

Termodinamica

L'Energia E

E : capacità di compiere del lavoro (meccanico)

E : è un numero; è la somma di tanti
"pezzi":

$$E_c = \frac{1}{2} m v^2 \quad E_{elastica} = \frac{1}{2} k x^2 \quad E_{grav} = m g h$$

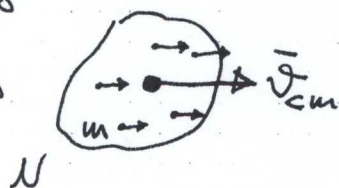
$$E_{el.} = \frac{1}{2} C V^2 \quad E_{mag} = \frac{1}{2} L I^2 \quad E_0 = m_0 c^2 \dots$$

Temperatura T

T : è la grandezza misurata da un termometro.

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

corpo
in
moto



moto "ordinato" $\rightarrow E$ (meccanica)

$$\langle \vec{v}_i \rangle = \vec{v}_{cm} \quad \rightarrow E_c = \left[\frac{1}{2} m v_{cm}^2 \right] \cdot N$$

moto "disordinato"

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

$$\langle \vec{v}_i^2 \rangle \neq 0 \quad \rightarrow E \text{ (termica)}$$

$$\therefore \text{per un gas: } \langle v^2 \rangle = \frac{3KT}{m} ; E_c = \frac{1}{2} m v^2 = \frac{3}{2} KT$$

Notazione: $\langle g \rangle$ = valore medio di g

$$T = T \text{ "assoluta"} = T \text{ (K)}$$

$$= T(^{\circ}C) + 273,15$$

Conversioni di Energia

$$E(\text{meccanica}) \rightarrow E(\text{termica})$$

$$E(\text{termica})_{T_1} \rightarrow E_{\text{meccanica}} + E'(\text{termica})$$

$E' \neq 0$ sempre
 È il II principio della Termodinamica

U : Energia Interna (di un sistema)

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

$$\hookrightarrow f(p, V, T) = 0$$

[ma posso scegliere anche altre variabili di stato*]

$\therefore$ da cosa dipende U ?

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

Caso semplice: gas perfetto, (1 mole) $U = c_v T$

N particelle, monoatomiche $U_N = N \frac{3}{2} kT$

$$U = U(T)$$

$$\langle v^2 \rangle = \frac{3RT}{M} = \frac{3RT}{m N_A} = \frac{3kT}{m} \Rightarrow \langle E_c \rangle = \frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle = \frac{3}{2} kT$$

$$U_1 = U(T) = \langle E_c \rangle$$

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

Q : il calore.

- è l'energia trasferita fra due sistemi a causa della ΔT esistente fra di essi
- NON è una proprietà intrinseca di un sistema

$$Q = c \Delta T$$

L : il lavoro.

- è l'energia trasferita ad un corpo da una forza $\vec{F}$ che agisce sul corpo

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

E : Energia

- è un numero associato allo "stato" di un corpo

"Stato": la posizione, la velocità

$$\begin{array}{ccc} E_p & E_c & \\ \text{sulla Terra: } m g \cdot h & \frac{1}{2} m v^2 & v = v(\text{centro di massa}) \end{array}$$

$$E_{\text{meccanica}} = E_p + E_c$$

Se [non esiste attrito] $\Rightarrow E_m = \text{costante nel tempo}$

oppure: $\Delta E_m = 0$ oppure: $E_i^m = E_f^m$; $\Delta E_c = -\Delta E_p$

Se esiste l'attrito? $\Rightarrow \Delta E_m < 0$; $E_f^m < E_i^m$

$\Rightarrow$? In una trasformazione:

Manca "qualcosa": $\rightarrow \Delta T$

$$Q - L = \Delta U$$

U = energia interna del sistema

$$Q = L + \Delta U$$

$$\underline{\text{GAS}} = n C_v T$$

(gas)!

$$(m m o) = N \frac{3}{2} k T$$

nota: $n = \frac{N}{N_A}$ $k = \frac{R}{N_A}$ $n = N \frac{k}{R}$ //

- Conservazione E meccanica [attrito = 0]

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

- I principio della Termodinamica. [$\Delta E_c = 0$]

In una trasformazione: $\Delta U = Q_a - L_f$

$$\therefore Q = L + \Delta U$$

fornisce Calore = [fa del lavoro] + [aumenta l'energia]
(ottiengo) interna

U : l'energia "interna" [non dipende dalla posizione]
" " " " velocità

In generale [corpo in movimento, $v_{cm} \neq 0$] $E_c = \frac{1}{2} m v^2 \neq 0$

$$\Delta(U + E_c) = Q_a - L_f \quad L_f = -L \text{ (forze esterne)}$$

$$= Q + L$$

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

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

$$\Rightarrow \Delta(U + E_c) = 0$$

$\therefore$ Impossibilità "perpetuum mobile" di
I specie $\rightarrow$

$\therefore$ Non posso ottenere [lavoro] "gratis".
Energia

Notazione: L [fatto da un sistema > 0]; [sul sistema < 0]

Q [assorbito dal sistema > 0]; [ceduto ... < 0]

Nota: il vuoto che non produce energia, ma
 è permeabile esiste:

- elettroni intorno ad un atomo.
- superconduttività.
- fotoni che viaggiano nello spazio...

Nota sulle funzioni di Stato: f.d.S.

f.d.S. (Variabili)

Posizione / Velocità x/v

Massa m

• Temperatura T

• Volume V

Densità ρ

Energia Interna U

• Pressione p

Entropia S

Energie potenziali E_p

Viscosità η

Magnetizzazione M

Polarizzazione P

Energia (Totale) E

Entalpia H

Energia Libera A_G F

" " Gibbs G

f NON di Stato

L (in un campo non conservativo)

Q (Calore scambiato)

l (cammino percorso)

Nota: Tutte le variabili di Stato
 in un ciclo hanno variazione nulla

$$\Delta Q_{\text{ciclo}} = 0$$

$$Q_{\text{iniziale}} = Q_{\text{finale}}$$

II Principio della Termodinamica

T6a

l'irreversibilità
di
un processo

- processo "spontaneo"
processi "naturali"
- 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 dello Stato,
in cui si "perde" informazione.

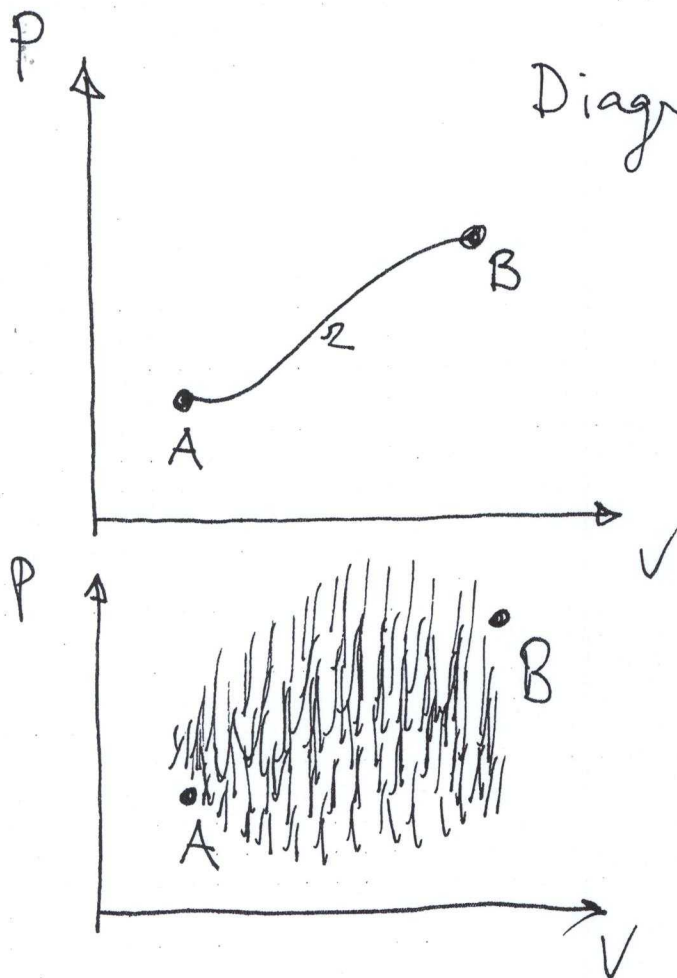


Diagramma [P, V]
[pressione, Volume]

r = trasformazione
reversibile
da A a B

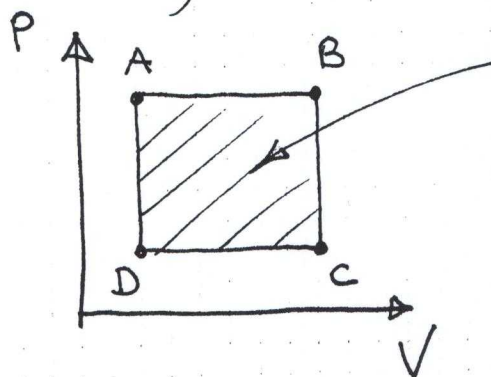
i = trasformazione
irreversibile
da A a B

Cicli Termici

T6b

- Δ (Variabile di Stato) = 0

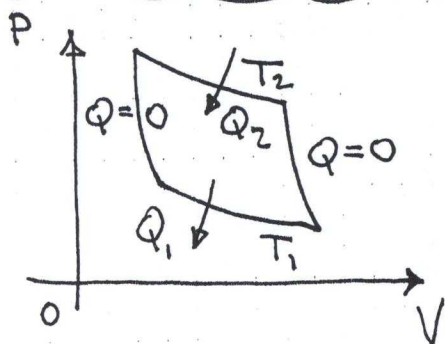
Grafico P, V:



Lavoro fatto =
Area del ciclo

Nota: $\vec{F} \cdot d\vec{s}$
 $dL = F \cdot ds$

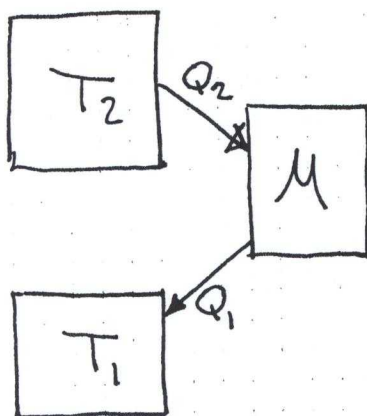
Ciclo ideale di Carnot $\left[\begin{matrix} \text{qualsunque ciclo} \\ = \sum_i C_{\text{Carnot}} \end{matrix} \right]$ $= p \cdot A \cdot ds$
 $= p dV$
 $L = \int_{V_1}^{V_2} p dV$



2 Sorgenti; 2 Ad. $\Rightarrow$
 $T_2; T_1$
 $Q_2; Q_1$

• Macchina reversibile
ideale, senza perdite.

(decomponibile
a vapore)



Carnot dimostra che

$$\therefore \left| \frac{Q_2}{T_2} \right| = \left| \frac{Q_1}{T_1} \right| \quad \frac{T_1}{T_2} = \left| \frac{Q_1}{Q_2} \right|$$

I° principio: $Q = L + \Delta U$ $\Delta U = 0 \Rightarrow Q = Q_2 - Q_1 = L$

η = Rendimento $\doteq \frac{\text{Lavoro ottenuto}}{\text{Energia Assorbita Calore}} = \frac{L}{Q_2} = \frac{Q_2 - Q_1}{Q_2} = 1 - \frac{Q_1}{Q_2}$

$= 1 - \frac{T_1}{T_2}$!!! entrano solo le

temperature, usi Q. Esempio $T_2 = 100^\circ\text{C} = 373\text{ K}$ $T_1 = 0^\circ\text{C} = 273\text{ K}$ $\eta = 27\%$

Sistemi reali (sistema irreversibile) $Q_2 - Q_1 = L + L_{\text{perso}} \Rightarrow \eta_{\text{re}} = \eta_{\text{r}} - \frac{L_{\text{perso}}}{Q_2}$

TX

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

+ perdite

Note: 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

Il minimo di T_1 è "0" è lo zero assoluto.

Se $T_1 = T_2$ [Sorgente ad 1 sola temperatura]

II° P
Carnot)

$$\Rightarrow \eta_c = 1 - \frac{T_1}{T_1} = 0 \Rightarrow L_{\text{ottenuto}} = 0$$

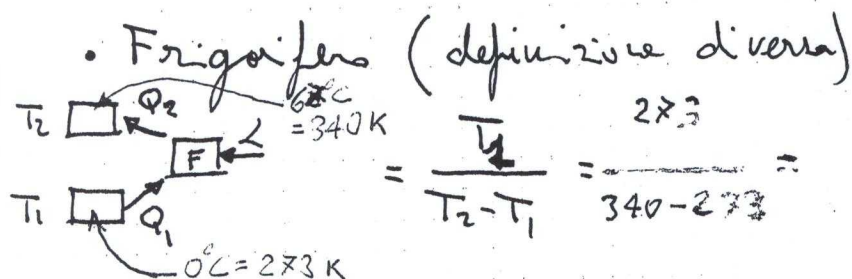
Impossibilità moto perpetuo del II tipo

Ex Calore dall'acqua del mare $\rightarrow$
nell'atmosfera alla stessa T.

Altri esempi:

• Macchina a vapore (bassa pressione) $T_2 = 127^\circ\text{C} = 400\text{ K}$
 $T_1 = 27^\circ\text{C} = 300\text{ K}$

$$\eta < \eta_c = 1 - \frac{T_1}{T_2} = 1 - \frac{300}{400} = 1 - \frac{3}{4} = 25\%$$



$$\eta = \frac{Q_{\text{estratto}}}{L_{\text{fatta}} \text{ (fornita)}} = \frac{Q_1}{+Q_2 + Q_1}$$

4 (può essere > 1 , non)
viola nessuna legge

II Principio (RIASSUNTO)

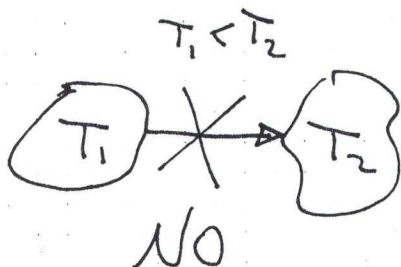
- [Kelvin] Non è possibile estrarre lavoro $\angle$ da una sorgente ad 1 sola T (come unico risultato).

$$Q_1(T_1) \not\rightarrow \text{NO}$$

(devo avere un'altra T_2)

- [Clausius] Non è possibile avere un passaggio "spontaneo" di calore da T_1 a T_2 se $T_1 < T_2$

(devo fornire Energia)



- [Carnot] (teorema da ↑)

$$\eta_I < \eta_2$$

$$\frac{Q_2'}{Q_1'} \geq \frac{Q_2}{Q_1}$$

↑ qualunque ↑ ciclo di Carnot

- Sistemi isolati [$Q=0$]

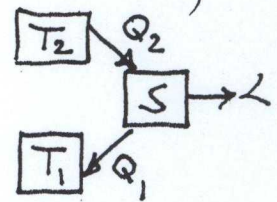
$$S(\text{finale}) \geq S(\text{iniziale})$$

• L'entropia può $\begin{cases} \text{aumentare} & [\text{trasform. irreversibile}] \\ \text{rimanere costante} & [\text{reversibile}] \end{cases}$

Cicli // Entropia

$$\eta_H \leq \eta_C$$

$$\eta(\text{irreversible}) \leq \eta_C(\text{reversible})$$



$$1 - \frac{Q_1'}{Q_2'} \leq 1 - \frac{Q_1}{Q_2}$$

$$\frac{Q_1'}{Q_2'} \geq \frac{Q_1}{Q_2}$$

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

CICLO

$$\frac{Q_2'}{T_2} + \frac{-Q_1'}{T_1} \leq 0$$

$$\sum \frac{Q_i}{T_i} \leq 0$$

ciclo rev = 0

ciclo inv < 0

$$\Delta S = \frac{Q}{T} \left| \begin{array}{l} \text{calore scambiato} \\ \text{da } T \\ \text{irreversible} \end{array} \right.$$

meglio:

$$dS = \frac{\delta Q}{T} \left| \begin{array}{l} \text{reversible} \end{array} \right.$$

$\therefore$ Se la trasformazione è irreversibile (si può dimostrare...)

$$\Rightarrow dS > \frac{\delta Q}{T} \left| \begin{array}{l} \text{reversible} \end{array} \right.$$

$\left[\frac{Q}{T} \right]_{\text{rev}}$ serve a calcolare il valore di S:

$$\Delta S = S_{\text{finale}} - S_{\text{iniziale}}$$

$$= \sum \frac{Q_i}{T_i} \quad \text{reversible}$$

$$> \sum \frac{Q_i}{T_i} \quad \text{irreversible}$$

se la T è reversible

$$\Rightarrow S = \frac{Q}{T}; \text{ se no } S > \frac{Q}{T}$$

Vedi Saldo = f.d.s.

Bilancio = E - U

$\therefore$ Se il sistema è isolato $\Rightarrow Q_i = 0$

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

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

Entropia

T9

Termodinamica "classica": $ds \triangleq \left[\frac{\delta Q}{T} \right]_{\text{rev.}}$
 $S(\text{stato } A) = \left[\sum \frac{Q_i}{T_i} \right]_{\text{rev}} + C$ $\nwarrow$ costante (III Pr.)

Teoria delle Probabilità:

$$S(A) = k \lg W(A)$$

Teoria dell'informazione: [Shannon 1948] $I = -\lg_2 P$

~: Una sorgente casuale di informazione non può essere rappresentata da un numero di bit inferiore alla sua Entropia

—

Probabilità:

Evento casuale ~ evento che può presentarsi con varie modalità

Esempio: Risultati del lancio di un dado a 6 facce ideale.

modalità: $\{1, 2, 3, 4, 5, 6\}$ $N=6$

$$P[\text{di 1 evento}] = \frac{\text{n° di eventi favorevoli}}{\text{N di eventi possibili}}$$

$$P[3] = \frac{1}{6} \approx 17\%$$

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

$$S = k \lg W + \text{costante}$$

Cosa è W ?

W = molteplicità di una configurazione

= Numero di microstati compatibili con il macrostato

Esempio: Ho 4 monete [T, C], $N=4$ "oggetti"

Ho una scacchiera con $2 \times 2 = 4$ caselle
 μ stati → Lancio le monete e le metto una per casella

Macro stati → Conto il n° di T

TT TT TO OT TT
 TT OT TT TT TO

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

M 4T

3T

2T

$$N_{\mu} = \frac{W}{W(4T)} = 1$$

$$\frac{4}{W(3T)}$$

$$\frac{6}{W(2T)} \dots \frac{4}{W(1T)}; 1$$

$$\text{Numero totale di } \mu \text{ stati} = 16 = N_{\mu}^{\text{TOT}}$$

$$\text{Probabilità Evento} = \frac{N_{\mu}[E]}{N_{\mu}^{\text{TOT}}}$$

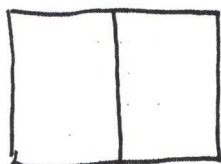
$$\text{Esempio } P[2T] = \frac{6}{16} = 0,375 = 37,5\%$$

$$\text{Nota: } N_{\mu} = W = \binom{N}{n_T} = \frac{N!}{n_T! (N - n_T)!}$$

Il caso delle 4 monete [pagina precedente],
è identico al caso:

- Ho N molecole (le N monete)

- Le metto in uno spazio diviso idealmente
in 2 volumi uguali



$$\text{Volume (S)} = \text{Volume (D)}$$

- Se "lancio" le molecole a caso, quale
è la probabilità di trovare N_S a
sinistra?

				S/K		P(W)
		u_S	u_D	$N_{\mu} = W(u_S)$	$\lg W(u_S)$	$P(u_S)$
$N=4$	Macrostate	0	4	1	0	0,0625
	"	1	3	4	0,60	0,25
	"	2	2	6	0,78	0,375
	"	3	1	4	0,60	0,25
	"	4	0	1	0	0,0625
				<u>16 = N_{tot}^{μ}</u>		<u>1,000</u>

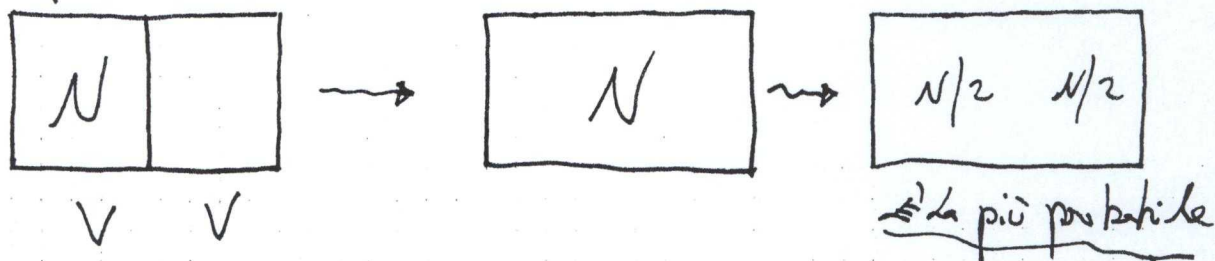
$$P(u_S) = \frac{N_{\mu}(u_S)}{N_{\text{tot}}^{\mu}}$$

16 = N_{tot}^{μ}
n° totale p-stati

Summa delle
 $P(W)$

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

Esempio: Espansione libera di Molecole da $V \rightarrow 2V$



N molecole; $V_{iniziale} = V$; $V_{finale} = 2V$ vedi grafico

$$\therefore \Delta S = [\text{vedi sotto}] = N K \ln 2$$

Calcolando W_i ; W_f ↖

$$W_i = 1 \text{ (Vedi caso precedente)} \rightarrow \ln W_i = 0$$

$$W_f = \frac{N!}{(\frac{N}{2})! (\frac{N}{2})!} \rightarrow \ln W_f = N \ln 2$$

$$\text{quindi } \Delta S = S(\text{finale}) - S(\text{iniziale})$$

$$= N K \ln 2 - 0$$

$$\therefore = N K \ln 2$$

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

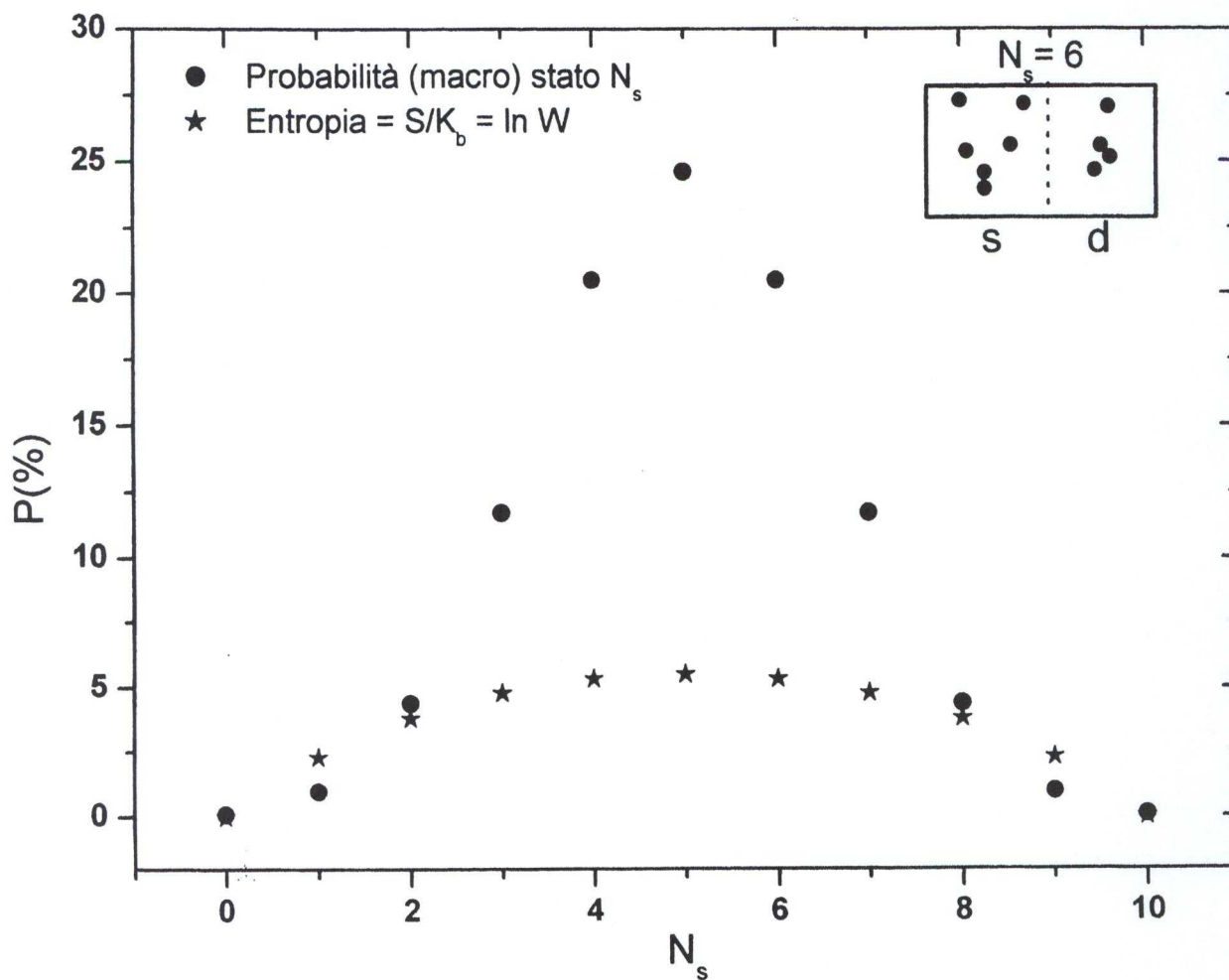
$$\Delta S = \int_i^f \frac{\delta Q}{T} = \int \frac{\delta L}{T} = \int \frac{p dV}{T} = \int \frac{n R dV}{V} = N K \ln \frac{V_{finale}}{V_{iniziale}} = N K \ln 2$$

$$\ln W_f = \ln N! - 2 \ln \left(\frac{N}{2}\right)!$$

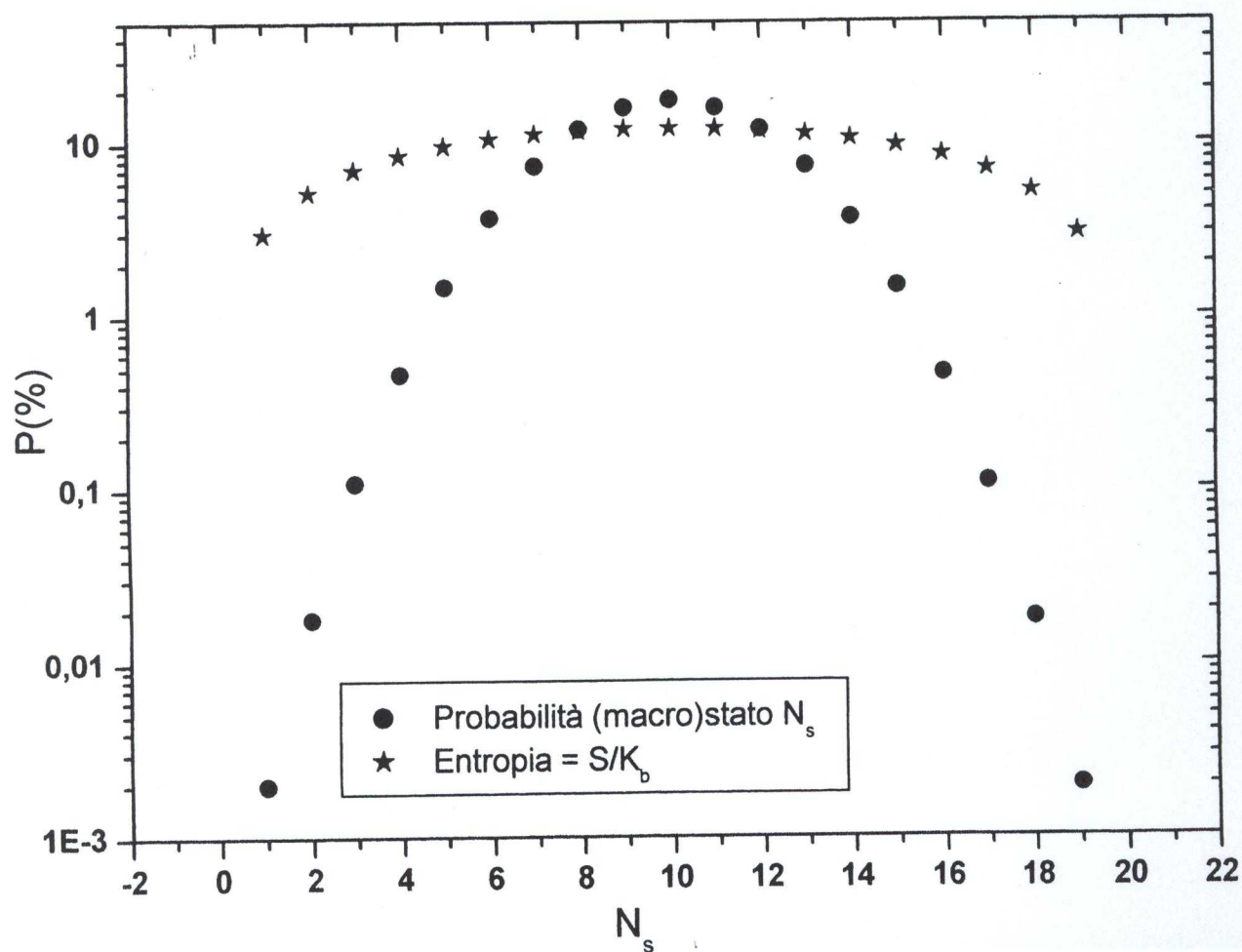
Se N è grande $\Rightarrow \ln N! \approx N \ln N - N$ da cui viene

$$\ln W_f \approx N \ln 2$$

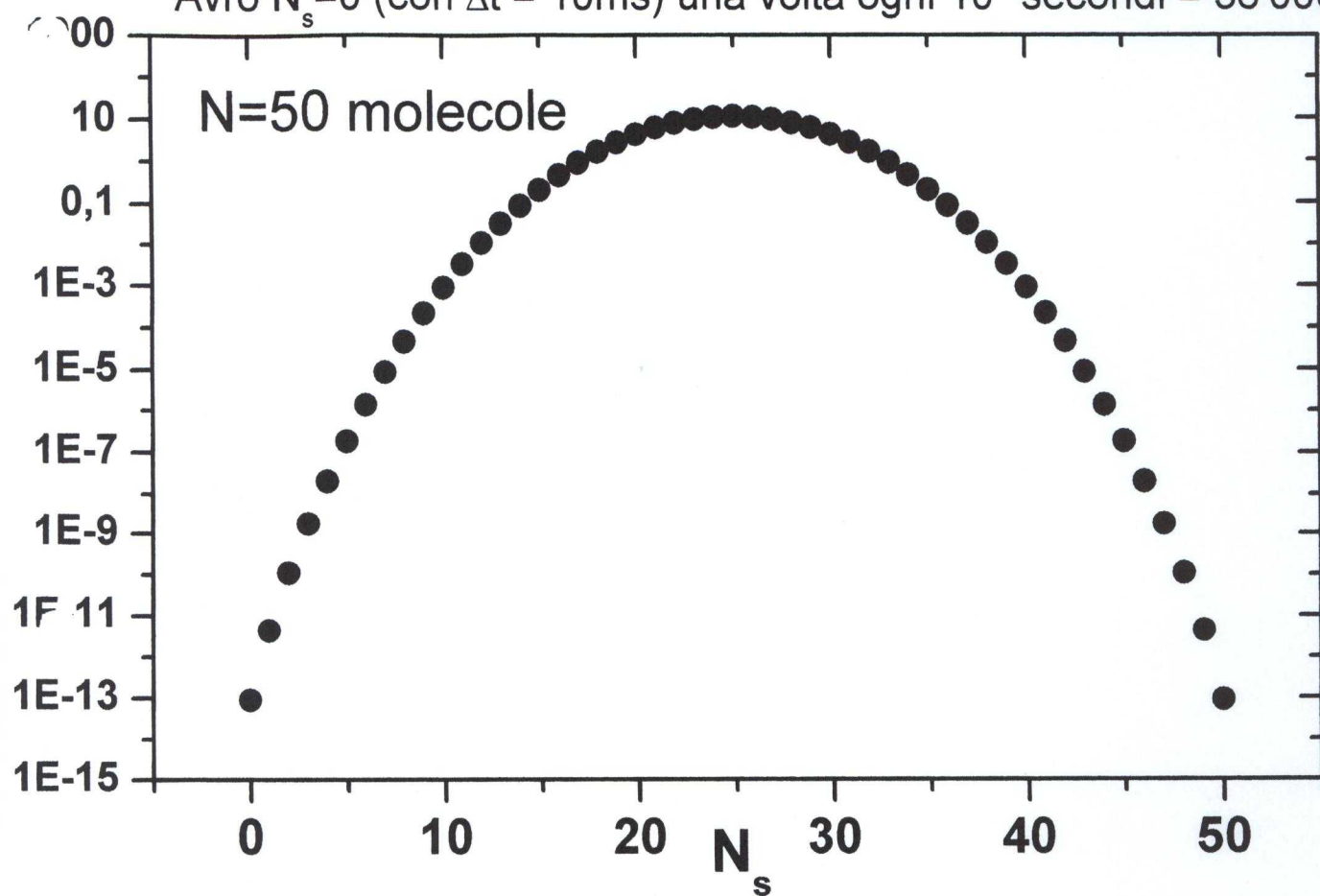
N = 10 molecole uguali



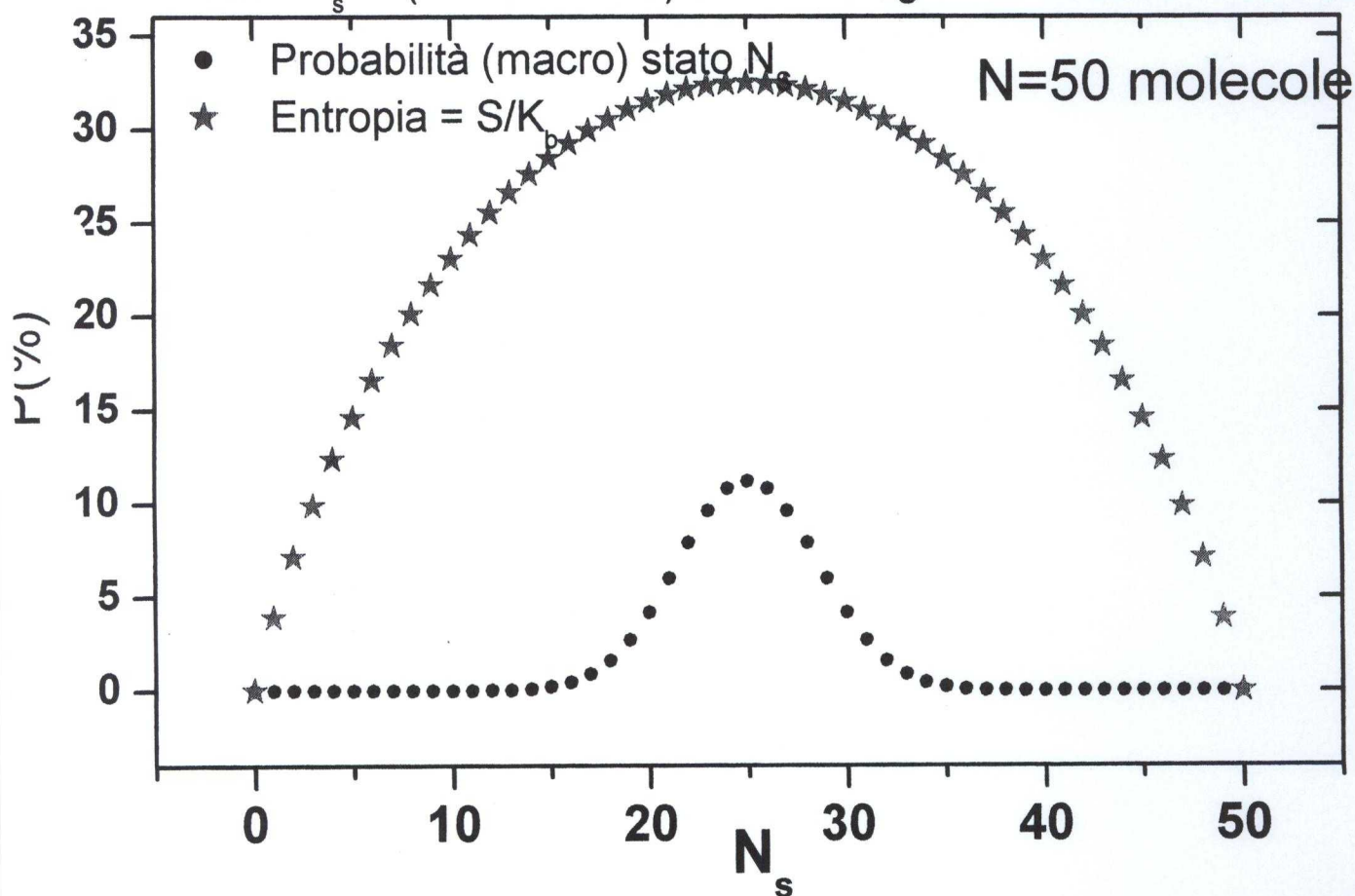
N=20 molecole uguali



Avrò $N_s=0$ (con $\Delta t = 10\text{ms}$) una volta ogni 10^{12} secondi = 36'000 anni



Avrò $N_s=0$ (con $\Delta t = 1\text{ms}$) una volta ogni 10^{12} secondi = 36'000 anni



Entropia & Informazione

A: Sistema Fisico // Evento

cambia solo
l'origine
↓

∴ Termodinamica: $S(A) = \left[\sum \frac{Q_i}{T_i} \right]_{\text{rev}} + S(0)$
O → A

"0" ed "A" sono
stati di Equilibrio =
I parametri macroscopici che
descrivono il sistema non
dipendono dal tempo → sono costanti.

Nota: $S(0K) = 0$
è il III Principio

∴ Statistica: $S(A) = K \ln W(A) + C$

$W(A)$ = numero dei microstati

$P(A) = \text{Probabilità di } A = \frac{W(A)}{N_{\text{TOT}}} \Rightarrow \ln P(A) = \ln \frac{W(A)}{N_{\text{TOT}}}$

$[P \rightarrow \text{grado di fiducia} \propto \frac{1}{\text{grado di incertezza}}]$
 $= \ln W(A) + \text{costante}$

∴ Informazione: $\frac{S(A)}{K} = -I$

[Shannon 1948]

1) P grande $\Rightarrow$ I è piccola

la magg. di voi è italiana
Venerdì faccio lezione
Voi avete un cellulare

2) P piccola $\Rightarrow$ I è grande

Non farò più lezione il V.
Nessuno di voi è italiano
Lei ha ric. una tel. da
sua sorella

$I_A \propto \frac{1}{P_A}$

$I_A = \lg_2 \frac{1}{P_A} = \lg_2 1 - \lg_2 P_A$

cambia
solo l'unità
di misura.

$= - \lg_2 P_A = - \lg W(A) = - \frac{S(A)}{K} + C$

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

Unità dell'informazione

la più semplice è quella legata a 2 stati possibili
 0; 1 // SI - NO // luvio; non luvio

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

$$N_{\text{STATI}} = 2 \quad p(\text{1 stato}) = p\left(\begin{smallmatrix} 0 \\ 1 \end{smallmatrix}\right) = p\left(\begin{smallmatrix} \text{SI} \\ \text{NO} \end{smallmatrix}\right) \\ = \frac{1}{2}$$

$$\Rightarrow I(0) = -\lg_2 p = -\lg_2 \frac{1}{2} = \underbrace{\lg_2 2}_{1 \text{ bit}} = 1 \text{ bit}$$

1 bit è la minima quantità di informazione
 in grado di indicare una di 2 possibilità
 (Anche chiamata "autoinformazione")

Un messaggio dà tante più informazioni quanto
 meno è "probabile" il messaggio

1 bit; moneta (T, C); 0,1 $p = \frac{1}{2}$: esistenza? SI - NO

Dado [1, 2...6] $\rightarrow p = \frac{1}{6}$: 6: NO 1 < 2 Ma 3 Ma ...

1 Lettera alfabeto [a...z] $p = \frac{1}{26}$ 1: NO / 2...7 giorno /
 8-11 ora / 12-17 cosa ...

1 parola di 5 lettere "qualunque"
 (Disposizioni con ripetizione)

$$D'(N, k) = D'(26, 5) = 26^5 \rightarrow 23,5 \\ = 1'188'000$$

$$(\text{senza ripetizione}) \frac{N!}{(N-k)!} = \frac{26!}{21!} = 8'000'000 \rightarrow 22,9$$

$$\frac{I}{-\lg p} \\ 1$$

$$2,58$$

$$4,7$$

Compressione dei dati:

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

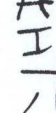
per chi? $\left\{ \begin{array}{l} \text{straniero} \\ \text{madre lingua} \end{array} \right.$

- Voce al telefono

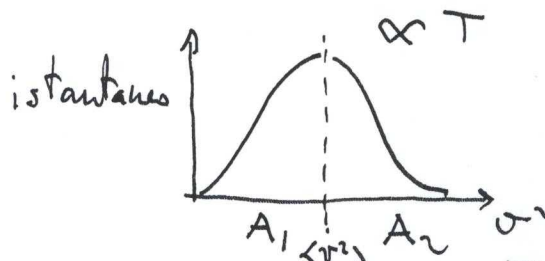
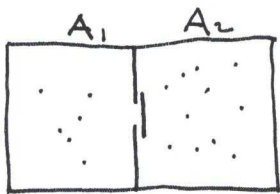
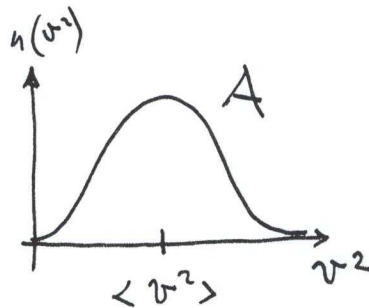
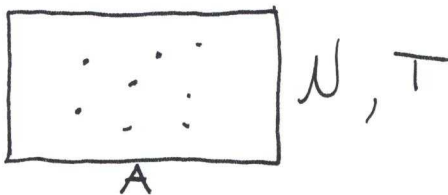
Crittografia: codifica con messaggi "improbabili"
 $\rightarrow$ completamente casuali

- foto false, individuando dalle sequenze di bit

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

LA RAGAZZETTA // la donzella //  // $\pm$  
 19 segni 14 16

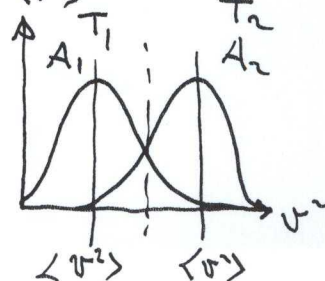
Dinamica di Maxwell



$$v^2 > \langle v^2 \rangle$$

$$v^2 < \langle v^2 \rangle$$

all'equilibrio



$$T_1 \neq T_2$$

$$\Rightarrow \langle (T_0)_{14} \rangle$$

Violazione