TERMODINAMICA

PRIMO PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA

IL PRIMO PRINCIPIO

Importante premessa
Si ricordi che, una grandezza termodinamica è una *funzione di stato*, se il suo valore dipende solo dallo stato termodinamico e, quindi, al più dalle variabili P, V e T, e non da altro.

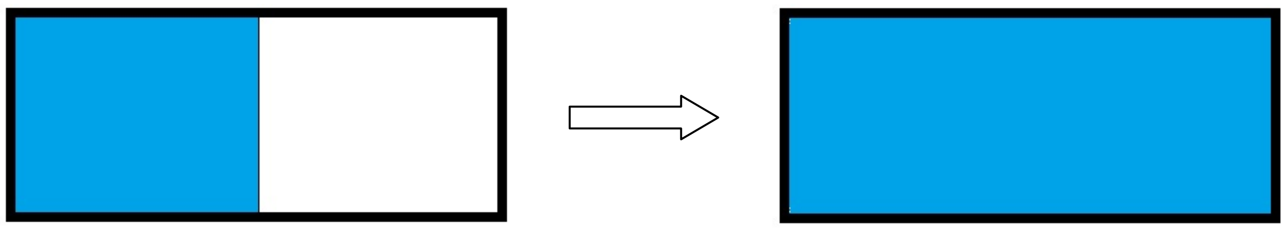
Immaginiamo di operare una trasformazione su un fissato sistema termodinamico. Sappiamo che se operiamo una trasformazione che vari una delle tre variabili, almeno un'altra varierà (perché l'equazione di stato, sia per i gas perfetti, sia per i reali, correla fra loro le tre variabili per cui al più una può restare costante). Fissati uno stato iniziale $A(P_A,V_A,T_A)$ e uno finale $B(P_B,V_B,T_B)$, possiamo effettuare la transizione fra i due stati in infiniti modi: per esempio solo attraverso uno scambio di calore o solo con lavoro meccanico o, ancora, in parte con uno e in parte con l'altro (con infinite proporzioni fra le due parti). Se, in ogni transizione, sommiamo algebricamente le quantità totali di calore e lavoro scambiati (somma algebrica effettuata in base alla convenzione successivamente riportata e pertanto indicata con Q-L) troveremo sempre lo stesso valore. Tali esperienze, quindi, indicano che fissati gli stati iniziali e finali, la quantità Q-L necessaria è fissata indipendentemente dalle trasformazioni utilizzate per la transizione e che, pertanto, vale il seguente fondamentale principio

Primo principio della Termodinamica
La somma algebrica del calore e del lavoro meccanico scambiati dal sistema nella transizione fra due stati termodinamici A e B è costante, indipendentemente dalle particolari trasformazioni usate. Pertanto essa (tale somma) definisce la variazione di una funzione di stato *U* denominata *energia interna* del sistema

$$\boxed{\Delta \boldsymbol{U} = \boldsymbol{Q} - \boldsymbol{L}}$$

Si ricordi che il soggetto degli scambi è convenzionalmente il sistema e, pertanto, il calore assorbito ed il lavoro fatto sono valutati positivamente, il calore ceduto e il lavoro subito hanno invece valore negativo. Si osservi inoltre che solo se il sistema è un gas perfetto la sua energia interna U è unicamente espressione dell'energia cinetica molecolare e, quindi, della temperatura.

Nel caso di un gas perfetto, possiamo valutare ΔU considerando un'opportuna trasformazione (visto che, in quanto funzione di stato, è indipendente da essa): un'espansione senza lavoro esterno. Tale trasformazione consiste nell'immaginare un gas perfetto all'interno di un contenitore termicamente isolato dall'esterno e internamente costituito da due camere, una sola delle quali occupata dal gas, separate da un'intercapedine estraibile. Indichiamo lo stato iniziale con A(P,V,T). La trasformazione consiste nell'estrarre l'intercapedine e, dunque, nel consentire al gas di espandersi anche nella seconda camera.



stato A

stato B

Osserviamo che in tale trasformazione il volume raddoppia e la pressione, di conseguenza, si dimezza. Inoltre, se misurassimo la temperatura, troveremmo che questa non cambia. Lo stato finale B, pertanto, sarà B(P/2,2V,T). Del resto, applicando il primo principio, poiché sia Q, sia L sono nulli, non potrà esserci variazione di U. Concludiamo quindi che visto che U non è cambiata, ma sia V che P sono cambiati allora U deve dipendere solo da T. Quanto riscontrato in questo esperimento, del resto, risulta immediatamente ovvio nell'ambito della teoria cinetica dei gas perfetti in quanto l'energia interna di un gas perfetto è unicamente cinetica che, del resto, è l'unica grandezza che determina le variazioni di temperatura. Risulta dunque insito nel modello cinetico che l'energia interna di un gas perfetto è solo funzione della temperatura.
Per quantificare la dipendenza di U da T, immaginiamo un'altra particolare trasformazione che faccia subire al sistema un variazione di temperatura ΔT (unica variabile di stato che può far variare U): la trasformazione isocora. In tale trasformazione non c'è lavoro e, quindi, $\Delta U = Q$. Del resto, $Q = mc\Delta T$ che possiamo anche scrivere così

$$\Delta U = nC_v\Delta T$$

dove *n* è il numero di moli e con C_v si è indicato il *calore molare a volume costante*, cioè la capacità termica di una mole di gas che si trasforma a volume costante (vedremo che, per un gas, il calore specifico cambia in base al tipo di trasformazione). Se conveniamo di assegnare valore zero ad un gas a temperatura 0 °K, allora abbiamo un'espressione per l'*energia interna di un gas perfetto*

$$\boxed{\mathbf{U = n\,C_v\,T}}$$

Pertanto, possiamo concludere che, <u>per un gas perfetto, questa relazione esprime la sua energia interna</u>.

I CALORI MOLARI A VOLUME E A PRESSIONE COSTANTE

Vogliamo qui calcolare i valori dei calori molari a volume e a pressione costante, C_v e Cp per un gas perfetto. Nel paragrafo precedente, abbiamo visto che per una mole di gas che si trasforma a volume costante (quindi senza lavoro esterno perché $\Delta V=0$), risulta $\Delta U = C_v\Delta T$. Inoltre, si ricordi che per un gas perfetto la variazione di energia interna si tramuta tutta in variazione dell'energia cinetica che, per una mole di un gas monoatomico, vale

$$\Delta U = \Delta E_c = N_A\left(\frac{3}{2}K\,\Delta T\right) = \frac{3}{2}\,R\,\Delta T$$

N_A essendo il numero di Avogadro (numero di molecole di una mole x en. cinetica media di ogni molecola). Da qui si ricava

$$C_V = \frac{\Delta U}{\Delta T} = \frac{3R\Delta T}{2\Delta T} = \frac{3}{2}\,R \quad => \quad \boxed{\mathbf{C_V = \frac{3}{2}\,R}}$$

Consideriamo ora due trasformazioni, una a volume costante, l'altra a pressione costante, che avvengano in uno stesso intervallo di temperatura ΔT. Poiché U dipende solo da T, la variazione ΔU in entrambe le trasformazioni sarà identica. Risulta

a volume costante $\Delta U = Q = C_V\Delta T$

a pressione costante $\Delta U = Q - L = C_P\Delta T - P\Delta V = C_P\Delta T - R\Delta T = (C_P - R)\Delta T$

Pertanto, uguagliando i secondi membri e dividendo per ΔT, si ottiene

$$C_P = C_V + R$$

Per un gas perfetto monoatomico, in particolare risulta quindi

$$\boxed{\mathbf{C_V = \frac{3}{2} R \quad ; \quad C_P = \frac{5}{2} R \quad ; \quad \gamma = \frac{C_P}{C_V} = \frac{5}{3}}}$$

e in generale

Gas perfetto	C_v	C_p	γ
monoatomico	3R/2	5R/2	5/3
biatomico	5R/2	7R/2	7/5
poliatomico	3R	4R	4/3

EQUAZIONE ADIABATICA

Dal primo principio risulta dQ - dL = dU che, nell'adiabatica, diventa –dL = dU e quindi –PdV = dU. Ricordando che U = C_VT si ha

$$-PdV = dU = C_V dT = \frac{C_V}{R} dT = \frac{C_V}{R} d(PV) = \frac{C_V}{R}(PdV + VdP)$$

da cui, moltiplicando per R e ordinando, si ha

$$-(C_V + R)PdV = C_V VdP \quad e\ quindi \quad -C_P \frac{dV}{V} = C_V \frac{dP}{P} \Rightarrow -\gamma \frac{dV}{V} = \frac{dP}{P}$$

Così, integrando ambo i membri fra due generici stati termodinamici A e B, si ha

$$-\gamma \int_A^B \frac{dV}{V} = \int_A^B \frac{dP}{P}$$

$$-\gamma ln \frac{V_B}{V_A} = ln \frac{P_B}{P_A} \Rightarrow ln\left(\frac{V_A}{V_B}\right)^\gamma = ln\left(\frac{P_B}{P_A}\right) \Rightarrow P_A {V_A}^\gamma = P_B {V_B}^\gamma$$

e quindi

$$\boxed{\boldsymbol{PV^\gamma = cost.}}$$

SECONDO PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA

IL SECONDO PRINCIPIO

Il secondo principio della Termodinamica esiste in due formulazioni dovute a Kelvin e Clausius e, successivamente si arricchisce di una terza formulazione data in base al concetto di entropia. Iniziamo col riportare le prime due formulazioni, successivamente, dopo aver sviluppato il concetto di entropia, ne riporteremo la relativa formulazione.
E' opportuno ricordare che con il termine *macchina ciclica* si intende una macchina che opera attraverso una serie di trasformazioni che, ripetutamente, la riportano sempre nello stesso stato termodinamico iniziale.

Enunciato di Kelvin
E' impossibile realizzare una macchina ciclica il cui unico risultato finale sia di assorbire calore da una sorgente e trasformarlo interamente in calore.

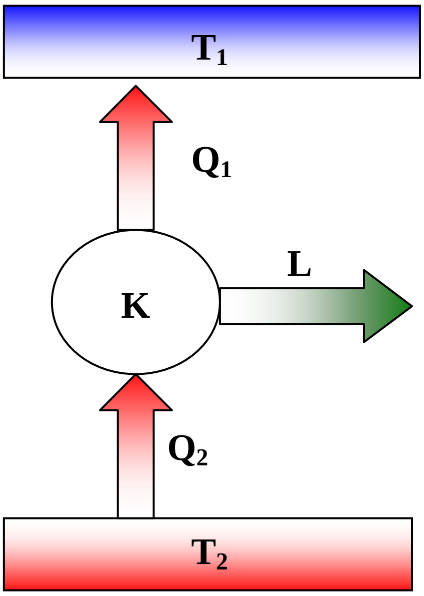
Enunciato di Clausius
E' impossibile realizzare una macchina ciclica il cui unico risultato finale sia quello di trasferire calore da una sorgente (sorgente fredda) ad un'altra a temperatura superiore (sorgente calda).

LE MACCHINE TERMICHE

Fra le macchine termiche vogliamo qui fissare l'attenzione su tre di esse: la *macchina di Kelvin*, la *macchina frigorifera* e la *pompa di calore*.

Macchina di Kelvin

E' una macchina il cui scopo è di trasformare calore in lavoro. In base al principio di Kelvin, essa lavora fra due termostati a temperature T_1 e T_2 (con $T_1 < T_2$) scambiando con essi rispettivamente i calori Q_1 e Q_2 e producendo il lavoro L. L'efficienza di una macchina termica si definisce come il rapporto fra ciò che la macchina fornisce (nel caso della macchina di Kelvin il lavoro L) e ciò che è necessario fornire ad essa per farla funzionare (Q_2). Poiché, in virtù del primo principio e del fatto che le macchine termiche eseguono trasformazioni cicliche, risulta $L = Q = Q_2 - Q_1$ (si osservi che in questa relazione i calori sono intesi in valore assoluto e quindi il segno che determina se sono ceduti o assorbiti è anteposto alla quantità), l'efficienza di tale macchina è la seguente e prende il nome di *rendimento*:



$$\eta = \frac{L}{Q_2} = \frac{Q_2 - Q_1}{Q_2} = 1 - \frac{Q_1}{Q_2}$$

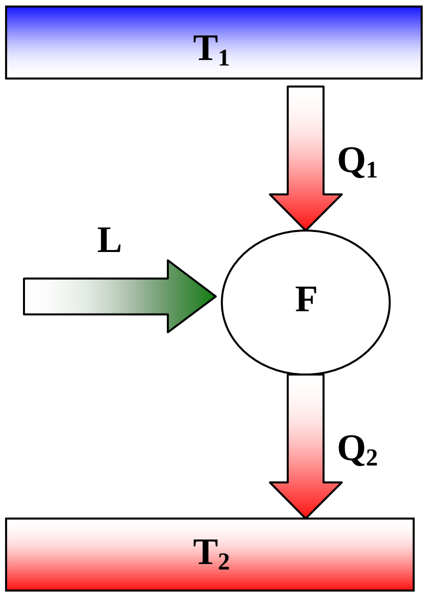
Si noti che risulta sempre $0<\eta<1$ poiché $0<Q_1<Q_2$.

Macchina frigorifera

Lo scopo della macchina frigorifera è trasferire calore da un corpo ad una certa temperatura T_1 ad uno con una temperatura maggiore T_2 e per farlo necessita che si immetta in essa lavoro meccanico L (in modo da non contraddire il principio di Clausius). Poiché lo scopo di questa macchina è di sottrarre calore alla sorgente T_1 per farlo necessita del lavoro L, la sua efficienza, che prende il nome di *coefficiente frigorifero*, è data da:

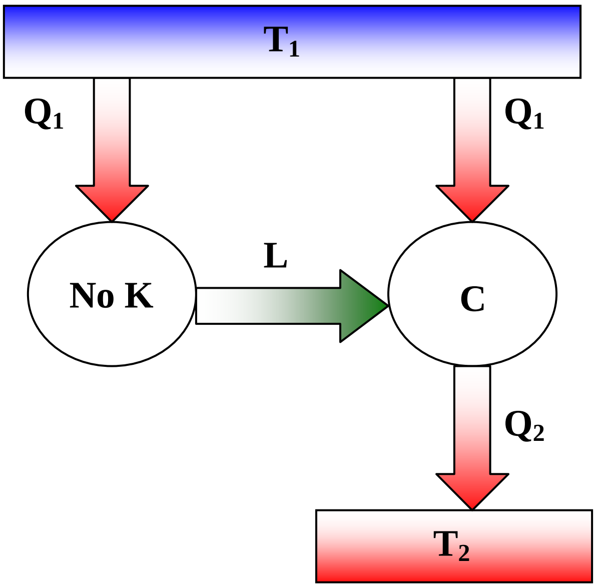
$$\eta_F = \frac{Q_1}{L} = \frac{Q_1}{Q_2 - Q_1} = \frac{1}{\frac{Q_2}{Q_1} - 1}$$

Si noti che, a differenza della macchina di Kelvin, η_F può anche essere maggiore di 1.



EQUIVALENZA FRA I PRINCIPI DI KELVIN E CLAUSIUS
Mostreremo l'equivalenza fra i due principi per negazione, ossia mostrando che se non vale Kelvin non può valere Clausius (No K ➔ No C) e viceversa (No C ➔ No K). Faremo questo in maniera simbolica con l'uso di macchine che violano tali principi.

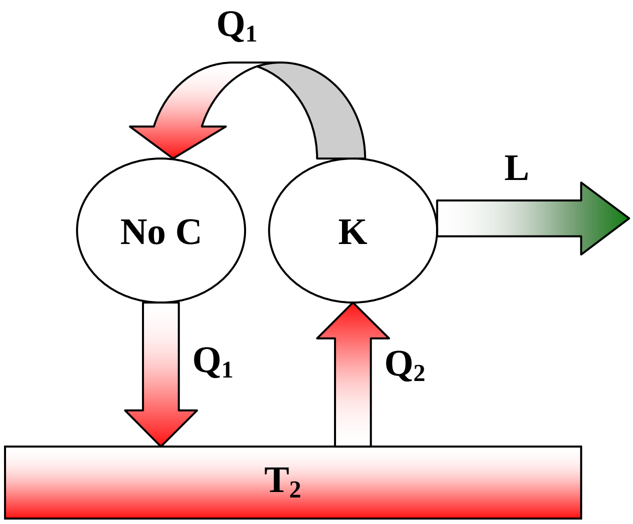
No Kelvin ➔ No Clausius



Consideriamo una macchina No K che, pertanto, è capace di produrre lavoro sottraendo calore ad un'unica sorgente a temperatura T_1. Affianchiamo ad essa una normale macchina C (Clausius) che, quindi, trasferisce calore da T_1 ad una sorgente a temperatura maggiore T_2 come indicato in figura. In questo modo, abbiamo costruito una macchina che, complessivamente, trasporta calore da T_1 a T_2 senza bisogno d'altro (perché L è interno) e che quindi contraddice il principio di Clausius (No C).

No Clausius ➔ No Kelvin

Consideriamo una macchina No C che, pertanto, è in grado di trasferire la quantità di calore Q_1 a T_1 da una temperatura più bassa senza necessità di lavoro esterno. Affianchiamola ad una normale macchina K (Kelvin) come in figura. In tal modo, abbiamo realizzato una macchina termica che, complessivamente, produce lavoro scambiando calore con la sola sorgente T_2, contraddicendo il principio di Kelvin (No K).



IL TEOREMA DI CARNOT

Qualsiasi macchina termica che lavori fra due temperature T_1 e T_2 ha un rendimento $\eta_X \leq \eta_R$, dove $\eta_R = 1 - \frac{T_1}{T_2}$ è il rendimento della macchina di Carnot.

DIM.

Proviamo prima che il rendimento di una macchina di Carnot è

$$\boxed{\eta_R = 1 - \frac{T_1}{T_2}}$$

Il ciclo di Carnot è formato da un'espansione isotermica AB a temperatura T_2, un'espansione adiabatica BC, una compressione isotermica CD temperatura T_1 e, infine, una compressione adiabatica DA. Come sappiamo, il calori Q_1 e Q_2 vengono scambiati lungo le isoterme CD e AB; inoltre, poichè in una trasformazione isotermica l'energia interna non varia, in vitrù del 1° principio si ha $Q_1 = L_{CD}$ e $Q_2 = L_{AB}$. Com'è noto, il lavoro fatto dal sistema lungo le un'isoterma vale $L = nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$, pertanto si ha:

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{L_{CD}}{L_{AB}} = \frac{nRT_1 \ln \frac{V_C}{V_D}}{nRT_2 \ln \frac{V_B}{V_A}} = \frac{T_1 \ln \frac{V_C}{V_D}}{T_2 \ln \frac{V_B}{V_A}} \qquad (1)$$

Del resto, dalle equazioni delle adiabatiche e dalla legge di Boyle applicata sulle isoterme, risulta:

$$\begin{cases} P_A V_A^\gamma = P_D V_D^\gamma \\ P_D = P_C \frac{V_C}{V_D} \end{cases} \Rightarrow \quad P_A V_A^\gamma = P_C V_C V_D^{\gamma-1}$$

$$\begin{cases} P_C V_C^\gamma = P_B V_B^\gamma \\ P_B = P_A \frac{V_A}{V_B} \end{cases} \Rightarrow \quad P_A V_A V_B^{\gamma-1} = P_C V_C^\gamma$$

da cui dividendo membro a membro le due uguaglianze ottenute si ha:

$$\left(\frac{V_A}{V_B}\right)^{\gamma-1} = \left(\frac{V_D}{V_C}\right)^{\gamma-1} \quad \Rightarrow \quad \frac{V_A}{V_B} = \frac{V_D}{V_C}$$

In considerazione di quest'ultimo risultato, la (1) comporta che

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{T_1}{T_2}$$

e pertanto risulta

$$\eta_R = 1 - \frac{Q_1}{Q_2} = 1 - \frac{T_1}{T_2}$$

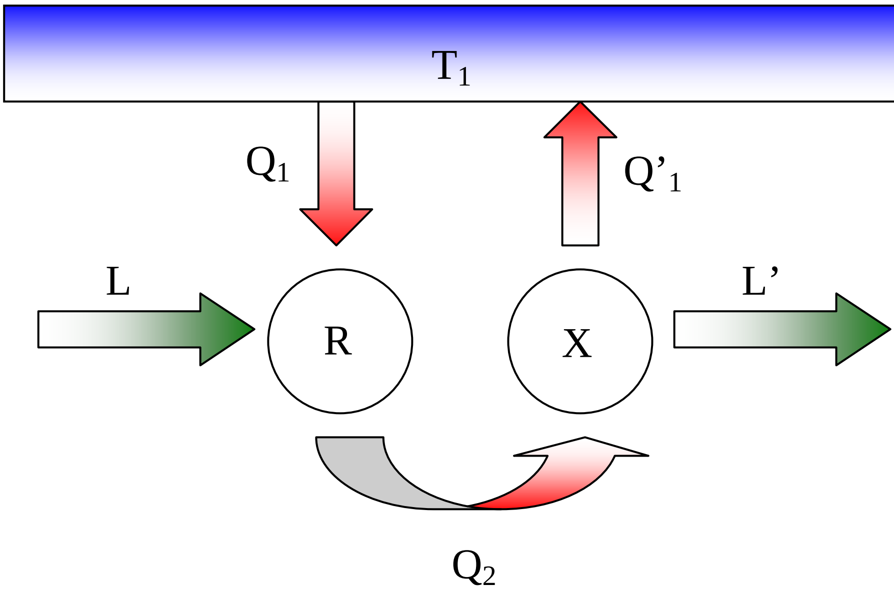
e con questo, la prima parte è dimostrata.
Proviamo ora che $\eta_X \le \eta_R$. Supponiamo, per assurdo, che ciò non sia vero e che, quindi, risulti $\eta_X > \eta_R$. Indicando con un apice le quantità relative alla macchina X e regolando le due macchine in modo che assorbano lo stesso calore Q_2, avremo:

$$\eta_X > \eta_R \quad \Rightarrow \quad 1-\frac{Q'_1}{Q_2} > 1-\frac{Q_1}{Q_2} \quad \Rightarrow \frac{Q'_1}{Q_2} < \frac{Q_1}{Q_2} \quad \Rightarrow \quad Q'_1 < Q_1$$

e, di conseguenza,

$$L' = Q_2 - Q'_1 > Q_2 - Q_1 = L \quad \Rightarrow \quad L' > L$$

Poiché R è una macchina reversibile, possiamo pensare di farla funzionare al contrario, con tutte le sue quantità invertite in segno, e di unirla con la macchina X formando un'unica macchina termica



La macchina così rappresentata produce un lavoro L'- L > 0 e, pertanto, viola il principio di Kelvin perché produce lavoro scambiando calore con l'unica sorgente T_1. Di conseguenza, poiché la negazione della tesi conduce a questo assurdo, essa deve essere vera.

LE MACCHINE TERMICHE REVERSIBILI

Sulla base del rendimento di una macchina di Kelvin reversibile (K_R), precedentemente calcolato, vogliamo ora calcolare l'efficienza di una macchina frigorifera e di una pompa di calore reversibili. Dal rendimento di una K_R possiamo dedurre che

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{T_1}{T_2}$$

e ciò vale in una qualsiasi macchina reversibile anche se i flussi di calore sono opposti (proprio in virtù della reversibilità). Si osservi, innanzitutto, che in una macchina frigorifera bisogna immettere calore e quindi deve essere $L<0$ (di conseguenza il calore ceduto deve essere maggiore di quello assorbito). Pertanto, osservando che in questo caso Q_2 è il calore ceduto e Q_1 quello assorbito e che nella relazione sono intesi in valore assoluto, avremo

$$\eta_F = \frac{Q_1}{Q_2 - Q_1} = \frac{1}{\frac{Q_2}{Q_1} - 1} = \frac{1}{\frac{T_2}{T_1} - 1} = \frac{T_1}{T_2 - T_1}$$

quindi

$$\boxed{\eta_F = \frac{T_1}{T_2 - T_1}}$$

Per quanto riguarda la pompa di calore, invece si avrà

$$\eta_{PC} = \frac{Q_2}{Q_2 - Q_1} = \frac{1}{1 - \frac{Q_1}{Q_2}} = \frac{1}{1 - \frac{T_1}{T_2}} = \frac{T_2}{T_2 - T_1}$$

quindi

$$\boxed{\eta_{PC} = \frac{T_2}{T_2 - T_1}}$$

L'ENTROPIA

La disuguaglianza di Clausius

Dal teorema di Carnot abbiamo visto che tra il rendimento di una generica macchina termica e una di Carnot sussiste la seguente diseguaglianza (che vale come uguaglianza se la generica macchina è reversibile)

$$1-\frac{Q_1}{Q_2}\le 1-\frac{T_1}{T_2}$$

da cui, osservando che sia le quantità di calore sia le temperature sono sempre quantità positive, si ottiene

$$\frac{Q_2}{T_2}-\frac{Q_1}{T_1}\le 0$$

la quale, usando la convenzione che i calori ceduti sono da intendersi quantità negative, può essere scritta

$$\frac{Q_2}{T_2}+\frac{Q_1}{T_1}\le 0$$

Questa disuguaglianza, che è relativa ad una trasformazione ciclica con due sole isoterme, può essere generalizzata ad una trasformazione ciclica contenente un numero generico N di isoterme, diventando così la seguente, nota come *diseguaglianza di Clausius* e valida <u>per una generica trasformazione ciclica</u> (reversibile o irreversibile)

$$\boxed{\sum_{1}^{N}{}_i\frac{Q_i}{T_i}\le 0} \qquad (1)$$

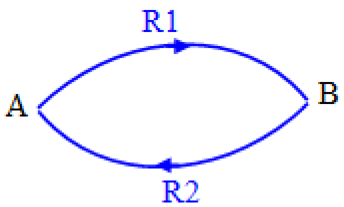
Per brevità di notazione, d'ora in poi scriveremo tale disuguaglianza omettendo gli indici *i*

$$\sum\frac{Q}{T}\le 0$$

Inoltre, si osservi che, nel caso la trasformazione sia irreversibile (I), il teorema di Carnot comporta che il suo rendimento è strettamente inferiore a quello della macchina di Carnot e, di conseguenza, la disuguaglianza (1) vale in senso stretto, mentre se è reversibile (R) essa è un'uguaglianza:

$$\boxed{\sum_{I}\frac{Q}{T}<0}_{\,A} \qquad \boxed{\sum_{R}\frac{Q}{T}=0}_{\,B} \qquad (2)$$

Ciò premesso, consideriamo due stati A e B di un sistema termodinamico, e siano R1 e R2 due generiche trasformazioni reversibili che portano il sistema dallo stato A a B. La trasformazione R1+R2, di conseguenza, è una trasformazione ciclica reversibile e, pertanto vale la (2_B); del resto, la sommatoria in essa espressa si può scindere nella parte relativa ad R1 ed in quella relativa ad R2 (proprietà associativa dell'addizione) ottenendo quanto segue



$$0=\sum_{R1+R2}\frac{Q}{T}=\sum_{R1}{}_A^B\frac{Q}{T}+\sum_{R2}{}_B^A\frac{Q}{T}\quad\Rightarrow\quad\sum_{R1}{}_A^B\frac{Q}{T}=-\sum_{R2}{}_B^A\frac{Q}{T}$$

Del resto, la reversibilità della trasformazione R2 comporta che, invertendo tale processo, tutte le quantità di calore restano di ugual valore ma di segno opposto, per cui si ha

$$\sum_{R1}{}_A^B\frac{Q}{T}=-\sum_{R2}{}_B^A\frac{Q}{T}=\sum_{R2}{}_A^B\frac{Q}{T}\quad\Rightarrow\quad\sum_{R1}{}_A^B\frac{Q}{T}=\sum_{R2}{}_A^B\frac{Q}{T}$$

Quest'ultima quindi comporta che, *qualunque sia la trasformazione reversibile R fra due stati A e B, la quantità* $\sum_R {}_A^B\frac{Q}{T}$ *ha sempre lo stesso valore*

$$\sum_R{}_A^B\frac{Q}{T}=\cos t\quad\forall\ trasformazione\ R\ reversibile\ fra\ A\ e\ B$$

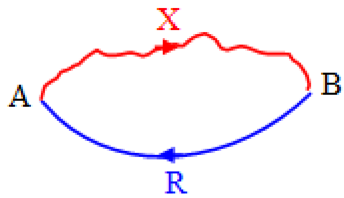
Questa fondamentale proprietà ci permette di definire una nuova funzione di stato termodinamica, l'entropia, stabilendo come calcolarne la variazione nel passaggio fra due stati A e B. Pertanto, si definisce *entropia* la funzione di stato S che nel passaggio da uno stato termodinamico A ad un altro B subisce la variazione

$$\boxed{S_B-S_A=\sum_R{}_A^B\frac{Q}{T}}\qquad(3)$$

calcolata attraverso una generica trasformazione reversibile R fra gli stati A e B.
E' fondamentale osservare che

L'entropia, essendo una funzione di stato, deve dipendere solo da essi e non da quale tipo di trasformazione ha operato sul sistema; pertanto, la sua variazione dipende solo dallo stato iniziale e finale, non importa se il sistema è passato da A a B con una trasformazione irreversibile o reversibile. Il fatto che tale variazione venga calcolata con una trasformazione reversibile non deve indurre a pensare che la trasformazione debba essere quella che ha causato il passaggio fra i due stati. L'uso della trasformazione reversibile per valutare la variazione di entropia è solo il sistema definito per calcolare tale quantità e non la sua causa.

Consideriamo ora fra i due stati A e B una trasformazione generica X (reversibile o irreversibile) da A a B ed una trasformazione reversibile R da B ad A. La trasformazione X+R, di conseguenza, è una trasformazione ciclica e, pertanto vale la (1); del resto, la sommatoria in essa espressa si può scindere nella parte relativa ad X ed in quella relativa ad R (proprietà associativa dell'addizione) ottenendo quanto segue



$$0\geq\sum_{X+R}\frac{Q}{T}=\sum_X{}_A^B\frac{Q}{T}+\sum_R{}_B^A\frac{Q}{T}\quad\Rightarrow\quad\sum_X{}_A^B\frac{Q}{T}\leq-\sum_R{}_B^A\frac{Q}{T}$$

Del resto, la reversibilità della trasformazione R comporta che, invertendo tale processo, tutte le quantità di calore restano di ugual valore ma di segno opposto, per cui si ha

$$\sum_X{}_A^B\frac{Q}{T}\leq-\sum_R{}_B^A\frac{Q}{T}=\sum_R{}_A^B\frac{Q}{T}\quad\Rightarrow\quad\sum_R{}_A^B\frac{Q}{T}\geq\sum_X{}_A^B\frac{Q}{T}$$

Visto che, per definizione, la quantità a primo membro rappresenta la variazione di entropia del sistema fra gli stati A e B, possiamo scrivere la seguente altra fondamentale relazione

$$\boxed{S_B-S_A\geq\sum_X{}_A^B\frac{Q}{T}}\qquad(4)$$

valida per ogni trasformazione X fra A e B. Anche qui, si osservi che la (4) vale come disuguaglianza stretta se X è irreversibile, come uguaglianza se X è reversibile.
Se consideriamo un sistema isolato, il secondo membro della (4) risulterà essere nullo in quanto il sistema non potrà avere scambi di calore con l'ambiente esterno. Di conseguenza, ne risulta che in un sistema isolato l'entropia non può mai diminuire, qualunque sia la trasformazione che si realizzi

(in realtà, il fatto che in natura non esistano trasformazioni reversibili comporta che in un sistema isolato la variazione di entropia non potrà neanche essere nulla e quindi l'entropia tende sempre ad aumentare, come appresso sarà meglio illustrato).

CONSIDERAZIONI GENERALI

1) *Energia interna e temperatura di un sistema isolato.*
Per definizione, un sistema isolato è un sistema che non interagisce con l'ambiente esterno, ossia che non scambia con esso né calore né lavoro. Sappiamo che questo, in base al primo principio della termodinamica, comporta che $\Delta U=0$, U essendo l'energia interna. Riferendoci ad un gas perfetto, l'energia interna è unicamente funzione della temperatura e, pertanto, ciò significa che in un sistema isolato la temperatura non può cambiare.
Naturalmente si tenga presente che i valori delle funzioni di stato, e quindi anche di U, sono associabili solo a stati di equilibrio, cioè a situazioni in cui il sistema, dopo una trasformazione, si è definitivamente stabilizzato su un determinato valore di P,V,T. Quindi, per ciò che riguarda quanto prima espresso, per un sistema isolato costituito da un gas perfetto, deve intendersi che un tale sistema, una volta raggiunto uno stato di equilibrio, non potrà più variare la sua temperatura.
Se, diversamente, il sistema è un sistema reale, non costituito da un gas perfetto, l'energia interna U non dipende più soltanto dalla temperatura ma anche dai legami interni e, quindi, il fatto che U debba essere costante non comporta che anche la temperatura non possa cambiare poiché trasformazioni che variano le energie di legame possono determinare variazioni di temperatura.
2) *Entropia di un sistema isolato.*
Consideriamo due generici stati A e B di un sistema isolato. Allora, se esiste una trasformazione irreversibile I(A>B) non può esistere anche una trasformazione reversibile R(A>B) e, viceversa, se esiste una trasformazione reversibile R(A>B) non può esistere anche una trasformazione irreversibile I(A>B). Infatti, in base alla diseguaglianza di Clausius $(Q/T)_R>(Q/T)_I$ fra A e B. Del resto, se esiste la trasformazione irreversibile, essendo il sistema isolato, risulta $(Q/T)_I=0$ e, se esistesse anche una trasformazione reversibile fra gli stessi stati dovrebbe risultare $(Q/T)_R>0$ contro il fatto che, essendo il sistema isolato, deve anche essere $(Q/T)_R=0$. In maniera ovvia vale anche il contrario. Poiché, del resto, fra due stati A e B esiste sempre una trasformazione irreversibile dobbiamo dedurre che le trasformazioni reversibili sono impossibili in un sistema isolato.
Inoltre, dati due qualsiasi stati A e B di un sistema isolato, la variazione di entropia S_B-S_A che esso subisce nel passare da A a B è

$$S_A - S_B > \left(\sum_A^B \frac{Q}{T}\right)_I = 0$$

pertanto se ne deduce che

Principio dell'aumento dell'entropia di un sistema isolato
In un sistema isolato qualsiasi trasformazione, data la sua irreversibilità, causa un aumento dell'entropia del sistema.