

CARLO COSMELLI

PRINCIPI DI FISICA

(PER FILOSOFI)

PARTE II

TERMODINAMICA

Bozze preliminari – Il testo può contenere errori, refusi, didascalie mancanti.
Solo per utilizzo all'interno del Corso - Vietata la riproduzione.

1. Introduzione

La **meccanica** utilizza come variabili: L, t, M (variabili fondamentali) e v, a, p (variabili derivate), più le varie forme con cui scrivo l'energia: $\frac{1}{2}mv^2, mgh, \frac{1}{2}I\omega^2, \frac{1}{2}kx^2 \dots$ ed i principi di Newton.

Per avere le previsioni di un comportamento non devo fare le medie: le relazioni sono esatte e così le evoluzioni dei corpi.

Se invece di un corpo o di 2-3 corpi ne ho 100, 1000, 10'000 o più, si potrebbe pensare che la differenza sia solo la complicazione matematica nel dover risolvere equazioni che descrivono l'evoluzione dei sistemi. Non è così. E' vero che l'enorme numero di sistemi considerati (un metro cubo di aria contiene 10^{25} molecole) non rende possibile il calcolo esatto delle traiettorie di tutte le particelle, e costringe ad utilizzare valori "medi" di alcune grandezze caratteristiche. Tuttavia con molti corpi interagenti ho qualcosa di nuovo, posso (devo) scrivere nuovi principi, oltre quelli della meccanica. Questi principi definiscono la direzione naturale ed obbligata di alcuni fenomeni naturali, quindi il tempo.

Questa nuova parte della fisica, indispensabile per descrivere alcuni fenomeni altrimenti non spiegabili con le sole leggi della meccanica, in particolare quelli "complessi", quelli in cui esiste una direzione del tempo, quelli in cui si manifestano proprietà emergenti, o la "vita" in senso generale, è la Termodinamica.

In termodinamica vengono definite nuove grandezze, più utili per descrivere il comportamento dei sistemi a molte particelle delle semplici grandezze meccaniche: l'energia meccanica, l'energia interna, la temperatura, la pressione... tutte grandezze definite come "medie" fatte su sistemi macroscopici composti da moltissimi sistemi microscopici

1.1. Definizioni di alcune grandezze utilizzate in termodinamica

Definizioni: L'Energia "E" (definita per la prima volta con il significato moderno nel 1810)

E: capacità di compiere lavoro (meccanico)

E: è un numero caratteristico di un certo sistema; è la somma di tanti "pezzi" ed è legato alle grandezze **G** che caratterizzano ogni "pezzo":

Ogni sistema può possedere energia sotto tante forme diverse, eccone alcune:

E:	$E_{\text{cinetica}} = \frac{1}{2}mv^2$	$E_{\text{elastica}}^P = \frac{1}{2}kx^2$
G relativa:	velocità v	allungamento molla x

E:	$E_{\text{gravitazionale}}^P = \frac{1}{2}mgh$ (vicino alla terra)
G relativa:	posizione nel campo gravitazionale h

E:	$E_{\text{elettrica}}^P = \frac{1}{2}CV^2$	$E_{\text{magnetica}}^P = \frac{1}{2}LI^2$
G relativa:	tensione V (carica)	corrente I (campo magnetico)

E:	$E_{\text{massa}} = m_0c^2$
G relativa:	massa a riposo m₀

Nota: l'Energia è una grandezza relativa al sistema di riferimento, non è un invariante.

Definizioni: La Temperatura T

T: è la grandezza misurata da un termometro

T: è una misura dell'energia cinetica media di un sistema, la parte che NON è legata al moto del centro di massa.

Notazione: con la notazione $\langle g \rangle$ si intende il valore medio della grandezza "g", il valor medio fatto sui valori assunti da N componenti: è la media aritmetica, si sommano gli N valori e si dividono per N.

Moto "ordinato" → E_c (meccanica) di un corpo composto da N particelle, ognuna con velocità v_i :

$$\langle \bar{v}_i \rangle = \bar{v}_{cm} \text{ da cui il calcolo: } E_{cinetica} = N \left[\frac{1}{2} m v_{cm}^2 \right]$$

\bar{v}_{cm} = velocità del centro di massa, è diversa da zero se il corpo si sta muovendo.

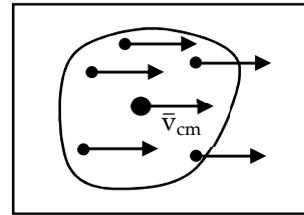


Fig. 1.1 Corpo in moto

Moto "disordinato" → Moto all'interno di un corpo composto da N particelle, con velocità differenti e che non hanno un moto di insieme, quindi con una velocità media uguale a zero.

$$\langle \bar{v}_i \rangle = 0$$

$$\langle v_i^2 \rangle \neq 0 \rightarrow E \text{ (termica)}$$

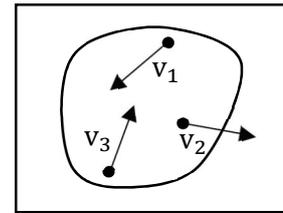


Fig 1.2 Corpo fermo

Per un gas monoatomico:

$$\langle v_i^2 \rangle = \frac{3KT}{m}; E_c = \frac{1}{2} m v^2 = \frac{3}{2} k_B T$$

il fattore 3/2 si ha per un gas monoatomico, per altri gas il fattore cambia.

$$k_B = \text{costante di Boltzmann} = 1,38 \cdot 10^{-23} \frac{J}{K}$$

$$T = T \text{ "assoluta"} = T (K) = T (^\circ C) + 273,15$$

Conversioni di Energia

E (meccanica) → E (termica)

E (termica) | T1 → E (meccanica) + E' (termica)

$E' \neq 0$, sempre¹

Definizione: Energia Interna U (di un sistema)

U: è l'energia che dipende solo dallo stato termodinamico

$f(p, V, T) = 0$ [ma posso scegliere anche altre variabili di stato]; non dipende dalla posizione del corpo, non dipende dalla velocità media

Da cosa dipende U?

¹Non posso convertire completamente in energia termica dell'energia meccanica: è il secondo principio della termodinamica

- E' l'energia associata al moto caotico (di origine termica) delle particelle (molecole, atomi, ioni, e...)
- E' l'energia di interazione fra queste particelle ("chimica", nucleare..)

Caso semplice: gas perfetto, (1 mole) $U = c_v T$ per n. moli²: $U = n \cdot c_v T$

Per un gas perfetto monoatomico : $GAS_{monoatomico} = c_v \frac{3}{2} R$

Per N particelle monoatomiche: $U_N = N \frac{3}{2} k_B T$

$$U = U(T) \quad \langle v^2 \rangle = \frac{3RT}{M} = \frac{3RT}{mN_A} = \frac{3k_B T}{m} \rightarrow \langle E_c \rangle = \frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle = \frac{3}{2} k_B T$$

Definizione: il Calore Q

Q: È l'energia trasferita fra due sistemi a causa della ΔT esistente fra di essi

Q: NON è una proprietà intrinseca di un sistema

$$Q = C \Delta T \quad C = cm$$

C = capacità termica; c = calore specifico; m = massa

Definizione: il Lavoro L

L: È l'energia trasferita ad un corpo da una forza (\vec{F}_e) che agisce sul corpo, oppure l'energia trasferita all'esterno da una forza (interna) generata dal corpo

$$L = \vec{F}_e \cdot \vec{s} = -\vec{F} \cdot \vec{s}$$

Energia meccanica totale di un corpo: è la somma dell'energia cinetica e di quella potenziale

$$E_{meccanica} \rightarrow E_p + E_c = E_{potenziale} + E_{cinetica}$$

Principio della conservazione dell'energia meccanica: se non esiste attrito $\rightarrow E_m = \text{costante nel tempo}$

Oppure: $\Delta E_m = 0$ oppure: $E_{iniziale}^m = E_{finale}^m$

oppure: $\Delta E_{cinetica} = -\Delta E_{potenziale}$

Se c'è l'attrito? $\Rightarrow \Delta E_m < 0$; $E_f^m < E_i^m$: l'energia meccanica finale è minore di quella iniziale

Manca "qualcosa": una parte dell'energia meccanica si è persa, ha causato un aumento di temperatura ΔT tramite uno scambio di calore

In una trasformazione generica in cui ho scambi di calore e di energia meccanica:

$$Q - L = \Delta U \quad \text{oppure:} \quad Q = L + \Delta U$$

- Conversione $E_{meccanica}$ (attrito = 0)

$$\Delta E_c = -\Delta E_p \quad \Delta E_c + \Delta E_p = 0 \quad \Delta E_m = 0$$

$$^2n = \frac{N}{N_A} \quad k_B = \frac{R}{N_A} \quad n = N \frac{k_B}{R}$$

2. Il primo principio della termodinamica

E' il principio di conservazione dell'energia $\Delta E_C = 0$

In qualunque trasformazione :

$$\Delta U = Q_a - L_f \text{ che posso scrivere anche così:}$$

$$Q = L + \Delta U$$

Fornisco calore = [ottengo del lavoro] + [aumento l'energia interna]

Il Lavoro, il Calore e l'Energia interna possono trasformarsi vicendevolmente, secondo la relazione sopra descritta.

U = l'energia "interna" (non dipende dalla posizione, non dipende dalla velocità)

Q = Q_a = calore assorbito;

L = L_f = lavoro fatto

In generale [per un corpo in movimento, $v_{cm} \neq 0$] $E_C = \frac{1}{2}mv^2 \neq 0$

$$\begin{aligned} \Delta(U + E_C) &= Q_a - L_f & L_f &= -L \text{ (forze esterne)} \\ &= Q + L \end{aligned}$$

Se: $L = 0$ (cioè il corpo è isolato dai "campi" esterni)

$Q = 0$ (non cedo calore al corpo)

$\Rightarrow \Delta(U + E_C) = 0$: Impossibilità "perpetuum mobile" di I specie (moto perpetuo)

Non posso ottenere lavoro (energia) "gratis"

Notazione sui segni di L e di Q:

L [il lavoro fatto dal sistema è > 0]; [il lavoro fatto sul sistema è < 0]

Q [il calore assorbito dal sistema è > 0]; [il calore ceduto dal sistema è < 0]

Nota: il moto che non produce energia, ma è perenne esiste:

- Elettroni intorno ad un atomo
- Superconduttività
- Fotoni che viaggiano nello spazio vuoto...

2.1. Nota sulle funzioni di stato: fdS

Le funzioni di stato sono funzioni che dipendono SOLO dallo stato di un sistema, non da come ci è arrivato. Per esempio la "posizione" è una funzione di stato: se dico che sto qua (e fornisco le coordinate della mia posizione), questo è sufficiente per definire dove mi trovo, non serve sapere come ci sono

arrivato.

Funzioni di stato, variabili (alcune)	funzioni NON di stato (alcune)
Posizione x	L (in campo non conservativo)
Tempo t	Q (calore scambiato)
Massa m	l (cammino percorso)
Velocità v	
Temperatura T	
Volume V	
Densità ρ	
Energia interna U	
Pressione P	
Entropia S	
Energie potenziali E_p	
Viscosità η	
Magnetizzazione \vec{M} (non sempre)	
Polarizzazione \vec{P} (non sempre)	
Energia (totale) E	
Entropia H	
Energia libera He F	
Energia libera Gibbs G	

Nota: tutte le variabili di stato in un ciclo hanno variazione nulla

$$\Delta G_{\text{ciclo}} = G_{\text{finale}} - G_{\text{iniziale}} = 0, \quad \text{quindi} \quad G_{\text{iniziale}} = G_{\text{finale}}$$

3. Il secondo principio della termodinamica

3.1. Processi reversibili e processi irreversibili

Processi irreversibili:

- Processi "spontanei", processi "naturali", cioè che avvengono in un sistema isolato senza un intervento esterno.
- Processo termodinamico che non passa attraverso stati di equilibrio, in cui le variabili (p, V, T) non sono sempre definite
- Processi in cui varia (aumenta) la probabilità di stato, in cui si "perde" informazione

Diagramma (P, V) (pressione, volume)

r = trasformazione reversibile da A a B

Una trasformazione reversibile è una trasformazione che può essere invertita, riportando il sistema alle condizioni iniziali, senza che ciò comporti alcun cambiamento nel sistema stesso o nell'universo

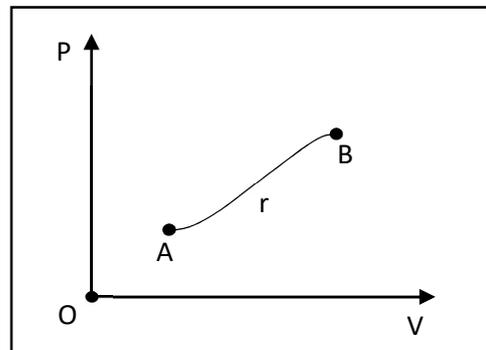


Fig 3.1 Trasformazione reversibile da A a B

I = trasformazione irreversibile da A a B

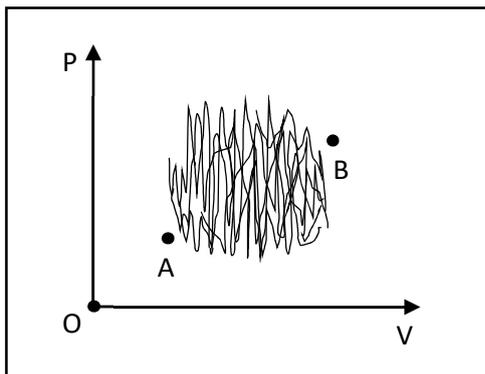


Fig 3.2 Trasformazione irreversibile da A a B

Una trasformazione irreversibile è una trasformazione che NON può essere invertita senza alcun cambiamento nel sistema stesso o nell'universo.

I processi naturali, "spontanei" sono irreversibili

3.2. Il ciclo di Carnot

Si ha un ciclo quando da uno stato si ritorna allo stesso stato, passando attraverso una serie di configurazioni diverse, in un ciclo le variabili di Stato ritornano allo stesso valore di partenza.

❖ Δ (Variabile di stato) = 0

Esempio: ciclo in grafico Grafico P, V

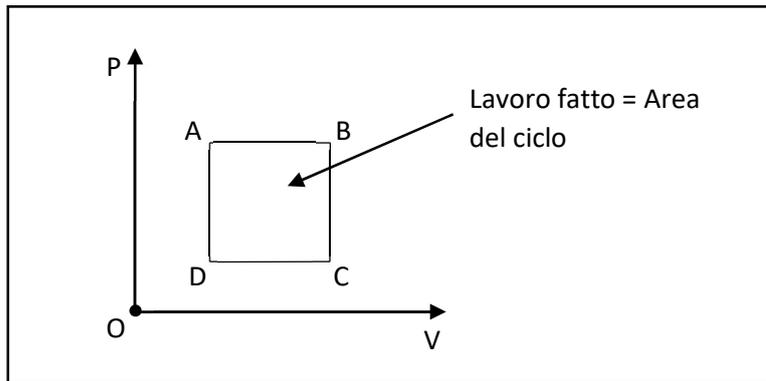


Fig 3.3 Esempio di un ciclo

$$dL = p \cdot A \cdot ds = pdV$$

Carnot studia il caso di una macchina reversibile ideale, quindi senza perdite

Ciclo ideale di Carnot [qualunque ciclo = $\sum_i C_{Carnot}^i$]:
è formato da due sorgenti T_1 e T_2 e le trasformazioni sono due adiabatiche

($Q = 0$) $\rightarrow L = \int_{V_1}^{V_2} pdV$ e due isoterme ($T = \text{costante}$)

Grandezze utilizzate: T_2, T_1 ; Q_2, Q_1

Carnot dimostra che $\left| \frac{Q_2}{T_2} \right| = \left| \frac{Q_1}{T_1} \right|$ o: $\left| \frac{T_1}{T_2} \right| = \left| \frac{Q_1}{Q_2} \right|$

Dal I principio: $Q = L + \Delta U$, ma in un ciclo $\Delta U = 0$

quindi: $Q = Q_2 - Q_1 = L$

$\eta = \text{rendimento} \stackrel{\text{def}}{=} \frac{\text{lavoro ottenuto}}{\text{energia assorbita (calore)}}$

calcoliamo il rendimento del ciclo di Carnot:

$$\eta = \frac{L}{Q_2} = \frac{Q_2 - Q_1}{Q_2} = 1 - \frac{Q_1}{Q_2} = 1 - \frac{T_1}{T_2} \text{ il rendimento dipende solo dalle temperature, non da } Q, \text{ né da } L.$$

Esempio: consideriamo una macchina termica che lavori tra 0° e l'acqua bollente

$$T_2 = 100^\circ\text{C} = 373 \text{ k}$$

$$T_1 = 0^\circ\text{C} = 273 \text{ k} \quad \eta = 1 - 273/373 = 1 - 0,73 = 0,27 = 27\%$$

Sistemi reali (sistema irreversibile)

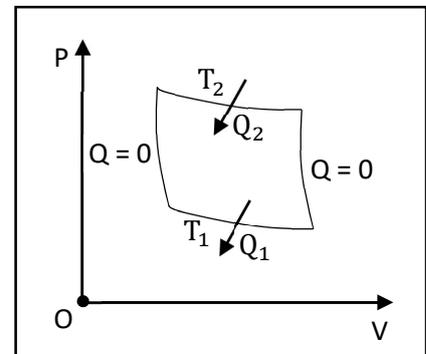


Fig 3.4 Ciclo di Carnot

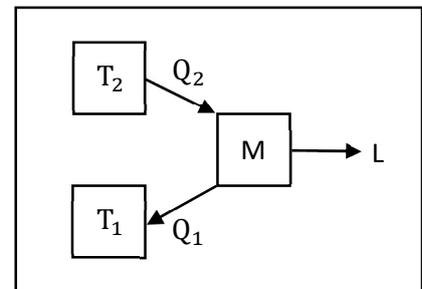


Fig 3.5 Schema del funzionamento della macchina di Carnot

$$Q_2 - Q_1 = L + L_{\text{perso}} ; \eta_l = \eta_r - \frac{L_P}{Q_2}$$

$$\eta(\text{reale}) < \eta(\text{reversibile}) \leq \eta_{\text{Carnot}} = 1 - \frac{T_1}{T_2}$$

nota: per il principio di conservazione dell'Energia:

$$\eta_C \leq 1 \rightarrow 1 - \frac{T_1}{T_2} \leq 1 \quad -\frac{T_1}{T_2} \leq 0$$

Essendo $T_1 < T_2$, T_1 deve essere ≥ 0 . Quindi il minimo di T_1 è "0", è **lo zero assoluto**.

Lo zero assoluto corrisponde a $-273,15$ °C. Non è possibile raggiungere lo zero assoluto, anche se è possibile raggiungere temperature molto vicine ad esso.

3.3. Il secondo principio della termodinamica (enunciato di Carnot)

Se $T_1 = T_2$ (sorgente ad una sola temperatura)

$$\eta_C = 1 - \frac{T_1}{T_2} = 0 \rightarrow L \text{ ottenuto} = 0$$

E' l'impossibilità moto perpetuo del II tipo

Esempio: calore dall'acqua del mare \rightarrow nell'atmosfera alla stessa T

Altri esempi:

- ❖ Macchina a vapore (bassa pressione)

$$T_2 = 127^\circ\text{C} = 400 \text{ k}$$

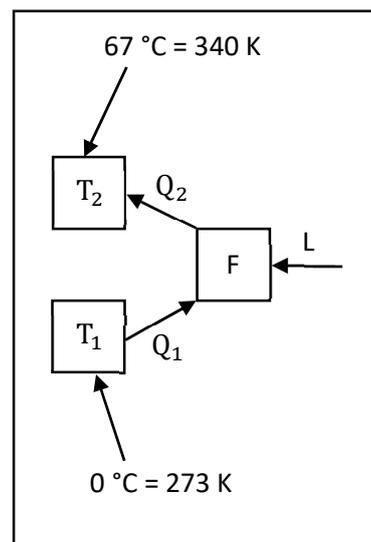
$$T_1 = 27^\circ\text{C} = 300 \text{ k} \quad \eta < \eta_C = 1 - \frac{T_1}{T_2} = 1 - \frac{300}{400} = 1 - \frac{3}{4} = 1 -$$

$$0,25 = 25\%$$

- ❖ Frigorifero (definizione diversa)

$$\eta = \frac{Q_{\text{estratto}}}{L_{\text{fornito}}} = \frac{Q_1}{Q_2 - Q_1} = \frac{T_1}{T_2 - T_1} = \frac{273}{340 - 273} = 4$$

(può essere maggiore di 1, non viola alcuna legge)



0,75 =

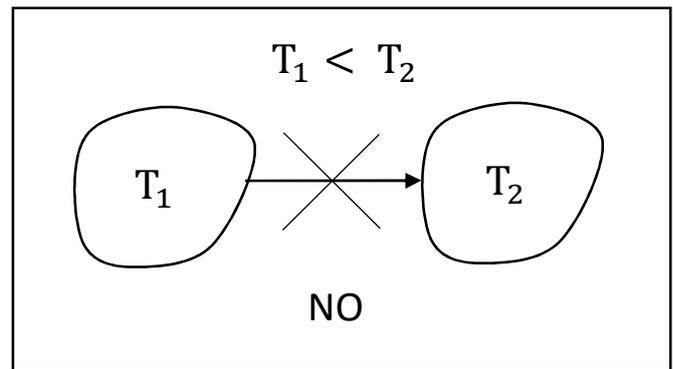
3.6 Schema del funzionamento di un frigorifero

3.4. Il secondo principio (Riassunto)

- [enunciato di Kelvin]
Non è possibile estrarre lavoro L da una sorgente ad una sola T (come unico risultato) devo avere un'altra T_2
- [enunciato di Clausius]
Non è possibile avere un passaggio "spontaneo" di calore da T_1 a T_2 se $T_1 < T_2$ perché avvenga ciò devo fornire Energia al sistema: spontaneamente il corpo più caldo si raffredda e quello più freddo si riscalda.
- [Carnot] $\eta_I = \eta_r$

$$\frac{Q'_r}{Q'_I} \leq \frac{Q_2}{Q_1} = \frac{T_2}{T_1}$$

Qualunque ciclo di Carnot



3.7 Impossibilità di un passaggio "spontaneo" di calore da una sorgente a temperatura minore a una sorgente a temperatura maggiore

Ma non posso sempre provare a fare un ciclo...quale grandezza mi dice quale sia la direzione di un processo naturale (quindi irreversibile?)

4. L'entropia

La grandezza Entropia ci da una misura dell'irreversibilità di un processo.

Posso definirla così:

Termodinamica "classica" $dS = \frac{\delta Q}{T}$ (reversibile)

Cioè la variazione di Entropia è uguale al rapporto fra il calore scambiato e la temperatura del corpo, utilizzando per il calcolo una trasformazione reversibile.

Attenzione: l'Entropia è una funzione di stato, quindi non ha importanza "come ci arrivo", posso scegliere la trasformazione (reversibile) che voglio per calcolarla.

$$S(\text{stato } A) = \left[\sum \frac{Q_i}{T_i} \right]_{\text{rev}} + c \quad c = \text{è una costante (la fisserò il III Principio)}$$

- Vediamo come applicare la grandezza Entropia ad un ciclo

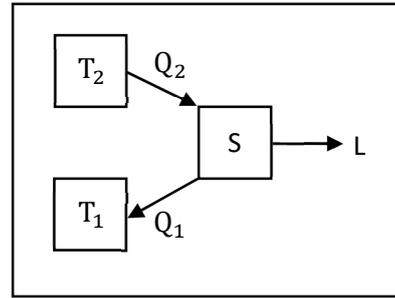
$$\eta_I \leq \eta_C \quad \eta \left(\begin{array}{l} \text{irreversibile} \\ \text{reversibile} \end{array} \right) \leq \eta_C \text{ (Carnot reversibile)}$$

$$1 - \frac{Q'_1}{Q'_2} \leq 1 - \frac{Q_1}{Q_2} \quad \frac{Q'_1}{Q'_2} \geq \frac{Q_1}{Q_2}$$

$$\frac{Q'_2}{Q'_1} \leq \frac{Q_2}{Q_1} = \frac{T_2}{T_1}$$

$$\frac{Q'_2}{T_2} + \frac{-Q'_1}{T_1} \leq 0$$

$$\sum \frac{Q_i}{T_i} \leq 0 \begin{cases} \text{ciclo reversibile: } = 0, \\ \text{ciclo irreversibile: } < 0 \end{cases}$$



4.1 Schema del funzionamento di una macchina termica

L'entropia è la misura del disordine o dell'irreversibilità di un processo".

Se la trasformazione è irreversibile: $dS > \frac{\delta Q}{T}$ (si può dimostrare), se invece la trasformazione è reversibile:

$$dS = \frac{\delta Q}{T}$$

Quindi in generale:

$$\Delta S = S_{\text{finale}} - S_{\text{iniziale}} = \sum \frac{Q_i}{T_i} \text{ reversibile} > \sum \frac{Q_i}{T_i} \text{ irreversibile}$$

Se il sistema è isolato $Q_i = 0$

$$\Delta S (\text{rev}) = 0$$

$$\Delta S (\text{irreversibile}) > 0 \quad S_{\text{finale}} > S_{\text{iniziale}}$$

In ogni processo reversibile l'entropia è costante, in ogni processo irreversibile (reale) l'entropia finale è maggiore di quella iniziale.

Dunque l'entropia, nell'universo. Non può che aumentare.

L'Entropia nella sua interpretazione probabilistica (S.E. Boltzmann):

$$S(A) = k_B \cdot \ln W(A)$$

Dove k_B è la costante di Boltzmann ($1,38 \cdot 10^{-23}$ J/K), e $W(A)$ la probabilità associata allo stato A

5. Entropia e probabilità

Teoria della probabilità:

1. Laplace – Bernoulli (1774-1812), classica

La probabilità di un evento si può calcolare come il rapporto fra gli eventi favorevoli/il numero di tutti gli eventi possibili, supponendo che gli eventi siano equiprobabili (loop logico).

2. Kolmogorow, assiomatica (1938)

3. De Finetti, soggettivista (~1950) = grado di fiducia

Definizione: Evento casuale: evento che può presentarsi con varie modalità.

Utilizziamo per semplicità la definizione classica di probabilità

Esempi: risultati del lancio di un dado a 6 facce ideale.

Le N modalità dell'evento: tutti i risultati possibili: {1, 2, 3, 4, 5, 6} → N = 6

$$P(\text{di un evento}) = \frac{\text{n. di eventi favorevoli}}{\text{N. di eventi possibili}}$$

Laplace per eventi "equiprobabili".

$$P[\text{che esca } 3] = P[3] = \frac{1}{6} = 17\%$$

$$P[\text{che esca un numero pari}] = P[\text{pari}] = \frac{3}{6} = \frac{1}{2} = 50\%$$

$$S = k_B \cdot \ln W + \text{costante}$$

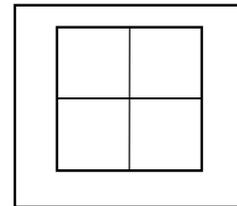
Cos'è W? W(A) = molteplicità di una configurazione

A = Numero di **microstati** compatibili con il **macrostato** A

Esempio: ho 4 monete [T, C],

N = 4 "oggetti" identici: [T,C]; [T,C]; [T,C]; [T,C]

Ho una scacchiera con 2 x 2 = 4 caselle:



5.1 Scacchiera con 2 x 2 = 4 caselle

microstati = μ stati → lancio le monete una volta e le metto una per casella: conto tutte le possibili disposizioni

Macrostati → Conto il numero di T (quante teste?) nelle 4 caselle. Posso avere da 0 a 4 Teste nella scacchiera:

I macrostati sono 5: 4T, 3T, 2T, 1T, 0T

TT	OT TO TT TT	TT TO TO OT OO OT
TT	TT TT OT TO	OO TO OT OT TT TO

Macrostati:	4T	3T	2T	1T	0T
-------------	-----------	-----------	-----------	-----------	-----------

N_μ (numero di μ stati, microstati):

1	4	6	4	1
W (4T)	W (3T)	W (2T)	W (1T)	W (0T)

Numero totale di microstati μ = 1 + 4 + 6 + 4 + 1 = 16 = N_μ^{TOT} = ΣN_μ

Probabilità dell'evento E = $\frac{N_{\mu}[E]}{N_{\mu}^{TOT}}$ ³

Esempio:

P [2T] = 6/16 = 0,375 = 37,5%

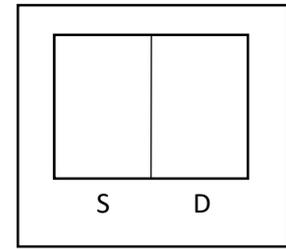
Il caso delle 4 monete è identico al caso:

- Ho N molecole (le N monete)
- Le metto in uno spazio diviso idealmente in 2 volumi uguali

S = sinistro D = destro

Volume (S) = Volume (D)

- Se "lancio" le molecole a caso, quale è la probabilità di trovare un numero di molecole N_S a sinistra? Supponiamo di avere N = 4 molecole:



5.2 Spazio diviso in due volumi uguali

N _S	N _D	N _μ = W(N _S)	S/K _B ln W (N _S)	P(N _S) = $\frac{N_{\mu}}{N_{TOT}^{\mu}}$
Macrostato 0	4	1	0	6,25%
" 1	3	4	1,386	25%
" 2	2	6	1,792	37,5%
" 3	1	4	1,386	25%
" 4	0	1	0	6,25%
		N _{TOT} ^μ = 16	Entropia/K _B	100%
		N° totale μ - stati		Somma delle P

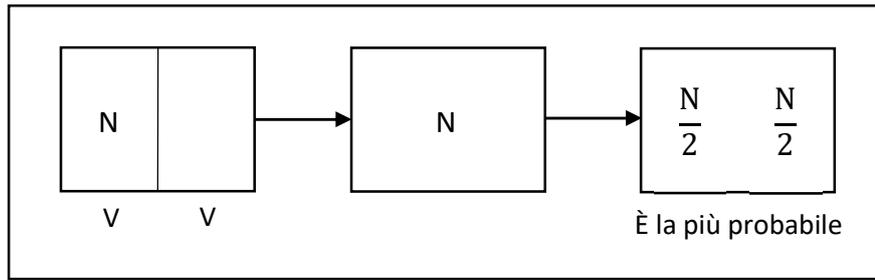
Si vede che il massimo della probabilità (il 37,5%) ce l'ho nel caso in cui abbia 2 molecole a sinistra e 2 a destra. **Questo è anche il massimo dell'entropia.**

$$P(n_s) = \frac{N_{\mu}(N_s)}{N_{TOT}^{\mu}} \quad S(N_s) = k_B \ln W(n_s)$$

Ma è vero che $S = \sum \frac{Q_i}{T_i} = k_B \ln W$?

Esempio: espansione libera di N molecole da V → 2V. Se tolgo il separatore:

$${}^3N_{\mu} = W = \binom{N}{n_T^0} = \frac{N!}{n_T^0!(N-n_T^0)!}$$



5.3 Cosa succede se tolgo il separatore

- **Calcolo termodinamico (vedi anche i grafici a al paragrafo 5.1)**

N molecole; $V_{\text{iniziale}} = V$; $V_{\text{finale}} = 2V$

$$\Delta U = 0 \rightarrow \delta Q = \delta L$$

$$\Delta S(\text{termodinamico}) = \int_i^f \frac{\delta Q}{T} = \int \frac{dL}{T} = \int \frac{pdV}{T} = \int \frac{nRdV}{V} = Nk_B \ln \frac{V_{\text{finale}}}{V_{\text{iniziale}}} = \mathbf{Nk_B \ln 2}$$

- **Calcolo statistico**

Calcolando W_i ; W_f

$W_i = 1$ (vedi caso precedente) $\rightarrow \ln W_i = 0$

$$W_f = \frac{N!}{\left(\frac{N}{2}\right)! \left(\frac{N}{2}\right)!} \rightarrow \ln W_f = \ln N! - 2 \ln \left(\frac{N}{2}\right)! = N \ln 2 \quad (\text{vedi nota}^4)$$

Quindi: $\Delta S(\text{statistico}) = S(\text{finale}) - S(\text{iniziale}) = Nk_B \ln 2 - 0 = \mathbf{N k_B \ln 2}$

5.1. Grafici Entropia-Probabilità

Supponiamo di inserire N molecole identiche in una scatola (divisa idealmente in due parti: Sinistra e Destra). Nella figura, per esempio, abbiamo $N = 10$ molecole, 6 a sinistra e 4 a destra.

Supponiamo che il sistema sia in contatto con una sorgente a temperatura T . Supponiamo ora di lasciare evolvere il sistema liberamente, e di aspettare un tempo sufficiente perché il sistema raggiunga l'equilibrio.

Nota: l'equilibrio sarà un equilibrio dinamico, cioè le molecole non saranno mai ferme, ma i valori medi delle varie grandezze che caratterizzano il sistema saranno costanti nel tempo.

Quello che si vuole mostrare è che la configurazione più probabile sarà quella con il massimo valore dell'Entropia, e che le configurazioni diverse saranno molto improbabili, al limite impossibili se il numero di particelle è sufficientemente grande.

⁴Se N è grande $\rightarrow \ln N! = N \ln N - N$

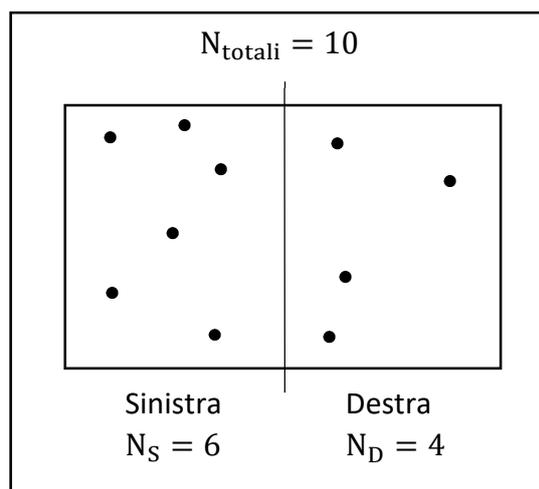
Ci si chiede, all'equilibrio:

Domanda 1: Quale sarà la configurazione più probabile per le posizioni delle molecole? Cioè la densità "locale" del gas?

Domanda 2: Quale sarà la configurazione più probabile per le velocità delle molecole?

Risposta 1: La disposizione sarà uniforme, la densità anche.

Risposta 2: La velocità NON sarà uniforme, la distribuzione delle velocità sarà descritta dalla relazione di Maxwell-Boltzmann; la velocità più probabile è una funzione della Temperatura e della massa delle molecole.



5.4 Scatola divisa in due parti con $N = 10$ molecole

In figura sono mostrate tre differenti distribuzioni delle velocità, calcolate per tre diverse temperature $[-100^\circ \text{C}, 20^\circ \text{C}$ e $600^\circ \text{C}]$, nel caso la molecola sia di Ossigeno.

In ordinata è indicato il numero n di molecole che si troverebbero in un intervallo fra v e $v + dv$. In ascissa il modulo v della velocità delle molecole.

Si può vedere come, data una temperatura, esiste un valore ben preciso, che è il più probabile, per la velocità media delle molecole (il massimo della curva). In ogni caso anche all'equilibrio si possono trovare molecole con velocità molto differenti dal valor medio.

Manca il grafico

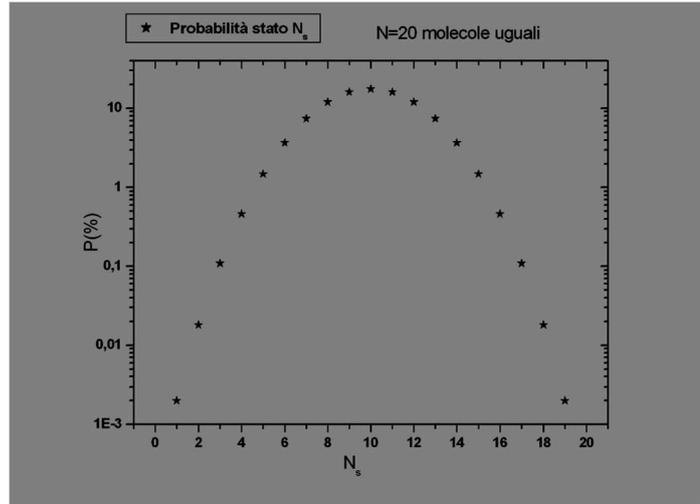
Inserisco $N = 10$ molecole identiche in una scatola divisa idealmente in due parti uguali, sinistra e destra. Quale sarà la configurazione più probabile se le lascio libere di muoversi?

In figura la simulazione per $N = 10$; in ordinata c'è la probabilità corrispondente allo stato indicato sull'asse delle ascisse ($N_S =$ numero di molecole a Sinistra).

La configurazione più probabile, con $P = 25\%$, è quella con 5 molecole a sinistra e 5 a destra. Quella più probabile è anche quella con Entropia maggiore (stelle). Il sistema evolve naturalmente verso lo stato di massima entropia.

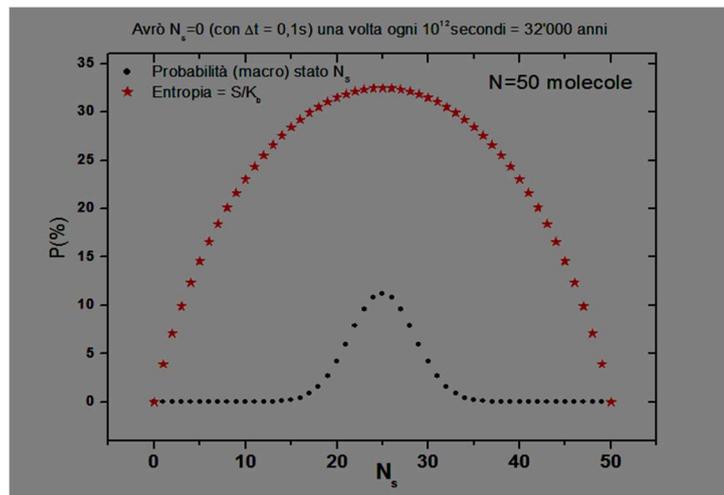
Manca il grafico

Con **N = 20 molecole**: la configurazione più probabile è quella di 10 molecole a sinistra e 10 a destra

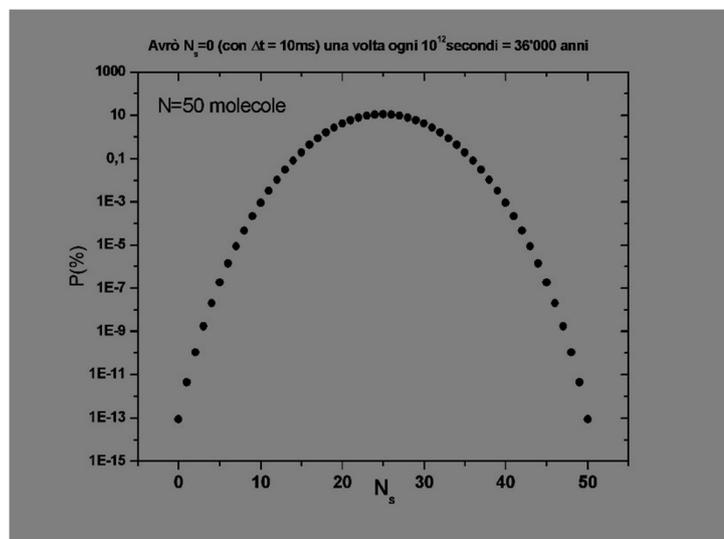


N = 50 molecole, scala verticale lineare

Se suppongo di avere una interazione ogni 0,1 secondo (quindi ogni decimo di secondo avrò una nuova configurazione) la configurazione con $N_s = 0$, cioè con tutte le molecole a sinistra ce l'avrò una volta ogni 32'000 anni.



N = 50 molecole, scala verticale logaritmica



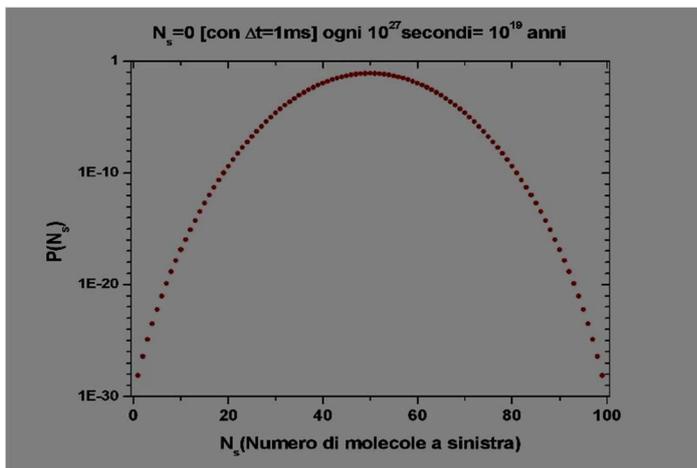
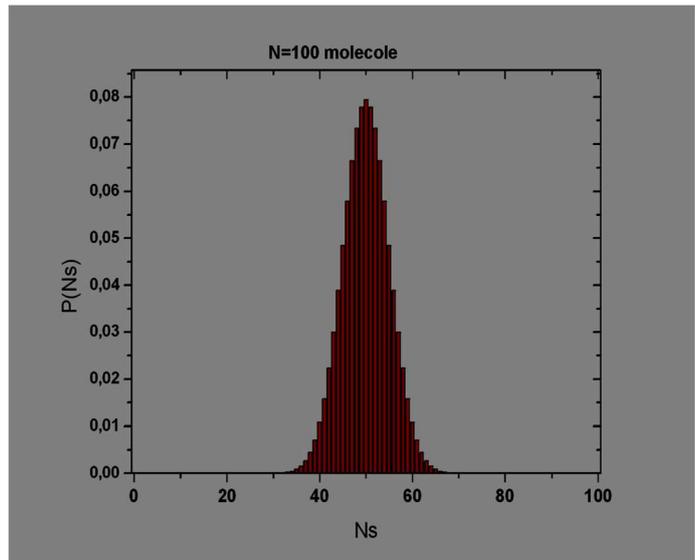
N=100 molecole

Con $N = 100$ molecole, supponendo una configurazione diversa ogni millesimo di secondo, devo aspettare 10^{19} anni per trovarle tutte a sinistra!

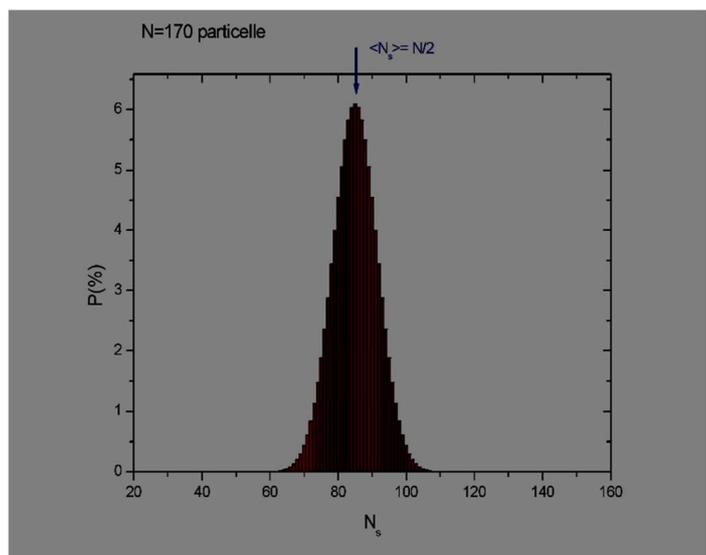
Quanti sono 10^{19} anni? L'Età dell'universo è di circa 10^{10} anni.

$10^{19} = 10^{10} \times 10^9 \dots$ è un miliardo di volte l'età dell'Universo.

L'evento $N_s = 0$ è "praticamente" impossibile. E sto considerando "poche" particelle, solo 100, mentre in un sistema macroscopico sono dell'ordine del numero di Avogadro, quindi dell'ordine di 10^{23} .



Con **N = 170 molecole**, la distribuzione starà tutta "intorno " al valore medio, $\langle N \rangle = 85$. E' molto improbabile trovarne 50 a sinistra, praticamente impossibile trovarne zero.



Considerando che un corpo "macroscopico" avrà un numero di particelle dell'ordine del Numero di Avogadro ($6 \cdot 10^{23}$), è evidente che il numero è talmente alto che all'equilibrio avrò sempre e solo

distribuzione più probabile, con piccolissime deviazioni dal valor medio.

6. Entropia e informazione

A: Sistema Fisico//Evento

- ❖ Termodinamica: $S(A) \stackrel{\text{def}}{=} \left[\sum \frac{Q_i}{T_i} \right]_{\text{rev } 0 \rightarrow A} + S(0)$ Cambia solo l'origine, non le differenze

Nota. $S(0 \text{ K}) = 0$ è il III Principio della Termodinamica

"O" e "A" sono stati di Equilibrio = i parametri macroscopici che descrivono il sistema non dipendono dal tempo, sono costanti.

- ❖ Statistica: $S(A) \stackrel{\text{def}}{=}} k_B \ln W(A) + c$

$W(A)$: numero di microstati

$$P(A) = \text{probabilità di } A = \frac{W(A)}{N_{\text{TOT}}} = \ln P(A) = \ln \frac{W(A)}{N_{\text{TOT}}} = \ln W(A) + \text{costante} = 1$$

$$[P \rightarrow \text{grado di fiducia} \propto \frac{1}{\text{grado di incertezza}}]$$

- ❖ Informazione [Shannon, 1948]: $\frac{S(A)}{k_B} = -I_A \propto \ln P(A)$

$$I_A \propto \frac{1}{\ln P(A)} \propto \frac{1}{P(A)}$$

L'informazione contenuta in un messaggio è tanto maggiore quanto minore è la probabilità del messaggio:

1. P grande → I è piccola:

Se mi rivolgo ai miei studenti, le seguenti affermazioni sono quasi ovvie, hanno tutte un'altissima probabilità di essere vere, danno poca informazione

- La maggioranza di voi è di nazionalità italiana
- Venerdì prossimo farò lezione (faccio sempre lezione di venerdì)
- Voi possedete almeno un cellulare

2. P piccola → I è grande:

Ora le informazioni sono molto improbabili, il contenuto di informazione è molto maggiore:

- Non farò più lezione venerdì
- Nessuno di voi è di nazionalità italiana
- Lei ha ricevuto una telefonata da sua sorella

Shannon scrive la misura dell'informazione come logaritmo in base 2 dell'inverso della probabilità:

$$I_A = \log_2 \frac{1}{P_A} = \log 1 - \log P_A = 0 - \log P_A = -\log W(A) = -\frac{S(A)}{k_B} + c$$



Cambia solo l'unità di misura rispetto al logaritmo in base 10 o in base "e"

Definizione: "Autoinformazione" = quantità di incertezza associata all'evento (allo stato) $[A] = \log_2 \frac{1}{P_A}$

In un sistema chiuso (isolato):

- L'entropia S aumenta sempre.
- La quantità di informazione I diminuisce sempre

Unità di misura dell'informazione

La più semplice è quella legata a 2 stati possibili

[0; 1] // [SI - NO] // [Invio; NON Invio]

(Se so che posso ricevere solo 1 stato con sicurezza, non ho nessuna informazione)

$$N_{\text{stati}} = 2 \quad P(\text{stato}) = P\left(\begin{matrix} 0 \\ 1 \end{matrix}\right) = P\left(\begin{matrix} SI \\ NO \end{matrix}\right) = \frac{1}{2}$$

L'informazione legata al ricevimento di uno dei due stati con $P(\text{stato}) = \frac{1}{2}$ è:

$$I(0) = I(1) = \log_2 \frac{1}{P(0)} = \log_2 1 - \log_2 P(0) = 0 - \log_2 \frac{1}{2} = \log_2 2 = 1 \text{ bit}$$

U = 1 bit è la minima quantità di informazione in grado di indicare una di due possibilità (Anche chiamata "auto informazione")

Un messaggio da tante più informazioni è composto, quanto meno è "probabile" il messaggio

$$I = -\log_2 p$$

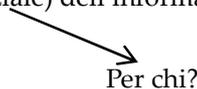
		(numero di bit)
1 bit; moneta (T; C); 0, 1	$p = 1/2$: esci stasera? SI-NO	1
Dado [1,2...6]	$p = 1/6$: 6:NO 1: Lu 2: Ma 3: Me ...	2,58
1 lettera alfabeto ($\begin{matrix} a \dots z \\ 1 \dots 26 \end{matrix}$)	$p = 1/26$ 1:NO/2.....7giorno/ 8-11 ore/12-17 cosa	4,7

Una parola di 5 lettere "qualunque":

(con ripetizioni)	$D'(N, K) = D'(26, 5) = 26^5 = 11'880'000$	23,5
(senza ripetizione)	$\frac{N!}{(N-k)!} = \frac{26!}{21!} = 8'000'000$	22,9

Compressione dei dati:

- Perdita di una parte (non essenziale) dell'informazione



- Voce al telefono. È differente per uno straniero o per una persona madrelingua

Crittografia: codifica con messaggi “probabili”

→ completamente casuali

→ foto false, individuate dalla sequenza di bit

L'informazione utilizzabile, dipende anche da chi la riceve (da chi conosce il codice)

6.1. Informazione – definizioni varie (di vari autori)

- Informazione. La causa di una reazione all'ambiente
- L'informazione è ciò che, per un osservatore o un recettore posto in una situazione in cui si hanno almeno due occorrenze possibili, supera un'incertezza e risolve un'alternativa, cioè sostituisce il noto all'ignoto, il certo all'incerto.
In altre parole, essa riguarda il contesto in cui i dati sono raccolti, la loro codifica in forma intellegibile e il significato attribuito a tali dati.
- L'informazione collegata ad un simbolo è definita come
$$I = \ln\left(\frac{1}{p}\right) = -\ln P = -\frac{S}{k_B}$$
, dove P_i è la probabilità di trasmissione di quel simbolo.
- Information is a message received and understood.
- Contenuto di un messaggio. Con tale significato il termine viene utilizzato nella scienza che studia i canali di trasmissione dei messaggi.
- Fisher information. This is used in application of statistics to estimation theory and to science in general. Fisher information is thought of as the amount of information that a message carries about an unobservable parameter. It can be computed from knowledge of the likelihood function defining the system. For example, with a normal likelihood function, the Fisher information is the reciprocal of the variance of the law.
- Information is any type of pattern that influences the formation or transformation of other patterns.
- Record: "information created, received, and maintained as evidence and information by an organization or person, in pursuance of legal obligations or in the transaction of business"
- Shu-Kun Lin : Information is the amount of the data after data compression.
- G. Bateson: a difference which makes a difference.
- Peirce's theory of information was embedded covered by the concepts of denotation and extension, on the one hand, and by connotation and comprehension on the other. In his wider theory of symbolic communication he called the *semeiotic*, now a major part of semiotics. For Peirce, information integrates the aspects of signs and expressions separately
- Claude E. Shannon, for his part, was very cautious: “The word ‘information’ has been given different meanings by various writers in the general field of information theory. It is likely that at least a number of these will prove sufficiently useful in certain applications to deserve further study and permanent recognition. It is hardly to be expected that a single concept of information would satisfactorily account for the numerous possible applications of this general field.” (Shannon, 1993). Thus, following Shannon, Weaver supported a tripartite analysis of information in terms of (1) technical problems concerning the quantification of information and dealt with by Shannon's theory; (2) semantic problems relating to meaning and truth; and (3) what he called “influential” problems concerning the impact and

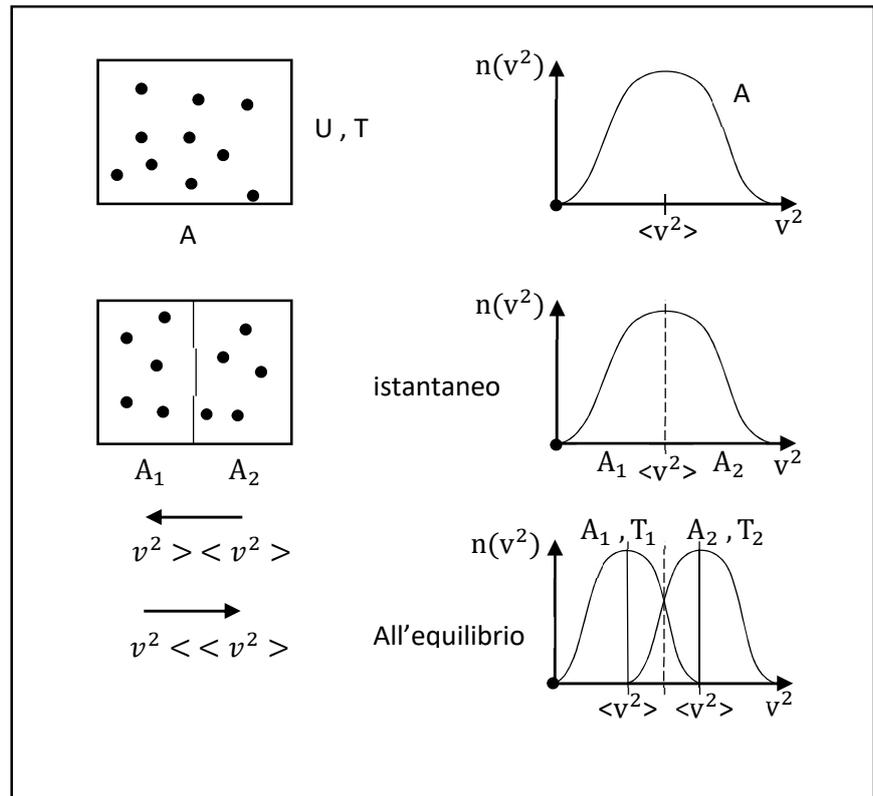
effectiveness of information on human behaviour, which he thought had to play an equally important role. And these are only two early examples of the problems raised by any analysis of information.

- Floridi: four kinds of mutually compatible phenomena are commonly referred to as "information":
 - o Information about something (e.g. a train timetable)
 - o Information as something (e.g. DNA, or fingerprints)
 - o Information for something (e.g. algorithms or instructions)
 - o Information in something (e.g. a pattern or a constraint).
- The word "information" is commonly used so metaphorically or so abstractly that the meaning is unclear.
- Un'informazione è una coppia costituita:
 - o da una rappresentazione materiale (che ne costituisce il formante)
 - o da un insieme di interpretazioni (che ne costituiscono il formato), la cui natura, evenemenziale, consiste in un cambiamento di stato che, tramite l'occorrenza di tale rappresentazione materiale, provoca l'attivazione del corrispondente campo interpretativo, secondo le regole fissate da un codice prestabilito.
- La quantità di informazione è una misura espressa in bit della libertà di scelta di cui si dispone nello scegliere un messaggio dall'insieme di quelli disponibili, anche se senza significato.

7. Il diavoleto di Maxwell

L'ipotesi è che un "diavoleto" che può comandare l'apertura e la chiusura di una fenditura che si muove senza attrito, potrebbe, facendo passare solo le molecole più "calde" del valor medio, cioè con velocità v^2 maggiore della velocità quadratica media $\langle v^2 \rangle$, per esempio quelle che vanno da sinistra verso destra, arrivare ad una situazione in cui la parte destra si è riscaldata e la parte sinistra raffreddata.

Così otterrebbe, partendo da un gas ad una sola temperatura, un gas a due temperature diverse, da cui potrebbe ottenere del lavoro. Questo sarebbe in contraddizione con il secondo principio della termodinamica. Il paradosso si risolve osservando che il "diavoleto" per sapere se una molecola sia calda o fredda deve "misurarla" o in ogni caso deve ricevere l'informazione sul suo stato. Questo richiede energia, almeno quella che riottenrebbe in seguito. Quindi non può ricavare un'energia maggiore di zero.



7.1 Schema di quello che succede nell'ipotesi del "diavoleto" formulata da Maxwell

Avere o ottenere una informazione costa energia, sempre.