \; , Y_n = Y_n(t), \qquad t \in [t_A, t_B];$$

ne segue

$$\langle \boldsymbol{\sigma}, \mathbf{u} \rangle = \sigma_1 \frac{dY_1}{dt} + \dots + \sigma_n \frac{dY_n}{dt}$$

e una forma esplicita per l'integrale di $\boldsymbol{\sigma}$:

$$\int_\gamma \boldsymbol{\sigma} = \int_{t_A}^{t_B} \left(\sigma_1 \frac{dY_1}{dt} + \dots + \sigma_n \frac{dY_n}{dt} \right) dt. \qquad (49\text{–}13)$$

La (49–13) permette il calcolo pratico dell'integrale per qualsiasi trasformazione.

Scelta del parametro

Finora abbiamo sempre preso il tempo come parametro per descrivere le trasformazioni. Non sarà sfuggito tuttavia che il tempo ha un ruolo molto diverso che in meccanica: finché la trasformazione è reversibile *non ha alcuna importanza la legge temporale con cui è percorsa.* Di conseguenza il tempo non ha qui un preciso significato fisico, ma solo il ruolo ausiliario di etichettare i successivi stati per i quali la trasformazione passa.

Se è così, la scelta di t come parametro non è l'unica possibile, e i risultati *non dipenderanno dalla scelta fatta*: potremmo, se ci risultasse utile, prendere la temperatura, oppure il volume, o qualunque altra grandezza; la sola condizione è che sia strettamente crescente (o decrescente), in modo che non accada mai che il parametro assuma lo stesso valore in due momenti diversi della trasformazione.

Osserviamo che l'argomento che abbiamo portato rende plausibile un risultato che in realtà occorre dimostrare rigorosamente: infatti le forme differenziali e i loro integrali sono concetti matematici, e perciò l'arbitrarietà nella scelta del parametro dev'essere un preciso teorema. Noi ci limitiamo ad asserire che il teorema è vero, ma non lo dimostriamo.

Ritorno alla meccanica

Abbiamo ora gli strumenti, concettuali e pratici, per riprendere il probl[illegible] lasciato in sospeso nel Cap. 33a: che cosa significa la relazione $dT = \vec{F} \cdot$ [illegible] O l'altra $dE = 0$?

Pensiamo per semplicità a un punto materiale soggetto a una forza co[illegible] vativa: la sua energia dipende dalla posizione (attraverso l'energia potenz[illegible] e dalla velocità (attraverso l'energia cinetica): si tratta dunque di una funz[illegible] a valori reali definita nello spazio delle fasi (che ha 6 dimensioni). Anche in [illegible] sto caso possiamo definire un differenziale $\mathrm{d}E$, che naturalmente non è af[illegible] nullo; perciò sarebbe scorretto scrivere $\mathrm{d}E = 0$.

Se però consideriamo una curva oraria γ, dato che E è una costant[illegible] moto sappiamo che essa non varia lungo γ, il che in termini differenziali ci p[illegible] a dire

$$\langle \mathrm{d}E, \mathbf{w} \rangle = 0$$

avendo indicato con $\mathbf{w}$, come al solito, la velocità nello spazio delle fasi.

A questo punto anche il teorema delle forze vive può essere scritto in [illegible] preciso: non diremo che il differenziale dell'energia cinetica uguaglia il la[illegible] bensì che

$$\langle \mathrm{d}T, \mathbf{w} \rangle = \langle \boldsymbol{\lambda}, \mathbf{w} \rangle$$

dove $\boldsymbol{\lambda}$ sta ancora a indicare la *forma differenziale* che misura il lavoro. [illegible] consueta definizione di lavoro $\vec{F} \cdot d\vec{r}$ si scrive più estesamente

$$\boldsymbol{\lambda} = F_x \, \mathrm{d}x + F_y \, \mathrm{d}y + F_z \, \mathrm{d}z$$

dove si riconosce un caso particolare della (49–12): la forza dà le componen[illegible] lavoro (forma differenziale) rispetto alle coordinate cartesiane x, y, z. La c[illegible] zione che la forza sia conservativa equivale a dire che il lavoro è un differen[illegible] esatto:

$$\boldsymbol{\lambda} = -\mathrm{d}V.$$

Infine, dalle relazioni scritte si ricavano le corrispondenti forme integr[illegible]

$$\Delta T = \int_\gamma \boldsymbol{\lambda} = -\Delta V.$$

Mentre la prima uguaglianza è sempre vera, la seconda vale se la forza è [illegible] servativa: soltanto in quest'ipotesi il lavoro, e quindi la variazione di en[illegible] cinetica, non dipende dal moto effettivo, ma solo dalle posizioni iniziale [illegible] nale.

50. Esempi di uso delle forme differenziali

In questo capitolo faremo uso della tecnica introdotta nel cap. pr dapprima per ritrovare risultati già noti, e poi per procedere a nuovi Non introdurremo quindi idee fisiche sostanzialmente nuove, ma pro per via deduttiva, dai principi e dalle definizioni alle loro conseguenze.

Alla fine del capitolo introdurremo — limitatamente al gas perfett nuova funzione di stato: l'entropia. Vedremo in seguito la fondamenta tanza di questa funzione per la termodinamica, in relazione al secondo

Espressione del primo principio

Il primo principio è stato scritto finora in una forma che si appl trasformazione (ossia a una curva) qualsiasi:

$$Q + L = \Delta E;$$

questa si chiama un'espressione *integrale*. Possiamo però anche dargli u sione *differenziale*: vediamo come.

Basta ricordare che per una trasformazione "piccola" la (50–1) di

$$\diamondsuit \qquad \langle \omega, \mathbf{u} \rangle \, \Delta t + \langle \lambda, \mathbf{u} \rangle \, \Delta t = \langle \mathrm{d}E, \mathbf{u} \rangle \, \Delta t$$

e ne segue subito

$$\omega + \lambda = \mathrm{d}E.$$

Alla (50–2) si può arrivare anche così: la (50–1), stante quello che abbi nel cap. precedente, equivale a scrivere

$$\int_\gamma \omega + \int_\gamma \lambda = \int_\gamma \mathrm{d}E$$

per qualunque trasformazione γ; ma allora la stessa relazione deve va forme differenziali sotto integrale.

Esempi

Come applicazione delle forme differenziali cominciamo con lo sc spressione del lavoro su di un fluido. Confrontando la (49–6) e la (49–1 che

$$\lambda = -P \, \mathrm{d}V.$$

Riprendiamo ora, a titolo d'esercizio, alcuni degli esempi visti al Cominciamo coi calori specifici dei gas. Se adottiamo ad es. le coordi potremo scrivere per il calore, usando la (49–12):

dove abbiamo chiamato A, B le componenti della forma differenziale $\boldsymbol{\omega}$. Dobbiamo ora scoprire quale sia il significato fisico di A e di B.

Se $\mathbf{u}$ è la velocità di una trasformazione a volume costante $\langle \mathrm{d}V, \mathbf{u}\rangle = 0$ e perciò

$$\langle \omega, \mathbf{u}\rangle = A \langle \mathbf{d}T, \mathbf{u}\rangle = A \frac{dT}{dt}$$

$$Q = \langle \omega, \mathbf{u}\rangle \, \Delta t = A \, \Delta T;$$

dunque $A = C_V$, la capacità termica a volume costante (rimane ancora da determinare la componente B). In maniera del tutto analoga, se si usano le coordinate T, P:

$$\boldsymbol{\omega} = C_P \, \mathrm{d}T + B' \, \mathrm{d}P \tag{50–5}$$

e resta di nuovo indeterminata la componente B' nella nuova base.

Per l'energia interna abbiamo

$$\mathrm{d}E = \boldsymbol{\omega} + \boldsymbol{\lambda} = C_V \, \mathrm{d}T + (B - P) \, \mathrm{d}V \tag{50–6}$$

oppure

$$\mathrm{d}E = C_P \, \mathrm{d}T + B' \, \mathrm{d}P - P \, \mathrm{d}V \tag{50–7}$$

a seconda che si usino le coordinate T, V o le T, P.

Dato che E dipende solo da T, il secondo termine nella (50–6) si deve annullare; quindi $B = P$ e

$$\mathrm{d}E = C_V \, \mathrm{d}T. \tag{50–8}$$

Da questa segue senz'altro

$$C_V = \frac{dE}{dT},$$

come già sapevamo.

Quanto alla (50–7), possiamo eliminare $P \, \mathrm{d}V$ ricorrendo all'equazione di stato:

$$PV = RT \quad \Rightarrow \quad P \, \mathrm{d}V + V \, \mathrm{d}P = R \, \mathrm{d}T,$$

e otteniamo

$$\mathrm{d}E = (C_P - R) \, \mathrm{d}T + (B' + V) \, \mathrm{d}P.$$

Di nuovo, il coefficiente di $\mathrm{d}P$ dev'essere nullo, ossia $B' = -V$; inoltre, confrontando con la (50–8), $C_P - R = C_V$, che è la relazione di Mayer.

Riepilogando, abbiamo ottenuto due espressioni per il calore:

$$\boldsymbol{\omega} = C_V \, \mathrm{d}T + P \, \mathrm{d}V \tag{50–9}$$

L'entropia di un gas perfetto

Ricaviamo ora un'importante funzione di stato di un gas perfetto, c
come vedremo in seguito — non è altro che l'entropia. Partiamo dalla (50-
eliminiamo P con l'equazione di stato:

$$\boldsymbol{\omega} = C_V \, \mathrm{d}T + \frac{RT}{V} \, \mathrm{d}V$$

$$\frac{1}{T}\boldsymbol{\omega} = \frac{C_V}{T} \, \mathrm{d}T + \frac{R}{V} \, \mathrm{d}V = C_V \, \mathrm{d} \ln T + R \, \mathrm{d} \ln V = \mathrm{d}(C_V \ln T + R \ln V$$

(abbiamo supposto C_V costante).

Dunque $\boldsymbol{\omega}/T$ è il differenziale di una funzione di stato (differenziale e
che indicheremo con S:

$$\frac{1}{T}\boldsymbol{\omega} = \mathrm{d}S, \qquad \boldsymbol{\omega} = T \, \mathrm{d}S$$

$$S = C_V \ln T + R \ln V. \qquad (5$$

In una trasformazione adiabatica il vettore velocità soddisfa $\langle \boldsymbol{\omega}, \mathbf{u}\rangle$
ossia $\langle \mathbf{d}S, \mathbf{u}\rangle = 0$, il che è quanto dire che *in un'adiabatica reversibile l*
zione S rimane costante. Poiché S si chiama *entropia*, le adiabatiche reve
si dicono anche *isentropiche.* Ovviamente dall'espressione (50–11) dell'en
di un gas perfetto si ricavano le relazioni già viste tra le variabili T, P, V
un'adiabatica.

Finora abbiamo sempre ragionato per una mole di gas; l'espressione ge
dell'entropia si ottiene tenendo presente che tanto il volume quanto la ca
termica nella (50–9) sono proporzionali alla quantità di materia, e perciò lo
vale per $\boldsymbol{\omega}$ e per S:

$$S = nC_V \ln T + nR \ln V. \qquad (5$$

Osserviamo inoltre che per come l'abbiamo ricavata, l'entropia è definita *a*
di una costante additiva; infatti l'aggiunta di una costante non cambia il
renziale. Si può disporre della costante come abbiamo fatto per l'energia in
assegnando uno stato di riferimento di entropia nulla. Se V_0, T_0 sono vol
temperatura di questo stato, avremo in luogo della (50–12)

$$S = nC_V \ln \frac{T}{T_0} + nR \ln \frac{V}{V_0}, \qquad (5$$

che è anche più corretta, perché gli argomenti dei logaritmi sono numeri]