

## *Capitolo IX*

# **Termodinamica**

### **§ 9.1 Trasformazioni reversibili e irreversibili**

Un sistema termodinamico si dice in equilibrio se tutte le variabili che lo descrivono sono costanti nel tempo; se almeno una di esse varia si dice che il sistema sta subendo una trasformazione.

Una trasformazione si dice *reversibile* se in ogni istante si conosce lo stato del sistema. In questo caso la trasformazione può essere invertita e si può tornare dallo stato finale allo stato iniziale ripassando per gli stessi stati intermedi per i quali il sistema è passato durante la trasformazione.

Viceversa una trasformazione si dice *irreversibile* se si conoscono solo gli stati iniziale e finale del sistema ma non gli stati intermedi. In questo caso la trasformazione non può essere invertita: infatti giacché non si conoscono gli stati intermedi non si sa come far passare per essi il sistema e quindi non si può invertire la trasformazione\*.

Data la presenza ineliminabile degli attriti, le trasformazioni reali sono di fatto tutte irreversibili; le trasformazioni reversibili sono però un'utile idealizzazione e semplificazione del problema reale. Le trasformazioni reali se effettuate in modo estremamente lento, in modo tale cioè che il sistema sia sempre infinitesimalmente prossimo ad uno stato di equilibrio, si possono considerare di fatto reversibili: questo tipo di trasformazioni vengono dette *quasi-statiche*.

---

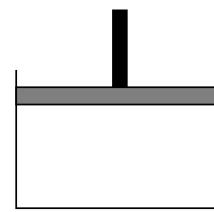
\* Ciò non vuol dire ovviamente che non si possa tornare dallo stato finale allo stato iniziale attraverso un'altra trasformazione, ma solo che non si può attuare questo passaggio per gli stessi stati attraversati dal sistema durante la prima trasformazione.

## § 9.2 Lavoro e calore nelle trasformazioni

Si consideri un volume di gas in un cilindro chiuso da un pistone. Se tale pistone si muove di un tratto  $dx$  il lavoro compiuto dal gas sarà pari

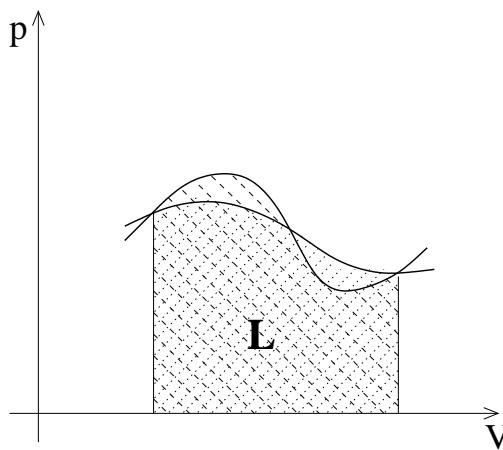
a

$$\delta L = F dx = p S dx = p dV$$



dove  $dV$  è la variazione di volume. Il lavoro totale è dato

da  $L = \int \delta L = \int p dV$ , e pertanto dipende dalla trasformazione: infatti questo integrale è pari all'area della regione sottostante la curva che rappresenta la trasformazione subita dal gas nel piano  $pV$



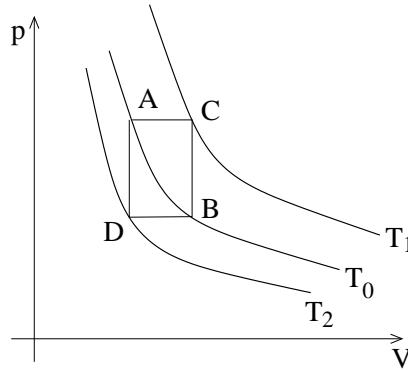
Si considerino alcuni esempi:

- trasformazione isobara: in questo caso  $p = \text{cost}$  e quindi  $L = p \Delta V$
- trasformazione isocora: in questo caso  $V = \text{cost}$  e pertanto  $L = 0$
- trasformazione isoterma: si ha  $T = \text{cost}$ ; dalla legge dei gas perfetti si ricava  $p = \frac{nRT}{V}$  e quindi  $L = nRT \int \frac{dV}{V} = nRT \ln \frac{V_f}{V_i}$ , se  $V_i$  e  $V_f$  sono rispettivamente il volume iniziale e il volume finale

Dato che il lavoro totale dipende dalla trasformazione subita dal gas, e quindi dipende dal modo in cui si passa dallo stato iniziale allo stato finale, il lavoro  $L$  non è conservativo, ovvero  $\delta L$  non è un differenziale esatto (per questo motivo si è preferito indicare il lavoro infinitesimo con  $\delta L$  invece che con  $dL$ ).

Neppure lo scambio di calore è un differenziale esatto. Si supponga infatti di voler far passare una data quantità di gas da uno stato A caratterizzato da pressione  $p_A$ , volume  $V_A$

e temperatura  $T_0$  ad uno stato B avente la medesima temperatura, pressione  $p_B$  e volume  $V_B$



Questo passaggio può essere effettuato attraverso una trasformazione isobara allo stato C, caratterizzato da pressione  $p_A$ , volume  $V_B$  e temperatura  $T_1$ , seguita da una trasformazione isocora dallo stato C allo stato B, oppure attraverso una trasformazione isocora allo stato D, caratterizzato da pressione  $p_B$ , volume  $V_A$  e temperatura  $T_2$ , seguita da una trasformazione isobara allo stato B. Nel primo caso lo scambio di calore è pari a

$$\begin{aligned}\Delta Q_{ACB} &= \int_{ACB} \delta Q = \int_{AC} \delta Q + \int_{CB} \delta Q = \\ &= C_p(T_1 - T_0) + C_V(T_0 - T_1) = (C_p - C_V)(T_1 - T_0)\end{aligned}$$

mentre nel secondo caso

$$\begin{aligned}\Delta Q_{ADB} &= \int_{ADB} \delta Q = \int_{AD} \delta Q + \int_{DB} \delta Q = \\ &= C_V(T_2 - T_0) + C_p(T_0 - T_2) = (C_p - C_V)(T_0 - T_2)\end{aligned}$$

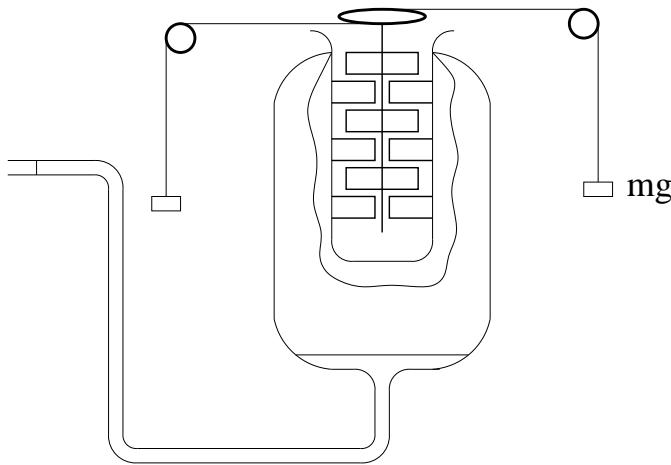
E' evidente che le due quantità di calore scambiato sono diverse (se non nel caso particolare in cui  $T_0 = (T_1 + T_2)/2$ ). Pertanto neppure  $\delta Q$  è un differenziale esatto, giacché il suo integrale tra uno stesso stato A ed uno stesso stato B dipende non solo dagli stati iniziale e finale ma anche dal cammino di integrazione.

### § 9.3 Esperienza di Joule: equivalenza fra lavoro e calore

Si vuole stabilire che relazione esiste fra lavoro e calore. Per evitare che una parte di lavoro o di calore vada a modificare lo stato interno del sistema, si considera una

trasformazione ciclica, nella quale quindi il sistema ritorna nello stato iniziale: in questo caso allora tutto il lavoro si trasforma in calore.

Si possono considerare diverse trasformazioni di diverse sostanze; storicamente l'esperienza fu eseguita da Joule utilizzando un calorimetro di Bunsen: in esso il lavoro meccanico prodotto dalla caduta di pesi si trasformava in calore che andava a riscaldare la sostanza contenuta nella provetta



Le due masse  $m$  cadendo da una altezza  $h$  fanno ruotare un mulinello immerso in un fluido (ad esempio acqua) dentro la provetta del calorimetro. Le palette fisse e mobili fanno sì che il fluido non si metta a ruotare ma si riscaldi per attrito. Scaldandosi il fluido cede calore al calorimetro, e questa quantità di calore viene misurata dallo spostamento del livello di mercurio. L'energia potenziale  $2 \times mgh$  delle masse va in parte in energia cinetica delle stesse,  $2 \times \frac{1}{2}mv^2$ , e in parte in attrito. Per valutare tutti i contributi occorre quindi misuare la velocità di caduta delle due masse. Inoltre parte dell'energia va in attrito nelle carrucole e nel sostegno del mulinello: Joule si applicò per misurare con esattezza anche questa quantità, lavorando col calorimetro vuoto e applicando delle piccole masse via via crescenti, finché il moto di caduta diveniva uniforme: a quel punto tutta l'energia potenziale andava in attrito nelle carrucole e quindi poteva essere valutato. Il resto va in calore misurato dal calorimetro. Si attende quindi che il sistema ritorni nelle stesse condizioni di temperatura iniziali, così da essere sicuri che esso abbia subito una trasformazione ciclica e non abbia trattenuto dell'energia.

Ciò che Joule misurò fu che per qualunque fluido usato e per qualunque lavoro com-

piuto, il rapporto fra lavoro e calore era sempre lo stesso, pari ad una costante

$$\frac{\oint \delta L}{\oint \delta Q} = J = 4.186 \text{ J/cal}$$

Questo è un importantissimo risultato: significa che il calore è una forma di energia, e quindi ha la capacità di compiere un lavoro. Il fatto che il rapporto non sia 1 deriva solo dal fatto che sono state usate unità di misura diverse per lavoro e calore: se si usano le stesse unità si ottiene

$$\oint \delta L = \oint \delta Q$$

è questo il *primo principio della termodinamica* e non è nient'altro che il principio di conservazione dell'energia in una forma più ampia, che comprende anche il calore.

### 9.3.1 Impossibilità del moto perpetuo di prima specie

Il primo principio della termodinamica afferma che in un ciclo chiuso il lavoro totale prodotto è uguale alla quantità di calore scambiato. Questo implica che non è possibile costruire una macchina che lavorando ciclicamente produca più lavoro di quanto calore le sia stato fornito (o, più in generale, di quanta energia le sia stata fornita).

## § 9.4 Energia interna

Il primo principio della termodinamica può essere riscritto come

$$\oint (\delta Q - \delta L) = 0$$

il che vuol dire che in un qualsiasi ciclo chiuso l'integrale di  $dU = \delta Q - \delta L$  è sempre 0. Questo implica che  $dU$  è un differenziale esatto: né il calore né il lavoro sono differenziali esatti, ma la loro differenza lo è. La funzione  $U$  prende il nome di *energia interna*: essa infatti tiene conto dell'energia accumulata all'interno del sistema che scambia calore e lavoro. Alla fine di un ciclo il sistema ritorna nelle condizioni iniziali e quindi non può aver ceduto o assorbito energia. Se invece il sistema non opera lungo un ciclo il primo principio della termodinamica si riscrive come

$$\Delta Q - L = \Delta U$$

cioè alla fine di una trasformazione la differenza fra il calore scambiato e il lavoro prodotto è pari alla variazione di energia interna del sistema. Ciò permette di misurare la variazione dell'energia interna e pertanto di darne una definizione oggettiva attraverso una operazione di misura.

Poiché non dipende dal tipo di trasformazione, si dice anche che  $U$  è una *funzione di stato*. Per trasformazioni particolari si ha

- lungo una trasformazione isocora è  $L = 0$  e quindi  $\Delta Q = \Delta U$ : lo scambio di calore è pari alla variazione di energia interna
- lungo una trasformazione isobara  $\delta Q - pdV = \delta Q - d(pV) = dU$ , essendo  $p$  costante, e quindi  $\delta Q = d(pV + U)$
- lungo una trasformazione adiabatica è  $\Delta Q = 0$  e quindi  $L = -\Delta U$ : il lavoro prodotto è pari alla variazione di energia interna cambiata di segno

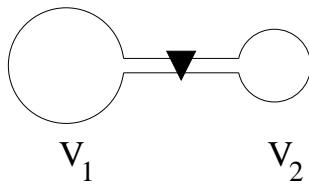
Si può dimostrare che per  $n$  moli di un gas perfetto si ha

$$dU = nC_V dT$$

infatti si consideri una trasformazione isocora: allora  $\delta Q = dU$  e quindi  $\frac{\delta Q}{dT} = \frac{dU}{dT}$ . Ma  $\frac{\delta Q}{dT} = nC_V$ , da cui  $dU = nC_V dT$ . Questo per una trasformazione isocora; ma dal momento che la funzione  $U$  non dipende dal tipo di trasformazione, essendo un differenziale esatto, questa espressione deve valere per qualunque trasformazione.

#### 9.4.1 Espansione libera di un gas

Si consideri un volume di gas in un recipiente chiuso di volume  $V_1$  e in comunicazione mediante un rubinetto con un secondo recipiente di volume  $V_2$  in cui vi è il vuoto



Quando si apre il rubinetto, il gas si espande liberamente nel secondo recipiente e alla fine occupa un volume pari a  $V_1 + V_2$ . Poiché il gas si espande contro una pressione nulla, il lavoro compiuto è  $\delta L = pdV = 0$ , e quindi  $\delta Q = dU$  ovvero  $\Delta Q = \Delta U$ . Ora è possibile

dimostrare che per un gas perfetto si ha anche  $\Delta T = 0$ , pertanto  $\Delta Q = 0$  e quindi  $\Delta U = 0$ ; invece per un gas reale  $\Delta T < 0$ , pertanto  $\Delta Q < 0$  e quindi  $\Delta U < 0$ : un gas reale si espande a spese della sua energia interna e ciò facendo si raffredda. Questo fenomeno è alla base delle macchine frigorifere.

## § 9.5 Macchine termiche

### 9.5.1 Serbatoi di calore

Si definisce *serbatoio di calore* o *termostato* o *sorgente* un sistema in grado di cedere o assorbire una quantità di calore  $\Delta Q$  qualsiasi senza che la sua temperatura  $T$  vari. Idealmente si tratta quindi di sistemi dotati di capacità termica infinita; nella pratica un termostato può essere realizzato mediante un sistema di capacità termica estremamente grande (ad esempio il mare o l'atmosfera) oppure con un sistema che sta cambiando di stato: infatti un tale sistema mantiene costante la sua temperatura durante tutto il cambiamento (se ad esempio si ha un insieme di ghiaccio e acqua, fornendo calore si ha che una parte di ghiaccio si trasforma in acqua, e viceversa se si sottrae calore una parte di acqua solidifica in ghiaccio, ma la temperatura del sistema rimane a 0 °C).

### 9.5.2 Macchine termiche

Si dice *macchina termica* un meccanismo che operando ciclicamente compie lavoro scambiando calore con  $n$  sorgenti. Per il primo principio della termodinamica deve essere

$$\oint \delta Q = \oint \delta L$$

se il lavoro è positivo si dice che la macchina opera un *ciclo motore*, se il lavoro è negativo si dice che opera un *ciclo frigorifero*. Si sceglie un ciclo perché essendo  $\Delta Q = L + \Delta U$  così facendo si ha  $\Delta U = 0$  e quindi si massimizza il lavoro prodotto a parità di calore scambiato. Questo vale ovviamente per macchine ideali; nelle macchine reali occorre tener conto pure degli attriti; inoltre quelle reali più che cicliche sono macchine ripetitive, giacché il fluido operante cambia ad ogni ciclo (si pensi per esempio ad un motore a scoppio che elimina i gas combusti e li sostituisce con miscela fresca all'inizio di ogni ciclo).

### 9.5.3 *Rendimento*

Si definisce *rendimento* di una macchina termica il rapporto fra il lavoro prodotto e il calore assorbito

$$\eta = \frac{L_{\text{prodotto}}}{Q_{\text{assorbito}}} = \frac{Q_{\text{assorbito}} - Q_{\text{ceduto}}}{Q_{\text{assorbito}}} = 1 - \frac{Q_{\text{ceduto}}}{Q_{\text{assorbito}}}$$

dove tutti i termini sono espressi come valori assoluti.

## § 9.6 Il secondo principio della termodinamica

Il primo principio della termodinamica rappresenta in realtà una condizione necessaria ma non sufficiente. Infatti se  $\Delta L > 0$  allora è anche  $\Delta Q > 0$  complessivamente, il che però non esclude che alcuni addendi  $Q_i$  siano negativi, costituendo così del calore sprecato.

Il *secondo principio della termodinamica* fissa proprio un limite alle trasformazioni fra calore e lavoro: mentre tutto il lavoro può essere trasformato in calore, non tutto il calore può essere trasformato in lavoro. E' come se il calore fosse una forma di energia "meno nobile", che non è in grado di produrre in pieno del lavoro.

Esistono due diverse formulazioni del secondo principio della termodinamica. La prima è dovuta a Clausius, e afferma che è impossibile realizzare una trasformazione il cui unico effetto sia trasferire calore da un corpo più freddo ad uno più caldo (cioè da una sorgente a temperatura  $T_1$  ad un'altra sorgente a temperatura  $T_2 > T_1$ ). La seconda è dovuta a Kelvin, e afferma che è impossibile realizzare una macchina termica ciclica che produca lavoro scambiando calore con una sola sorgente. E' possibile dimostrare che queste due formulazioni sono equivalenti.

Si noti che in entrambi i casi non si tratta di una impossibilità tecnica, ma di una impossibilità teorica intrinseca ai fenomeni che includono lo scambio di calore.

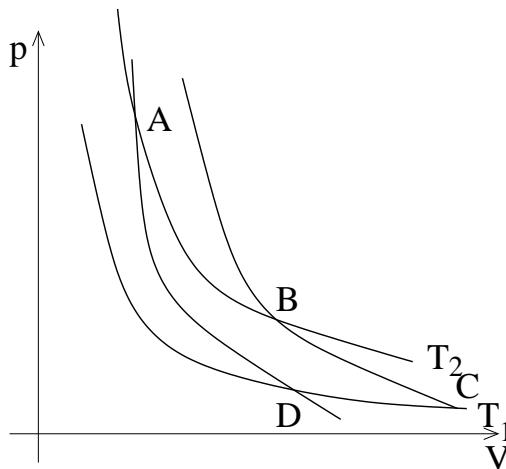
### 9.6.1 *Impossibilità del moto perpetuo di seconda specie*

Il secondo principio della termodinamica nega la possibilità di realizzare una macchina ciclica che trasformi in lavoro tutto il calore fornito (il che sarebbe permesso dal primo principio): è ineliminabile la restituzione di calore ad un'altra sorgente.

## § 9.7 Ciclo di Carnot

Una macchina termica ciclica lavora fra  $n$  sorgenti; il secondo principio della termodinamica nella formulazione di Kelvin impedisce che ci sia una sola sorgente; quindi la macchina termica più semplice lavora fra due sole sorgenti.

Il ciclo seguito da una tale macchina sarà composto da due isoterme, lungo le quali avvengono gli scambi di calore (sono isoterme perché le sorgenti mantengono costante la loro temperatura). Le isoterme devono essere collegate fra loro nel modo più semplice, quindi con due altre sole trasformazioni; dal momento che non possono esserci altri scambi di calore, queste trasformazioni non possono che essere due adiabatiche: esse permettono il passaggio da una all'altra temperatura. Tutte le trasformazioni sono considerate reversibili



Il sistema termodinamico che subisce le trasformazioni è arbitrario; il più semplice è il gas perfetto.

Si calcoli il rendimento di una macchina ideale che segue il ciclo di Carnot. Poiché per un gas perfetto  $\Delta U = nC_V\Delta T$ , lungo le isoterme si ha  $\Delta U = 0$  e pertanto  $\Delta Q = L$ . Ora il calore assorbito  $Q_{ass}$  è pari al lavoro lungo  $AB$ , che a sua volta vale

$$L_{AB} = nRT_2 \ln \frac{V_B}{V_A}$$

il calore ceduti  $Q_{ced}$  è invece pari al lavoro lungo  $CD$ , dato da

$$L_{CD} = nRT_2 \ln \frac{V_D}{V_C}$$

Ora tenendo conto che  $Q_{ass}$  è intrinsecamente positivo e  $Q_{ced}$  intrinsecamente negativo, il rendimento è dato da

$$\eta = 1 - \frac{-Q_{ced}}{Q_{ass}} = 1 - \frac{T_1}{T_2} \left( \ln \frac{V_C}{V_D} / \ln \frac{V_B}{V_A} \right)$$

visto che nell'espressione di  $\eta$  compaiono, come detto, i valori assoluti. Se nell'equazione di stato di una trasformazione adiabatica  $pV^\gamma = \text{cost}$  si sostituisce il valore della pressione ottenuto dall'equazione di stato dei gas perfetti, si ottiene

$$\frac{nRT}{V} V^\gamma = \text{cost} \quad \Rightarrow \quad TV^{\gamma-1} = \text{cost}$$

che applicata al caso presente fornisce le due relazioni

$$T_2 V_B^{\gamma-1} = T_1 V_C^{\gamma-1}$$

$$T_2 V_A^{\gamma-1} = T_1 V_D^{\gamma-1}$$

dividendo membro a membro ed estraendo la radice  $(\gamma-1)$ -esima (sempre possibile essendo i vari volumi numeri sempre positivi) si ottiene

$$\frac{V_B}{V_A} = \frac{V_C}{V_D}$$

Quindi i due logaritmi nell'espressione del rendimento si semplificano, e si arriva all'importante risultato

$$\eta = 1 - \frac{T_1}{T_2} < 1$$

il rendimento di una macchina ciclica che segue il ciclo di Carnot dipende solo dai valori delle temperature delle due sorgenti, ed è sempre strettamente minore di 1 (il rendimento sarebbe pari ad 1 solo se fosse  $T_1 = 0$ , ma risulta impossibile raggiungere lo zero assoluto: qualunque sorgente ha sempre, anche se di poco,  $T > 0$ , e pertanto è sempre  $\eta < 1$ ).

Questa relazione è stata ricavata per una macchina che usa un gas perfetto quale sistema termodinamico. Si può però dimostrare che in realtà questa definizione del rendimento vale per ogni macchina di Carnot, qualunque sia il sistema termodinamico. Si può altresì dimostrare che se una o più trasformazioni sono irreversibili, il rendimento della macchina è inferiore

$$\eta_{ir} < \eta$$

in particolare ciò vale per tutte le macchine reali.

### 9.7.1 Generalizzazione a n sorgenti

Si indichi con  $Q_1$  il calore (ceduto) a temperatura  $T_1$  e con  $Q_2$  il calore (assorbito) a temperatura  $T_2$ ; allora considerando i valori assoluti si è visto che per un ciclo di Carnot

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

ovvero

$$\frac{-Q_1}{T_1} = \frac{Q_2}{T_2} \quad \Rightarrow \quad \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0$$

che si può riscrivere come

$$\sum_{i=1}^2 \frac{Q_i}{T_i} = 0$$

se il ciclo è reversibile, e

$$\sum_{i=1}^2 \frac{Q_i}{T_i} < 0$$

se il ciclo è irreversibile.

Se si hanno  $n$  sorgenti, è possibile in realtà scomporre il ciclo dato in una somma di cicli di Carnot, e pertanto si può scrivere in generale

$$\sum \frac{Q_i}{T_i} = 0 \quad \text{se reversibile}$$

$$\sum \frac{Q_i}{T_i} < 0 \quad \text{se irreversibile}$$

e se ci sono infinite sorgenti

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = 0 \quad \text{se reversibile}$$

$$\oint \frac{\delta Q}{T} < 0 \quad \text{se irreversibile}$$

## § 9.8 L'entropia

Si è visto che per un ciclo reversibile

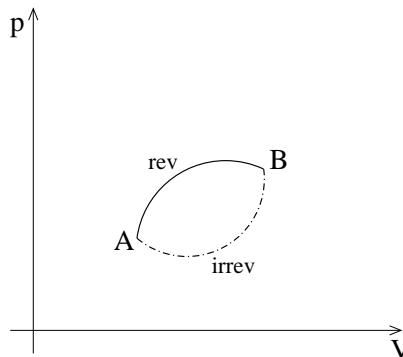
$$\oint \frac{\delta Q}{T} = 0$$

questo significa che la quantità  $dS = \frac{\delta Q}{T}$  è un differenziale esatto. La funzione  $S$  così definita prende il nome di *entropia*; essa è quindi una funzione di stato la cui variazione dipende solo dagli stati iniziale e finale e non dalla trasformazione subita

$$\int_A^B dS = \int_A^B \frac{\delta Q}{T} = S_B - S_A = \Delta S$$

questa relazione permette di definire in modo operativo l'entropia (si noti come in realtà si possa misurare e quindi definire solo la variazione di entropia in una trasformazione e non il contenuto di entropia).

Si consideri una trasformazione irreversibile fra uno stato  $A$  ed uno stato  $B$ . Se si prende una seconda trasformazione reversibile fra gli stessi stati si può costruire un ciclo chiuso (irreversibile giacché una delle trasformazioni è tale)



Essendo il ciclo irreversibile si ha

$$\oint \frac{\delta Q}{T} < 0$$

ovvero

$$\int_A^B \frac{\delta Q_{irr}}{T} + \int_B^A \frac{\delta Q_{rev}}{T} < 0$$

e quindi

$$\int_A^B \frac{\delta Q_{irr}}{T} < \int_A^B \frac{\delta Q_{rev}}{T} = S_B - S_A = \Delta S$$

Questo risultato può costituire un test di irreversibilità: data una qualsiasi trasformazione, si calcola la variazione di entropia e se essa risulta maggiore dell'integrale  $\int \delta Q/T$  la trasformazione è irreversibile (se invece risulta uguale al valore dell'integrale la trasformazione è reversibile).

### 9.8.1 Entropia e irreversibilità

Nel caso precedente si consideri una trasformazione adiabatica: allora  $\int \delta Q_{irr}/T > 0$  e quindi  $\Delta S > 0$ . Ma qualunque trasformazione può essere considerata adiabatica se si prende come un sistema unico il sistema che subisce la trasformazione e tutte le sorgenti con cui scambia calore: quindi in un *sistema chiuso*, che comprende cioè il sistema termodinamico e le sorgenti, l'entropia o rimane costante, se tutte le trasformazioni sono reversibili, o aumenta, se almeno una trasformazione è irreversibile. Pertanto in un sistema chiuso reale l'entropia aumenta sempre; questo aumento viene talvolta indicato come *traccia termodinamica* che il sistema lascia durante la sua trasformazione e che non può essere eliminata. In particolare tutto l'Universo è un sistema chiuso in cui avvengono trasformazioni irreversibili, e pertanto nell'Universo l'entropia aumenta sempre.

### 9.8.2 Entropia e disordine

Si consideri nuovamente un gas contenuto in un recipiente collegato ad un secondo recipiente vuoto; quando si apre il rubinetto il gas diffonde spontaneamente nel secondo recipiente, mentre l'entropia aumenta durante il processo. Questo processo è chiaramente irreversibile: se si ha del gas in entrambi i recipienti e si apre il rubinetto, il gas non si raccoglie da solo in uno dei due. Ci si può chiedere il perché di questo.

In un caso ideale si abbia una sola molecola di gas: chiaramente essa può essere contenuta o in un recipiente o nell'altro, ed entrambi i casi sono equiprobabili. Con due molecole si hanno quattro casi possibili: entrambe le molecole nel recipiente di destra, la prima molecola a destra e la seconda a sinistra, la seconda a destra e la prima a sinistra, entrambe a sinistra. Tutti e quattro i casi sono equiprobabili, e pertanto si ha una probabilità su quattro che entrambe le molecole stiano a destra, una su quattro che entrambe stiano a sinistra, e due su quattro che si dividano una per ciascun recipiente. Con quattro molecole si hanno sedici casi possibili: in maniera analoga si calcola facilmente che si ha una probabilità su sedici che entrambe le molecole stiano in uno dei due recipienti, quattro su sedici che una stia in un recipiente e le altre tre nell'altro, e sei su sedici che stiano due da una parte e due dall'altra. Continuando nel ragionamento si vede come le configurazioni in cui le molecole si dividono equamente o quasi equamente fra i due

recipienti sono molto più probabili delle configurazioni in cui c'è un forte squilibrio fra i due recipienti. In particolare quando il numero di molecole è comparabile col numero di Avogadro, le configurazioni simmetriche o quasi sono infinitamente più probabili delle configurazioni fortemente asimmetriche.

Prima di aprire il rubinetto le molecole di gas sono uniformemente distribuite in tutto il primo recipiente. Quando si apre il rubinetto, il gas si trova in una configurazione altamente improbabile, con tutte le molecole in un solo recipiente. Per questo evolve verso una configurazione assai più probabile. Che un gas distribuito in due recipienti si riunisca da solo in uno dei due a rigore non è impossibile, ma è talmente improbabile da essere di fatto impossibile (giacché tutte le molecole dovrebbero avere una velocità diretta verso il primo recipiente).

I sistemi naturali quindi evolvono spontaneamente verso le configurazioni più probabili, che sono anche le configurazioni più disordinate: ciò è espresso dall'aumento di entropia del sistema.