

Introduzione al secondo principio della termodinamica

§1 - Richiamo del primo principio della termodinamica

Il contenuto del primo principio della termodinamica è il seguente: per far variare l'energia interna di un corpo si può fare lavoro su di esso o, in maniera **perfettamente equivalente**, fornirgli una adeguata quantità di calore. Cioè dal punto di vista **quantitativo** calore e lavoro sono equivalenti. In formule:

$$(1) \quad \Delta U = Q - L$$

dove ΔU rappresenta la variazione di energia del corpo, Q il calore assorbito (in senso algebrico) e L il lavoro fatto. Ricordiamo che Q è positivo se assorbito dal sistema, negativo se ceduto, L è positivo se fatto dal sistema, negativo se subito. La formula (1) rende evidente il significato dei concetti fisici di calore e di lavoro: si tratta di metodi per trasferire energia da un corpo ad un altro.

L'esistenza della funzione U è dovuta al fatto che mentre Q ed L separatamente dipendono dalla particolare trasformazione termodinamica che porta il sistema da uno stato iniziale ad uno stato finale, $Q-L$ ne è indipendente, risultando funzione solo delle coordinate iniziali e finali del sistema nel piano PV . (In termini rigorosi si dovrebbe dire che l'esistenza di U è garantita dal fatto che la differenza $Q-L$ è un differenziale esatto, e U ne è una primitiva). La (1) non definisce univocamente U , ma solo le variazioni di U , cioè definisce U a meno di una costante additiva arbitraria. Questo fatto non crea problemi perchè quelle che interessano sono le variazioni di U , non U .

Come è noto si trova poi che U , almeno nel caso dei gas perfetti, è legata alle variabili termodinamiche dalla formula $\Delta U = mc_v \Delta T$. La teoria cinetica dei gas mostra inoltre che U è legata all'energia cinetica delle molecole di cui è costituito il materiale, rendendo così evidente il significato fisico della funzione Energia interna U .

Si noti che mentre U è una funzione dello stato del sistema (cioè dipende dalle variabili che rappresentano lo stato), per cui ha senso parlare di variazioni di U , ciò non avviene per Q ed L (ed in effetti **non** abbiamo scritto ΔQ e ΔL , ma semplicemente Q ed L). Nel caso di processi "infinitesimi" useremo naturalmente dU per le variazioni di U ; useremo invece δQ e δL per il calore assorbito e il lavoro fatto, per rendere evidente che non si tratta di variazioni, ma solo di quantità "infinitesime". (In termini precisi δQ e δL rappresentano delle forme differenziali lineari non necessariamente esatte). La forma di (1) per trasformazioni infinitesime è allora:

$$(1b) \quad dU = \delta Q - \delta L$$

§ 2 - Macchine termiche. Il secondo principio.

Il primo principio stabilisce dunque la equivalenza tra le varie forme di energia, cioè il principio generale di conservazione dell'energia: è possibile che un corpo perda energia meccanica se acquista energia per esempio sotto forma di energia termica. Un blocco che scivoli su un piano inclinato con attrito perde energia potenziale e non acquista una corrispondente quantità di energia cinetica, ma si riscalda, in quanto la sua energia interna aumenta.

Si pone ora il problema seguente: le varie forme di energia sono **equivalenti** da ogni punto di vista? Per esempio è possibile riutilizzare l'energia termica ottenuta con il blocco precedente per farlo risalire alla sua posizione originaria, **senza alcuna altra modifica?**

Per chiarire meglio questo problema esaminiamo un analogo problema di trasformazione di energia nella meccanica del punto materiale: un punto P, di massa m , è posto, nel vuoto, ad un'altezza h dal pavimento. Nell'ipotesi che, dopo la caduta, il punto urti il pavimento in maniera perfettamente elastica, si ha un continuo passaggio da energia potenziale a energia cinetica e viceversa e, dopo ogni intero periodo, cioè quando il punto ritorna allo stato di partenza, non rimane traccia alcuna del processo a cui il corpo è stato sottoposto. La trasformazione di energia potenziale in cinetica e successivamente di nuovo in potenziale è un processo che avviene spontaneamente e di cui non rimane alcuna "memoria".

Nell'esempio precedente del blocco che scivola sul piano inclinato è evidente, in base al primo principio della termodinamica, che il calore ottenuto per attrito è esattamente uguale (in termini quantitativi) alla energia potenziale che il corpo aveva inizialmente e che non si è trasformata in energia cinetica. Supponendo che sia tecnicamente possibile recuperare tutto questo calore in un serbatoio termico sarebbe possibile riportare in alto il blocco usando, per esempio, un gas in cilindro con pistone e facendo espandere il gas per mezzo di quel calore: il blocco ritorna allo stato energetico di partenza, ma si è prodotta una modifica nell'ambiente, in quanto il pistone nel cilindro che contiene il gas non si trova più alla quota di partenza, per cui l'esperimento non è più ripetibile a meno di un intervento esterno che riporti il pistone alla quota di partenza. In sostanza, pur avendo riportato il blocco alla situazione energetica di partenza, è rimasta "memoria" della precedente trasformazione di energia potenziale in energia termica. Si osservi inoltre che l'inversione del processo (da calore in energia potenziale) non è avvenuta spontaneamente, ma ha richiesto l'intervento di un dispositivo esterno.

Questo problema della totale trasformabilità di una forma di energia in un'altra è di grande importanza agli effetti pratici: si pensi per esempio all'enorme quantità di energia, sotto forma di calore, che si potrebbe prelevare dal mare a patto di una diminuzione praticamente trascurabile della sua temperatura.

Per rispondere a queste domande, e ad altre analoghe, premettiamo alcune definizioni. Si chiama **termostato**, o **sorgente**, un corpo capace di assorbire o cedere calore senza variare la sua temperatura (un termostato deve dunque avere capacità termica infinita ed è quindi chiaro che si tratta di un concetto limite, molto utile, come vedremo, per motivi teorici).

Si chiama **macchina termica** un dispositivo capace di trasformare calore in lavoro, cioè in energia meccanica (potenziale o cinetica). Una macchina termica a funzionamento ciclico è una macchina che torna periodicamente nello stato iniziale. Si osservi che una qualunque macchina termica per poter essere utilizzata indefinitamente **deve** essere a funzionamento ciclico.

Si osservi che abbiamo usato, nella definizione di macchina termica, l'espressione "convertire calore in lavoro". Poiché abbiamo detto che calore e lavoro sono solo metodi di trasferimento dell'energia, una tale espressione non ha alcun significato. In realtà avremmo dovuto dire: "prelevare energia ad un dato corpo mediante assorbimento di calore e cedere energia ad un altro corpo facendo lavoro su di esso". Useremo comunque, anche in contesti analoghi, l'espressione più concisa, per motivi di semplicità e perché è entrata ormai nell'uso comune, rammentando però che si deve sempre tenere presente quanto qui osservato.

Il secondo principio della termodinamica, nell'enunciato di Kelvin, afferma che:

Una qualunque macchina termica a funzionamento ciclico non può trasformare integralmente in lavoro il calore prelevato ad una sola sorgente: una parte deve essere restituita ad una seconda sorgente, a temperatura minore.

Osservazioni:

- 1) Questo enunciato non esclude che si possa trasformare integralmente calore in lavoro utilizzando una sola sorgente (si pensi, per esempio, ad un cilindro, con pistone, infinitamente lungo), lo esclude solo nel caso dei processi **ciclici**, cioè in quei processi dove la trasformazione di calore in lavoro è **l'unico** risultato, mentre **tutto** ritorna allo stato iniziale.
- 2) Una conseguenza fondamentale di questo principio è che qualunque macchina termica ciclica oltre a produrre lavoro prelevando calore avrà anche, come effetto secondario **ma inevitabile**, un trasferimento di calore da una certa temperatura ad un'altra, **inferiore**.
- 3) Questo è un **principio** della fisica e come tale non può venire dimostrato esattamente con nessuna esperienza diretta: deve essere accettato come un postulato, per quanto sia sufficientemente evidente, almeno nell'ambito della nostra esperienza. La sua verifica, come per **tutti** i principi della fisica, si può ottenere controllando che **tutti** i risultati ottenuti a partire da esso siano in accordo con l'esperienza: finora nessun esperimento ha contraddetto questo principio o le sue conseguenze che, come vedremo, sono molte e molto importanti.

§ 3 - Processi reversibili e irreversibili.

Un processo è detto **reversibile** se il sistema e il suo ambiente possono essere ricondotti allo stato iniziale. E' importante osservare che si richiede che il complesso **del sistema e del suo ambiente** possano essere ricondotti allo stato iniziale. Si consideri per esempio l'espansione adiabatica libera di un gas perfetto (esperimento di Joule): Il processo avviene senza che venga compiuto lavoro, senza assorbimento di calore e senza variazioni di energia interna (in quanto la temperatura resta costante). Vediamo ora se è possibile invertire questo processo. Per riportare il gas nello stato iniziale occorre comprimerlo, ma questo comporta un aumento di temperatura che può essere annullato solo cedendo una certa quantità di calore all'ambiente che contiene il gas; se ora fosse possibile riconvertire questo calore integralmente in lavoro in modo da recuperare il lavoro speso per comprimere il gas, il complesso gas+ambiente tornerebbe nello stato iniziale. Questa possibilità è però preclusa dal secondo principio. Il sistema gas+ambiente è dunque modificato in maniera definitiva: il processo non è reversibile. Un processo non reversibile si dice **irreversibile**. In sostanza una trasformazione è reversibile se, percorrendola a ritroso, non ne resta traccia alcuna: si potrebbe dire che una trasformazione reversibile è una trasformazione "senza memoria".

Una trasformazione per poter essere reversibile deve avvenire in assenza di qualunque forza dissipativa che produca calore e deve avvenire "quasi-staticamente", nel senso che tutto il sistema deve essere in ogni istante in condizioni di equilibrio (in questo caso, e solo in questo, il processo è rappresentabile con una linea nel piano PV); questo richiede un tempo lunghissimo (in teoria infinito) perché i processi reversibili avvengano e inoltre richiede che le sorgenti di calore con cui il sistema viene posto eventualmente a contatto abbiano la stessa temperatura, o una vicinissima, a quella del sistema, cioè che gli scambi di calore avvengano isotermicamente.

E' chiaro che, in pratica, nessun processo sarà rigorosamente reversibile: si tratta solo di un concetto limite, che però, come vedremo, risulta fondamentale per lo studio del secondo principio della termodinamica.

§ 4 - Entropia.

La più semplice macchina termica reversibile è quella di Carnot, la cui descrizione si può trovare su qualunque testo. Osserviamo qui solo che la macchina di Carnot è l'unica macchina termica che possa funzionare reversibilmente fra due sole sorgenti, per cui nel seguito quando parleremo di

macchina reversibile funzionante fra due sole sorgenti ci riferiremo necessariamente alla macchina di Carnot. Esistono invece altre macchine, non reversibili, che possono funzionare fra due sole sorgenti: un esempio è dato dal ciclo Otto, impiegato nei motori a scoppio. Indipendentemente dal tipo di macchina funzionante fra due sorgenti, indichiamo con T_2 la temperatura della sorgente "calda", con T_1 quella della sorgente "fredda", con Q_2 il calore prelevato dalla sorgente a temperatura T_2 , con Q_1 quello ceduto alla sorgente a temperatura T_1 . Si noti che Q_2 è positivo, mentre Q_1 è negativo. Si chiama **rendimento** della macchina termica la quantità

$$(2) \quad \eta = \frac{Q_2 - |Q_1|}{Q_2}$$

In base al secondo principio, Q_1 deve essere diverso da zero, da cui segue che il rendimento di una macchina termica deve essere minore di 1.

Per l'esame delle conseguenze che derivano dall'enunciato di Kelvin è fondamentale il seguente **Teorema di Carnot**, di cui ci limitiamo a dare l'enunciato: **Nessuna macchina termica può avere rendimento superiore a quello di una macchina reversibile che funziona tra le stesse temperature; il rendimento di una macchina reversibile funzionante fra due temperature dipende unicamente da queste temperature.**

Utilizzando questo teorema si può introdurre una nuova scala di temperature, indipendente dalla sostanza, che coincide con la scala introdotta utilizzando il gas perfetto, nei limiti in cui quest'ultima è applicabile, e per cui vale la seguente formula:

$$(3) \quad \eta_R = \frac{T_2 - T_1}{T_2}$$

L'indice R sta a ricordare che stiamo trattando di cicli reversibili. Questa formula è di fondamentale importanza per quanto diremo ed inoltre consente il calcolo del rendimento utilizzando termometri anziché calorimetri.

Consideriamo ora un ciclo di Carnot. Per esso valgono contemporaneamente la (2) e la (3), per cui si ha $1 - \frac{|Q_1|}{Q_2} = 1 - \frac{T_1}{T_2} \Rightarrow \frac{Q_2}{T_2} - \frac{|Q_1|}{T_1} = 0$. Ricordando che $|Q_1| = -Q_1$ perché si tratta di una quantità negativa, si ottiene $\frac{Q_2}{T_2} + \frac{Q_1}{T_1} = 0$. Se indichiamo con Q la generica quantità di calore assorbita o ceduta durante le varie fasi del ciclo, si ottiene la seguente formula valida in un ciclo di Carnot:

$$\sum \frac{Q}{T} = 0.$$

Si consideri un qualunque altro ciclo reversibile, in cui generalmente non si avranno solo due termostati. Dividendolo in tanti cicli di Carnot "elementari" mediante una rete di adiabatiche collegate da archi di isoterma come rappresentato in figura 1, si avrà che in ogni ciclo reversibile vale la

$$(4) \quad \sum_R \frac{\delta Q}{T} = 0 \text{ (per un ciclo).}$$

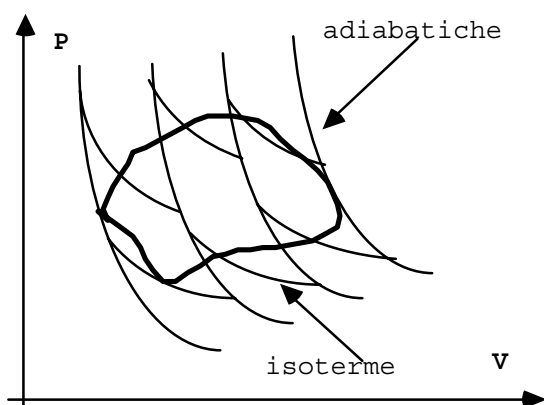


Figura 1

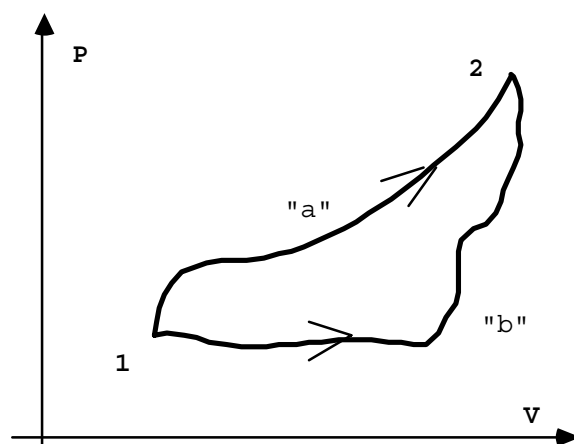


Figura 2

Si osservi che la suddivisione del ciclo in cicli di Carnot "elementari" ci consente di parlare di temperatura a cui il calore viene assorbito o ceduto e inoltre soddisfa il requisito proprio delle trasformazioni reversibili dove si chiedeva che gli scambi di calore avvenissero isotermicamente. Abbiamo inoltre indicato con δQ , anziché con Q il calore assorbito o ceduto, in quanto si tratta ora di quantità infinitesime.

Si considerino ora due stati termodinamici 1 e 2, caratterizzati dai valori (P_1, V_1, T_1) e (P_2, V_2, T_2) dei parametri termodinamici, e due qualunque processi "a" e "b" che li congiungano. Utilizzando la (4) si trova che (il significato dei simboli è evidente):

$$(5) \quad \sum^{(a)} \frac{\delta Q}{T} = \sum^{(b)} \frac{\delta Q}{T}$$

Per questo basta osservare che andando da 1 a 2 lungo il processo "a" e ritornando a 1 lungo il processo "b", si compie un ciclo, per cui vale la (4), ma nel processo "b" tutti i calori scambiati cambiano di segno (quelli che erano assorbiti diventano ceduti e viceversa), cioè

$$\sum^{(b)} \frac{\delta Q}{T} = -\sum^{(-b)} \frac{\delta Q}{T}. \quad \text{Allora} \quad \sum^{(a)} \frac{\delta Q}{T} + \sum^{(-b)} \frac{\delta Q}{T} = 0 \quad (\text{perché si tratta di un ciclo})$$

$$\Rightarrow \sum^{(a)} \frac{\delta Q}{T} = -\sum^{(-b)} \frac{\delta Q}{T} = \sum^{(b)} \frac{\delta Q}{T}.$$

Questo significa che la somma dei calori assorbiti (in senso algebrico) in un qualunque processo, diviso la temperatura di assorbimento, non dipende dal processo, ma solo dagli stati iniziale e finale. Secondo una regola ormai usuale, questo significa che deve esistere una funzione di stato $S = S(P, V, T)$, che chiameremo **Entropia**, tale che risulti

$$(6) \quad \sum_R \frac{\delta Q}{T} = \Delta S$$

Questa funzione è l'analogia dell'energia interna del primo principio e, come quella, è definita a meno di una costante: questo fatto non porta alcuna complicazione perché servono solo le **variazioni** di entropia, non il **valore** dell'entropia.

L'entropia è dunque una funzione che serve a valutare il rapporto tra calore assorbito (in senso algebrico) e temperatura di assorbimento, come, per esempio, l'energia potenziale della forza peso serve a valutare le variazioni di altezza di un corpo.

Se ora consideriamo un ciclo irreversibile, dal teorema di Carnot segue che $\eta < \eta_R$, per cui, con lo stesso procedimento che ha portato a (4) si deduce che, per un ciclo irreversibile,

$$(7) \quad \sum_i \frac{\delta Q}{T} < 0 \quad (\text{per un ciclo})$$

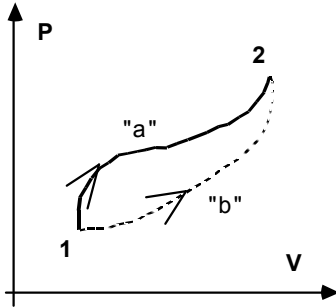


Figura 3

Si considerino ora due stati 1 e 2 come in figura 3 e due percorsi "a" e "b" che li congiungano, ma con "a" reversibile e "b" irreversibile. Andando da 1 a 2 lungo "b" e ritornando a 1 lungo "-a" si percorre un ciclo, irreversibile perché tale è una sua parte. Si osservi che il cammino contrario: "a" e poi "-b" non è possibile perché il cammino "b" non può essere percorso a ritroso. Essendo il ciclo irreversibile, per esso vale la (7). Si ha allora

$$\sum^{(-a)} \frac{\delta Q}{T} + \sum^{(b)} \frac{\delta Q}{T} < 0 \text{ (perché si tratta di un ciclo). Avendosi, come prima, } \sum^{(a)} \frac{\delta Q}{T} = -\sum^{(-a)} \frac{\delta Q}{T},$$

si ottiene $\sum^{(b)} \frac{\delta Q}{T} < -\sum^{(-a)} \frac{\delta Q}{T} = \sum^{(a)} \frac{\delta Q}{T}$. Ma $\sum^{(a)} \frac{\delta Q}{T} = \Delta S$ (perché il processo è reversibile). Ne segue:

$$(8) \quad \sum_i \frac{\delta Q}{T} < \Delta S$$

Si osservi che ΔS dipende **solo** dagli stati 1 e 2 e **non** dal particolare processo che li congiunge.

Il contenuto delle formule fondamentali (6) e (8) è il seguente: dati due diversi stati di un sistema e, **quindi**, un certo valore di ΔS , questo valore di ΔS è **esattamente** uguale a $\sum \frac{\delta Q}{T}$ se considero un processo reversibile che li congiunge, mentre è **maggiore** di $\sum \frac{\delta Q}{T}$ se considero un processo irreversibile che li congiunge. Questo significa che se voglio calcolare variazioni di entropia misurando calori assorbiti e relative temperature **devo** farlo utilizzando un processo reversibile, se invece utilizzo un processo irreversibile ottengo solo una stima per difetto della variazione di entropia.

Se il processo, oltreché irreversibile, è anche **adiabatico**, si ha $\sum \frac{\delta Q}{T} = 0$ e quindi dalla (8) si trae $\Delta S > 0$. E' questo il principio dell'aumento dell'entropia. **In ogni processo irreversibile e adiabatico l'entropia aumenta.** Si noti che ogni processo naturale è certamente irreversibile (i reversibili sono solo un trucco teorico per permettere le dimostrazioni dei teoremi) e può essere considerato adiabatico pur di inglobare nel sistema tutti i corpi interagenti. Dunque in ogni processo naturale o spontaneo l'entropia va aumentando.

§ 5 - Esempi

Consideriamo ora due esempi, classici e di fondamentale importanza.

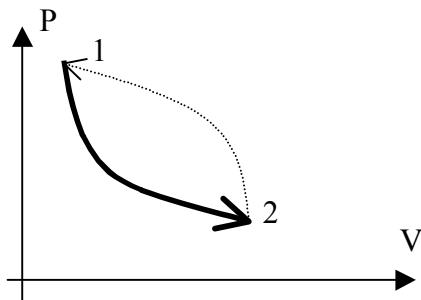


Figura 4

1) Espansione senza lavoro esterno.

In questo caso la temperatura resta costante, mentre il volume aumenta e la pressione diminuisce (figura 4). Il processo è chiaramente irreversibile (linea tratteggiata) e quindi non possiamo calcolare ΔS con esso. Riportiamo il sistema nello stato iniziale 1 con una compressione isoterma reversibile. Dovremo cedere la quantità di calore Q alla temperatura T ed

essendo ora il processo reversibile si avrà $\Delta S = S_1 - S_2 = \frac{Q}{T} < 0$ (calore ceduto). Se ne deduce che nel processo diretto $\Delta S = S_2 - S_1 > 0$, cioè l'entropia era aumentata.

2) Trasmissione di calore da un corpo caldo ad uno freddo.

Supponiamo per semplicità che i due corpi siano delle sorgenti, in modo che acquisti o cessioni di calore non modifichino le temperature. I due corpi siano A, a temperatura T_2 , e B, a temperatura T_1 , con $T_2 > T_1$. Se i due corpi sono posti a contatto per un certo tempo, A cede a B la quantità di calore Q . Per valutare ΔS possiamo immaginare di togliere a B la quantità di calore Q e restituirla ad

A, in modo che il sistema ritorni nello stato iniziale, utilizzando per esempio un ciclo di Carnot "alla rovescia". Preleviamo il calore Q da B, in modo che B ritorni allo stato iniziale. Il ciclo ora ci fornisce una quantità di calore Q' , alla temperatura T_2 , legata a Q dalla solita regola del ciclo di Carnot $\frac{Q'}{T_2} = \frac{Q}{T_1}$. Da essa segue $Q' = \frac{T_2}{T_1} Q > Q$, essendo $T_2 > T_1$. Non potremo cedere ad A tutto Q'

altrimenti A non ritorna nello stato iniziale, ma solo Q , mentre la quantità $Q' - Q$ deve essere **ceduta** a qualche altro corpo. Poiché alla fine del processo di ritorno il sistema ha ceduto la quantità di calore $Q' - Q$ a qualche altro corpo, la sua entropia è diminuita e quindi nel processo diretto **doveva** essere aumentata (in un ciclo la variazione di entropia **deve** essere nulla perché il punto iniziale e finale coincidono).

Questi due esempi provano le seguenti proprietà dei processi termodinamici:

- Verificano che in un processo naturale irreversibile l'entropia aumenta.
- Verificano che il processo non può essere invertito spontaneamente, ma occorre spendere del lavoro (quello della compressione nel primo caso, quello fornito al ciclo di Carnot nel secondo).
- Dimostrano che un aumento di entropia è un fatto irreversibile, che una volta avvenuto non può in alcun modo essere annullato, esso può tutt'al più essere compensato mediante cessione ad un altro corpo. Questo aumento di entropia è indice di uno spreco di energia che indica come il calore sia una forma di energia meno "nobile" delle altre.

Se fosse possibile l'inversione spontanea di uno solo dei fenomeni sopra considerati sarebbe possibile costruire una macchina termica ciclica funzionante con una sola sorgente. Si prenda un cilindro munito di pistone, e lo si ponga a contatto con una sorgente a temperatura T , facendolo espandere e quindi ottenendo del lavoro. Terminata l'espansione si può attendere che il pistone ritorni **spontaneamente** indietro, sempre restando a contatto con la stessa sorgente. Dopodiché si può far espandere di nuovo, ottenendo nuovo lavoro: si è costruita una macchina termica, **a funzionamento ciclico**, che trasforma calore in lavoro in maniera continuativa. Il primo principio sarebbe salvo (il calore è quantitativamente equivalente al lavoro), ma naturalmente sappiamo che questo fenomeno non avviene.

Lo stesso discorso vale in generale: **se fosse possibile avere un solo fenomeno che avviene spontaneamente con diminuzione di entropia, sarebbe possibile costruire una macchina termica ciclica funzionante con una sola sorgente**. Per esempio si potrebbero far andare le automobili prelevando calore dalla terra, la più grossa sorgente a nostra disposizione.

Se ne deduce che si può enunciare il secondo principio della termodinamica nella forma:

L'entropia di un sistema isolato non diminuisce mai, ma tende sempre ad aumentare.

§ 6 - Entropia e probabilità.

Per arrivare al legame tra entropia e probabilità, legame che, come vedremo, è di notevole importanza non solo applicativa ma anche teorica, occorre premettere alcune considerazioni sul concetto di probabilità termodinamica, anche se non entreremo nei dettagli.

Consideriamo il seguente esempio: si abbiano 10 palline da ripartire fra due recipienti identici

A e B. La ripartizione con 10 palline in A e 0 in B si può realizzare evidentemente in un solo modo; quella con 9 in A e 1 in B, in 10 modi diversi a seconda di quale pallina metto in B; quella con 8 in A e 2 in B, in 45 modi diversi; quella con 5 in A e 5 in B in 252 modi diversi, che rappresenta il massimo numero possibile. La distribuzione delle palline si può chiamare **stato macroscopico** del sistema, la individuazione effettiva di quali palline stanno in A e di quali stanno in B si può chiamare **stato microscopico**. In termodinamica per stato microscopico si intende non solo la individuazione della posizione, ma anche della velocità delle singole molecole che compongono il sistema: il numero delle possibilità aumenta dunque considerevolmente. Ebbene si chiama **probabilità termodinamica** di uno stato macroscopico il numero di stati microscopici diversi con cui esso può essere realizzato. Nell'esempio precedente lo stato "5 palline in A e 5 in B" ha "probabilità termodinamica" 252. E' chiaro dall'esempio che uno stato macroscopico è tanto più probabile quanto più alta è la sua probabilità termodinamica. Risulta anche chiaro dall'esempio che più uno stato è probabile, più è "disordinato", nel senso che le palline sono distribuite con maggiore uniformità. Nel caso di una sostanza il numero di molecole che la compongono è enorme (si pensi al numero di Avogadro), per cui gli stati più disordinati, nel senso detto sopra, sono enormemente più probabili di quelli più ordinati.

Un fondamentale teorema (di Boltzmann) afferma che vale il seguente legame tra entropia S e probabilità termodinamica P di uno stato:

$$(9) \quad S = k \cdot \ln P + \text{cost.}$$

cioè l'entropia è proporzionale al logaritmo della probabilità termodinamica, a meno di una inessenziale costante additiva. L'entropia si rivela dunque una misura del numero diverso di modi in cui un certo stato macroscopico del sistema può essere realizzato.

Dalla (9) segue che aumentando P aumenta S , e viceversa. Il secondo principio della termodinamica si può allora enunciare nella forma seguente:

I fenomeni naturali si svolgono sempre nel senso che porta da uno stato meno probabile ad uno più probabile, termodinamicamente.

Se ricordiamo quanto detto sopra a proposito di "ordine" e "disordine", si ha ancora, come conseguenza del secondo principio, una "**tendenza al disordine**" nei fenomeni naturali.

Se all'universo considerato nel suo complesso è applicabile il secondo principio, ci stiamo avviando verso uno stato di "totale disordine", nel senso sopra precisato, cioè verso uno stato in cui l'energia e la materia sono distribuite uniformemente in tutto l'universo. E' però da rilevare che questo principio non esclude che vi siano parti dell'universo in cui l'entropia può diminuire (la formazione di una stella, con conseguente concentrazione di materia in una zona ristretta ne è un esempio): quello che è necessario è che se in una zona l'entropia diminuisce ciò deve avvenire a spese di un aumento di entropia (e quindi di "disordine") nella restante parte dell'universo. L'applicabilità del secondo principio all'intero universo richiede però che esso sia un sistema isolato...

Si può rilevare, per concludere, la potenza di questo secondo principio: da una enunciazione sostanzialmente tecnica come quella contenuta nell'enunciato di Kelvin siamo giunti ad un risultato di vasta portata, come quello contenuto nelle righe precedenti.