

OTTAVIO SERRA
ELEMENTI di TERMODINAMICA

(Se non si conosce il calcolo differenziale e integrale, ci si limiti ai concetti)

Premessa sulle leggi dei gas rarefatti.

La temperatura è, per il momento, quella grandezza che si misura con un termometro. I termometri sfruttano la dilatazione termica; purtroppo sostanze diverse si dilatano diversamente, quale sostanza scegliere? Contentiamoci per ora di un termometro a mercurio. In ogni caso un termometro sfrutta il cosiddetto *Principio zero della termodinamica*: due corpi, messi a contatto, finiscono (dopo quanto tempo?) per assumere la stessa temperatura. Furono trovate le seguenti leggi sperimentali valide per i gas detti perfetti o ideali (rarefatti e lontani dal punto di condensazione):

- 1) legge di Boyle: A temperatura costante $pV = \text{costante}$;
- 2) 1^a legge di Volta Gay Lussac: A pressione costante $V = V_0(1+\alpha t)$, essendo V_0 il volume a $0\text{ }^\circ\text{C}$;
- 3) 2^a legge di Volta Gay Lussac. A volume costante $p = p_0(1+\beta t)$, essendo p_0 la pressione a $0\text{ }^\circ\text{C}$.

Risulta $\beta = \alpha = 1/273\text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ circa.

NOTA. Siccome il volume V (o la pressione esercitata dal gas) non può essere negativa, si conclude che $t > -1/\alpha = -273\text{ }^\circ\text{C}$, temperatura che perciò è la minima possibile ed è detta “zero assoluto”. Questo ragionamento però non è attendibile, perché al decrescere della temperatura un gas si allontana sempre più dal comportamento di gas perfetto, fino a condensare nello stato liquido. L’esistenza di un limite inferiore per le temperature sarà giustificato dalla termodinamica e dalla meccanica statistica.

Combinando le tre leggi si otteneva l’equazione di stato dei gas perfetti: $pV = p_0V_0(1+t/273)$, che si può scrivere $pV = p_0V_0 \frac{t+273}{273} = p_0V_0 \frac{T}{T_0}$, essendo T la temperatura Kelvin. $T_0 = 273\text{ }^\circ\text{K}$ è la tempe-

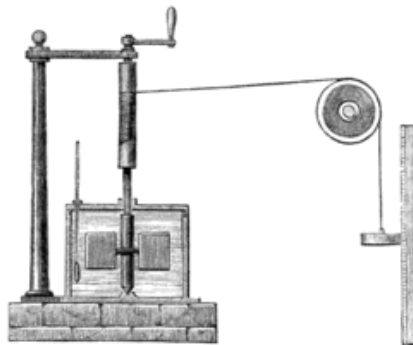
ratura del ghiaccio fondente (a 1 atmosfera). Si vede così che $\frac{pV}{T} = \frac{p_0V_0}{T_0} = nR$ essendo n il numero

delle moli, R una costante (costante universale dei gas perfetti). Prendendo una mole di gas rarefatto (non troppo freddo) alla temperatura di $0\text{ }^\circ\text{C} = 273\text{ }^\circ\text{K}$ e alla pressione di 1 Atm, che, secondo Avogadro occupa il volume di 22,4 litri, si ottiene $R = 1.22,4/273 = 0,0821\text{ l}\cdot\text{Atm}/(\text{mole }^\circ\text{K}) = 0,0821 \cdot 10^{-3}\text{m}^3 \cdot 101200\text{Nm}^{-2}/(\text{mole }^\circ\text{K}) = 8,31\text{ J}/(\text{mole }^\circ\text{K}) = 8,31 \cdot 10^3\text{ J}/(\text{K}\cdot\text{mole }^\circ\text{K})$.

Un sistema dinamico è un sistema in cui è possibile seguire l’evoluzione di posizione e velocità delle singole particelle che lo costituiscono applicando le leggi della dinamica. Ciò è praticamente possibile solo se il sistema è costituito da poche particelle (es. il sistema solare).

Un sistema termodinamico è in sistema costituito da un numero enorme di particelle (es. le molecole in un cm^3 d’aria) per cui è proibitivo risolvere il sistema di miliardi di miliardi di equazioni dinamiche per conoscere le loro posizioni e velocità future a partire dai loro valori iniziali (anche questi in pratica inaccessibili). Siamo costretti perciò a studiare l’evoluzione di grandezze macroscopiche che rappresentano valori medi statistici delle grandezze microscopiche: pressione, temperatura, ecc.

Primo principio della termodinamica.



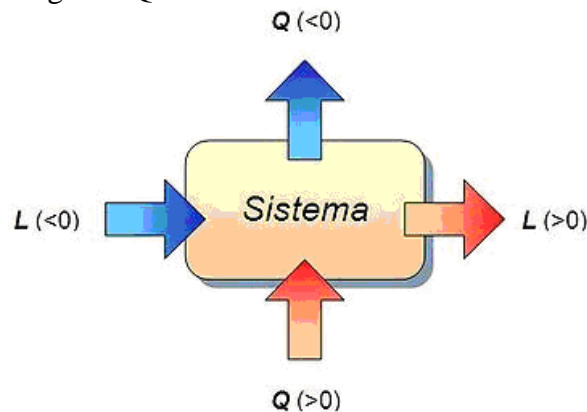
Apparecchiatura sperimentale utilizzata da Joule per stabilire l'equivalenza tra calore e lavoro.

Il primo principio della termodinamica (detto anche, per estensione, principio di conservazione dell'energia), è un assunto fondamentale della termodinamica.

Alla base del primo principio sta l'equivalenza tra calore e lavoro. Tale equivalenza fu dimostrata da Joule attraverso un esperimento nel quale trasferiva energia meccanica al sistema (un calorimetro) tramite la caduta di un peso accoppiato meccanicamente ad un albero verticale tramite una corda che lo avvolgeva nella sua parte superiore, mentre nella parte inferiore erano infisse delle pale, disposte a raggiera, con i loro piani paralleli all'asse di rotazione dell'albero ed immerse nell'acqua del calorimetro a pareti adiabatico. Risultato dell'esperienza fu l'aumento della temperatura del liquido, dimostrando così che l'energia potenziale del peso, in caduta frenata dall'acqua che si opponeva alla sua caduta per l'attrito provocato dalla rotazione delle pale, si trasferiva al liquido frenante aumentando la temperatura, cioè sviluppando calore.

Joule trovò che per ottenere una caloria occorre spendere 4,186 Joule di lavoro meccanico: $L/Q=4,186$. Misurando il calore in Joule, in un ciclo $L = Q$.

In un sistema dinamico si ha $\Delta U + L = 0$ (il lavoro compiuto dal sistema è l'opposto della variazione della sua energia); in un sistema termodinamico in generale $\Delta U + L \neq 0$, questa quantità si chiama calore. $Q = \Delta U + L$, ovvero $\Delta U = Q - L$: la variazione di energia interna ΔU di un qualsiasi sistema termodinamico (un motore, un reattore chimico, una nebulosa) corrisponde alla differenza tra la quantità di calore Q fornito al sistema e il lavoro L compiuto dal sistema. La seguente figura rappresenta la convenzione sui segni di Q e di L :



In questa trattazione, Q è riferito al sistema, mentre L è riferito all'ambiente, vale a dire: L è positivo quando è compiuto dal sistema, Q è positivo quando è ceduto dall'ambiente al sistema.

Nell'ipotesi di trasformazione quasi statica ha senso parlare di variazione infinitesima delle proprietà che caratterizzano il sistema. Quindi il primo principio può essere scritto in forma differenziale:

$$dU = \delta Q - \delta L.$$

Notare che né Q né L sono funzioni di stato, ma lo è la loro differenza U : in ciò consiste dal punto di vista matematico il primo principio della termodinamica.

Nel caso in cui l'unico lavoro è quello meccanico associato ad una variazione del volume (ad esempio un pistone che comprime del gas in un cilindro), allora $\delta L = pdV$, per cui il primo principio diventa:

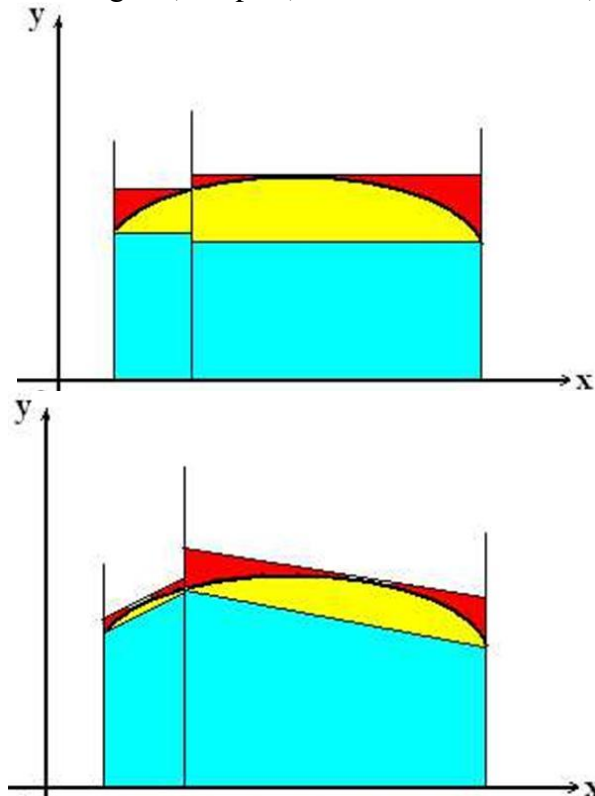
$$dU = \delta Q - pdV.$$

In una trasformazione isocora (volume costante) $(\delta Q)_v = dU$; lavoro $L = 0$.

In una trasformazione isobara (pressione costante) $(\delta Q)_p = dU + pdV = dH$. (H si chiama entalpia); lavoro $L = p \cdot \Delta V = p \cdot (V_{\text{finale}} - V_{\text{iniziale}})$. Si noti che il lavoro è l'area del rettangolo di base ΔV e altezza la pressione p ; questo è un fatto generale: in un diagramma $V - p$ il lavoro è l'area sottesa sull'asse orizzontale V dei volumi dal grafico di $p = p(V)$ tra i volumi iniziale e finale.

In una trasformazione adiabatica $Q=0$, $L = \int_{V_1}^{V_2} p dV = -\Delta U = U_1 - U_2$. Perciò, se un gas si espande (lavoro positivo) in modo adiabatico, esso si raffredda, se viene compresso, esso si riscalda.

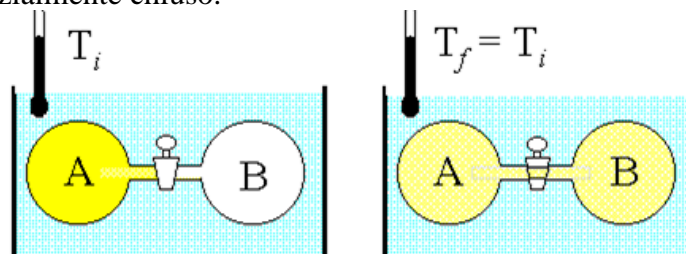
Ma che significa $\int_{V_1}^{V_2} p dV$, in generale $\int_a^b f(x) dx$? Significa calcolare l'area della porzione di piano compresa tra il grafico della funzione e l'asse delle x affettandola con rette verticali e approssimando l'area con quella di rettangoli (o trapezi) inscritti e circoscritti (vedi figure sottostanti).



Esperimento di Joule-Thomson.

Un gas reale, espandendosi nel vuoto in modo adiabatico si raffredda. E' vero che non scambia calore con l'esterno, ma compie un lavoro (positivo) per vincere la più o meno debole attrazione tra le molecole e allontanarle una dall'altra (lavoro contro le forze di Van der Waals); perciò U diminuisce e con essa la temperatura.

Joule e Thomson immersero in un calorimetro un sistema di due palloncini, A e B, di vetro collegati da un rubinetto inizialmente chiuso.



Il primo palloncino era pieno d'aria, il secondo era vuoto. Aperto il rubinetto, l'aria si diffuse nel secondo palloncino, ma il termometro del calorimetro non segnalò nessun abbassamento di temperatura. Ciò significò che non ci fu scambio di calore col calorimetro: $Q=0$. Anche il lavoro L era zero perché l'aria si espanse nel vuoto, perciò per il 1° principio della termodinamica si ottenne $\Delta U=0$. Siccome il volume era cambiato, e quindi anche la pressione, ma non la temperatura, i due

scienziati conclusero che per i gas perfetti (l'aria si comporta praticamente da gas perfetto), l'energia interna dipende solo dalla temperatura: $U=U(T)$.

Non così il vapore acqueo: avete notato la scia bianca che lascia nel cielo un aereo a reazione? Che cosa è?

Calori specifici (molari, riferiti a una mole).

$$C_v = \left(\frac{dU}{dT} \right)_v, \quad C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p + \left(\frac{pdV}{\partial T} \right)_p.$$

Per un gas perfetto U è funzione solo della temperatura: $U = U(T)$, $pV=RT$ e quindi

$$C_v = \frac{dU}{dT}, \quad C_p = C_v + \left(\frac{pdV}{dT} \right)_p = C_v + \frac{RdT}{dT} = C_v + R.$$

Per un gas perfetto vale la legge di Boyle: in una **trasformazione isoterma** $pV = \text{costante}$.

E in una trasformazione adiabatica? Dal 1° principio e dall'equazione di stato $pV=RT$, segue $dU+\delta L = 0 \rightarrow C_v dT + p.dV = 0 = C_v dT + RT.dV/V$.

(Consideriamo una mole di gas perfetto. T è la temperatura assoluta in gradi "Kelvin").

$$\text{Segue } dT + \frac{R}{C_v} \frac{TdV}{V} = 0 \Rightarrow \frac{dT}{T} + \frac{C_p - C_v}{C_v} \frac{dV}{V} = 0 \Leftrightarrow \frac{dT}{T} + (\gamma - 1) \frac{dV}{V} = 0 \text{ (essendo } \gamma = C_p/C_v \text{)}.$$

Il rapporto γ è maggiore di 1, perché?

Integrando (*sapete farlo?*), segue: $\text{Log}T + (\gamma - 1)\text{Log}V = \text{costante}$ o anche: $T.V^{(\gamma - 1)} = \text{costante}$. Nel piano $V - p$, ricavando T dall'equazione di stato $pV=RT$, segue $p.V^\gamma = \text{costante}$. (Le adiabatiche sono più ripide delle isoterme).

Secondo principio.

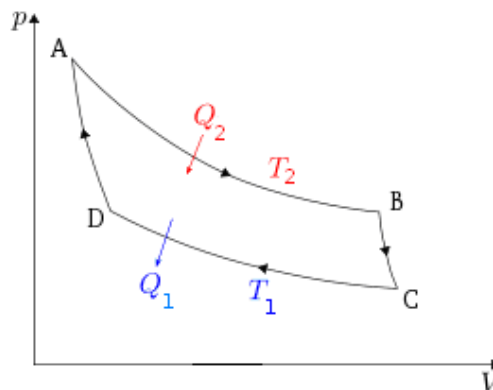
Esistono molte formulazioni equivalenti di questo principio. Quelle che storicamente si sono rivelate più importanti sono:

Enunciato di Clausius, "è impossibile realizzare una trasformazione il cui unico risultato finale sia solamente quello di trasferire calore da un corpo più freddo a uno più caldo".

Enunciato di Kelvin-Planck, "è impossibile realizzare una trasformazione il cui unico risultato finale sia solamente quello di trasformato in lavoro il calore assorbito da un'unica sorgente.

Cioè, non è possibile, *neanche in teoria*, realizzare una macchina termica che funzioni con un'unica fonte di calore.

Ciclo di Carnot



AB e CD sono isoterme, BC e DA adiabatiche. Per il 1° principio:

1) AB: $Q_2 = L_{AB} + U_B - U_A$ (maggiore di zero)

2) BC: $0 = L_{BC} + U_C - U_B$

3) CD: $Q_1 = L_{CD} + U_D - U_C$ (minore di zero)

4) DA: $0 = L_{DA} + U_A - U_D$.

Sommando: $L_{totale} = Q_2 + Q_1$ (minore di Q_2 perché $Q_1 < 0$).

$Q_2 > 0$ è il calore assorbito dal sistema (fluido termodinamico) durante l'espansione isoterma a spese della sorgente *calda* a temperatura T_2 ;

$Q_1 < 0$ è il calore ceduto dal sistema in fase di compressione isoterma; è negativo, perché è il sistema che lo ha ceduto all'esterno, alla sorgente *fredda* a temperatura T_1 .

Il lavoro è positivo durante le due espansioni, negativo durante le due compressioni.

La variazione totale di energia interna U , nel ciclo, è zero: U infatti è una funzione di stato.

Il rendimento è $\eta = \frac{L}{Q_2} = \frac{Q_2 + Q_1}{Q_2} = 1 + \frac{Q_1}{Q_2} < 1$ perché Q_1 è negativo. L (è misurato dall'area rac-

chiusa dal ciclo) è positivo perché il lavoro positivo compiuto durante le espansioni in valore assoluto è maggiore del lavoro negativo compiuto in fase di compressione: le espansioni avvengono a temperatura più alta delle compressioni e le adiabatiche sono più ripide delle isoterme, perché il calo di pressione è maggiore che nelle isoterme, non essendoci apporto di calore. **Nota bene:** il ciclo compie un lavoro positivo se avviene in senso orario. Se le due isoterme fossero raccordate da due trasformazioni meno ripide delle isoterme, il lavoro sarebbe negativo. Nel nostro caso invece $L > 0$; ciò implica $|Q_1| < Q_2$ e quindi il rendimento è positivo: $0 < \eta < 1$.

Equivalenza dei due enunciati del 2° principio.

a) Se l'enunciato di Clausius fosse falso, potremmo trasferire una certa quantità di calore Q_2 dalla sorgente più fredda T_1 a una sorgente più calda T_2 ; poi con un ciclo di Carnot compiere un lavoro $L = Q_2 + Q_1$ e restituire $-Q_1$ (positivo!) a T_1 . Alla fine T_2 è come se non ci fosse perché assorbe e rimette Q_2 e non subisce nessun cambiamento. Il lavoro L è compiuto trasformando il calore $Q_2 + Q_1$ assorbito da un'unica sorgente (T_1), contro l'enunciato di Kelvin.

b) Se l'enunciato di Kelvin fosse falso, potremmo trasformare in lavoro L il calore Q assorbito da un'unica sorgente T_1 , quindi trasformare integralmente L in calore (per esempio per attrito) e cederlo a una sorgente a temperatura $T_2 > T_1$. Avremmo così violato l'enunciato di Clausius.

Teorema di Carnot.

Siano S una macchina generica, R una macchina reversibile funzionanti tra le stesse temperature T_1 e T_2 , con $T_1 < T_2$. Dico che $\eta_S \leq \eta_R$, valendo il segno "=" solo se anche S è reversibile.

Dim. Supponiamo, per assurdo, che $\eta_S > \eta_R$; allora $1 + \frac{Q_{1S}}{Q_{2S}} > 1 + \frac{Q_{1R}}{Q_{2R}} \Rightarrow \frac{Q_{1S}}{Q_{2S}} > \frac{Q_{1R}}{Q_{2R}}$. Supponendo di

regolare le cose in modo che $Q_{2S} = Q_{2R}$, si avrà $Q_{1S} > Q_{1R}$ (perché i Q_2 sono > 0). Facciamo ora funzionare R alla rovescia e consideriamo la macchina complessa $S+R^{-1}$. La sorgente calda T_2 fornisce al fluido della macchina complessa il calore Q_{2S} e riceve Q_{2R} , perciò la sorgente calda dopo un ciclo ritorna alle condizioni iniziali, mentre la macchina compie il lavoro $Q_{1S} - Q_{1R}$ (positivo!) a spese dell'unica sorgente fredda a temperatura T_1 , contro l'enunciato di Kelvin. Si conclude che $\eta_S \leq \eta_R$. Se poi anche S è reversibile, scambiando le veci delle due macchine (considerando R macchina generica), si ottiene $\eta_R \leq \eta_S$ e confrontando le due disuguaglianze segue $\eta_S = \eta_R$.

Una conseguenza importante è che tra tutte le macchine funzionanti tra le stesse temperature quelle reversibili, *non importa come siano fatte*, hanno il rendimento massimo.

Macchina reversibile di Carnot a gas perfetto. Considero un ciclo di Carnot a gas perfetto tra le temperature T_1 e T_2 ($T_2 > T_1$). Lungo l'isoterma AB (vedi fig. a pagina precedente) $Q_2 = L = \int_{V_A}^{V_B} p dV =$

$$= \int_{V_A}^{V_B} RT_2 \frac{dV}{V} = RT_2 \text{Log} \frac{V_B}{V_A}. \text{ Lungo l'isoterma CD } -Q_1 = L = \int_{V_C}^{V_D} RT_1 \frac{dV}{V} = RT_1 \text{Log} \frac{V_D}{V_C}$$

e quindi

$$Q_1 = \int_{V_D}^{V_C} RT_1 \frac{dV}{V} = RT_1 \text{Log} \frac{V_C}{V_D}. \text{ Segue che il rendimento della macchina reversibile di Carnot } \eta_{RC}$$

$$= 1 - \frac{T_1}{T_2}, \text{ perché } \frac{V_B}{V_A} = \frac{V_C}{V_D}. \text{ Infatti lungo l'adiabatica BC si ha: } T_2(V_B)^{\gamma-1} = T_1(V_C)^{\gamma-1} \text{ e lungo}$$

l'adiabatica DA si ha: $T_2(V_A)^{\gamma-1} = T_1(V_D)^{\gamma-1}$, da cui dividendo membro a membro segue la tesi.

Dal teorema di Carnot segue che per ogni macchina $\frac{-Q_1}{Q_2} \geq \frac{T_1}{T_2} \Rightarrow \frac{Q_2}{T_2} + \frac{Q_1}{T_1} \leq 0$, valendo il segno “=” solo se la macchina è reversibile.

Immaginando n sorgenti a temperatura T_1, T_2, \dots, T_n , avremo $\sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{T_i} \leq 0$. Se gli scambi di calore tra la macchina e l’ambiente sono infinitesimi e avvengono con continuità la somma va sostituita con un integrale esteso a un ciclo: $\oint \frac{\partial Q}{T} \leq 0$, valendo il segno “=” solo se il ciclo è reversibile.

Entropia. Cominciamo col dimostrare che l’integrale $\left(\int_A^B \frac{\partial Q}{T}\right)_{rev}$ lungo una trasformazione reversibile dallo stato A allo stato B non dipende dal cammino (dalla trasformazione), ma solo dallo stato iniziale A e dallo stato finale B. Siano AIB e AIB due cammini reversibili da A a B: dico che

$$\left(\int_A^B \frac{\partial Q}{T}\right)_{revI} = \left(\int_A^B \frac{\partial Q}{T}\right)_{revII}.$$

Infatti dal ciclo (reversibile) AIBIA si ha $\left(\oint \frac{\partial Q}{T}\right)_{rev} = 0$, ovvero $\left(\int_{AIB} \frac{\partial Q}{T} + \int_{BIA} \frac{\partial Q}{T}\right)_{rev} = 0$, cioè

$$\left(\int_A^B \frac{\partial Q}{T}\right)_{revI} + \left(\int_B^A \frac{\partial Q}{T}\right)_{revII} = 0 \Rightarrow \left(\int_A^B \frac{\partial Q}{T}\right)_{revI} = \left(\int_A^B \frac{\partial Q}{T}\right)_{revII}, \text{ cdd.}$$

In termini matematici ciò significa che, mentre $Q = \int \partial Q$ non è una funzione di stato, non dipende cioè solo dagli stati iniziale e finale, ma anche dal cammino, dalla trasformazione che porta dallo stato iniziale allo stato finale, la funzione $S = \int \frac{\partial Q}{T}$ è invece una funzione di stato, detta **Entropia**.

$\frac{1}{T}$ in analisi matematica è detto *fattore integrante*.

Consideriamo ora due trasformazioni dallo stato A allo stato B, una reversibile, rev, l’altra in generale irreversibile, irr, come quasi sempre accade in natura. Allora lungo il ciclo AirrBrevA l’integrale di $\frac{\partial Q}{T}$ è minore o uguale a zero: $\left(\int \frac{\partial Q}{T}\right)_{AirrBrevA} \leq 0$, ovvero $\left(\int_A^B \frac{\partial Q}{T}\right)_{irr} + \left(\int_B^A \frac{\partial Q}{T}\right)_{rev} \leq 0$,

da cui segue $\left(\int_A^B \frac{\partial Q}{T}\right)_{irr} \leq \left(\int_A^B \frac{\partial Q}{T}\right)_{rev} = S(B) - S(A)$. A parole: in una trasformazione termodinamica

Il primo membro della disuguaglianza, detto *integrale di Clausius*, è minore o uguale della variazione entropica tra gli stati iniziale e finale, valendo il segno di uguaglianza solo se la trasformazione è reversibile.

Consideriamo ora una trasformazione adiabatica da A fino a B; siccome $\partial Q = 0$, l’integrale di Clausius è nullo e quindi $S(B) - S(A) \geq 0$ ovvero **S(B) ≥ S(A): in una trasformazione termodinamica l’entropia non può decrescere**. Salvo il caso eccezionale di una trasformazione reversibile, durante la quale l’entropia resta costante, essa non può che aumentare. Il suo aumento caratterizza il **grado di irreversibilità di una trasformazione termodinamica**.

Considerazione importante. Col teorema di Carnot abbiamo trovato che per ogni macchina reversibile funzionante tra le temperature T e T₀ vale la relazione $\frac{T}{T_0} = \frac{|Q|}{|Q_0|}$ e questo rapporto è indi-

pendente dalla natura del fluido. Ma T è la temperatura misurata con un termometro a gas perfetto, quindi il termometro a gas perfetto (in pratica a idrogeno o elio) misura, dunque, *la temperatura termodinamica*, indipendente cioè dalla natura della sostanza termometrica.

Alcuni esempi.

1) Trasferimento di 100 cal da una sorgente (termostato) a 400 °K a una a 300 °K:

$$\Delta S = \frac{-Q}{T_2} + \frac{Q}{T_1} = \frac{-100}{400} + \frac{100}{300} = -0,25 + 0,33 = +0,08 \frac{\text{cal}}{\text{°K}}.$$

L'entropia della sorgente calda è diminuita perché ha ceduto la quantità di calore Q, l'entropia della sorgente fredda è aumentata perché ha acquistato la (stessa) quantità di calore, l'entropia del sistema complessivo è aumentata, d'accordo col fatto che il flusso di calore *spontaneo* da una sorgente più calda a una più fredda è un processo irreversibile.

Nota. Un termostato è un serbatoio di calore che mantiene una temperatura costante (o quasi costante) quando cede o acquista calore: il serbatoio deve cioè avere una capacità termica *molto grande* rispetto alle quantità di calore scambiate.

2) Mescolando 100 grammi d'acqua a 30 °C con 100 grammi d'acqua a 50 °C si ottengono 200 grammi d'acqua a 40 °C. (Si fa l'ipotesi che il calore specifico dell'acqua sia costante (e uguale a 1 cal/g°C tra le temperature estreme 30 °C e 50 °C). I primi 100 grammi d'acqua, passando da $T_1=30+273=303$ °K a 313 °K, aumentano la loro entropia, gli altri 100 grammi, raffreddandosi da 323 °K a 313 °K, diminuiscono la loro entropia, ma l'entropia del sistema complessivo delle due quantità d'acqua aumenta, perché il rimescolamento è un processo irreversibile, come infatti conferma il seguente calcolo:

$$\Delta S = \int_{303}^{313} cm \frac{dT}{T} + \int_{323}^{313} cm \frac{dT}{T} = 1.100(\text{Log} \frac{313}{303} + \text{Log} \frac{313}{323}) = 100(0,03247 - 0,031449) \approx 0,102 \frac{\text{cal}}{\text{°K}}.$$

3) Altro esempio di trasformazione irreversibile è il caso in cui un gas perfetto si trovi in un contenitore di volume V_2 termicamente isolato dall'ambiente. Inizialmente il gas occupi un volume minore V_1 per la presenza di un setto; nel resto del recipiente c'è il vuoto. Se il setto viene tolto, il gas si espanderà irreversibilmente fino ad occupare l'intero volume V_2 . Il lavoro compiuto dal gas è zero perché il gas si espande nel resto del recipiente che è vuoto e anche il calore scambiato con l'esterno sarà zero (le pareti sono isolanti). Pertanto, essendo $Q=0$ ed $L=0$, per il I° principio della termodinamica la variazione di energia interna è nulla, cioè $U_2=U_1$. E poiché per un gas perfetto l'energia interna U dipende solo dalla temperatura, dalla suddetta eguaglianza deduciamo che $T_2=T_1$. Potremmo essere indotti a pensare che la variazione di entropia ΔS sia nulla, poiché non c'è scambio di calore con l'esterno. Ciò però è sbagliato, perché per calcolare la variazione di entropia, bisogna considerare una **trasformazione reversibile**. In questo caso immaginiamo una trasformazione reversibile fra gli stessi stati di equilibrio iniziale e finale, per esempio, una trasformazione isoterma in cui il gas si espande lentamente contro un pistone che prenda il posto del setto. Essendo $dU=0$ e $\partial Q = dU + pdV = pdV$, avremo

$$\Delta S = \int_{V_1}^{V_2} \frac{\partial Q}{T} = \int_{V_1}^{V_2} \frac{pdV}{T} = \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRdV}{V} = nR \text{Log} \frac{V_2}{V_1} > 0.$$

4) I processi di diffusione sono irreversibili; si pensi a una goccia di profumo che evaporando riempie una stanza: le molecole di profumo non torneranno mai (!) a concentrarsi in una goccia. Forse se le molecole di profumo fossero 3 o 4, ogni tanto potrebbe capitare di vederle vicine, ma sono tante

Consideriamo un pendolo che dissipa la propria energia meccanica per attrito con le molecole d'aria, fino a fermarsi: le molecole d'aria potrebbero mettersi d'accordo (!) per restituire l'energia al pendolo nel modo *giusto a rimmetterlo in moto*, ma sono troppe per mettersi d'accordo, peggio che in una riunione di condominio. Se le molecole fossero 3 o 4 (e grosse) ...ogni tanto il pendolo si metterebbe spontaneamente in moto. Come vedete, stiamo andando verso *la meccanica statistica*.