

## Termodinamica – alcune note

### 1. Introduzione

La **Meccanica** utilizza come variabili: L, t, M... (fondamentali)  
 v, a, p,... (derivate)  
 + le varie forme con cui scrivo l'energia:  $\frac{1}{2}mv^2$ , mgh,  $\frac{1}{2}I\omega^2$ ,  $\frac{1}{2}kx^2$ ...

...e i principi di Newton. Per avere le previsioni di un comportamento non devo fare 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 risolvere le 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 di 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 del 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 (già definita), l'energia interna, la temperatura, la pressione..., tutte grandezze definite come "medie" fatte su sistemi macroscopici composti da moltissimi sistemi microscopici.

### 2. Definizioni di alcune grandezze utilizzate in Termodinamica

**Definizione** L'energia E (definita per la prima volta con il significato moderno nel 1810)

E: Capacità di compiere lavoro (meccanico)

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

E:	$E_{cinetica} = \frac{1}{2}mv^2$	$E_{elastica}^P = \frac{1}{2}kx^2$	$E_{gravitazionale}^P = \frac{1}{2}mgh$ (vicino alla Terra)
G relativa:	velocità <b>v</b>	allungamento molla <b>x</b>	posizione nel campo gravitazionale <b>h</b>

E:	$E_{elettrica}^P = \frac{1}{2}CV^2$	$E_{magnetica}^P = \frac{1}{2}LI^2$	$E_{massa} = m_0c^2$
G relativa:	tensione <b>V</b> (carica)	corrente <b>I</b> (campo magnetico)	massa a riposo <b>m<sub>0</sub></b>

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

**Definizione** 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.

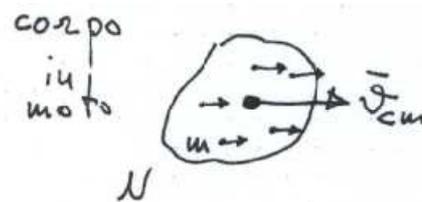
**Notazione** con la notazione  $\langle g \rangle$  si intende il valore medio della grandezza "g".

Valor medio di n valori: 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  $v_i$

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

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



◆ **Moto "disordinato"**

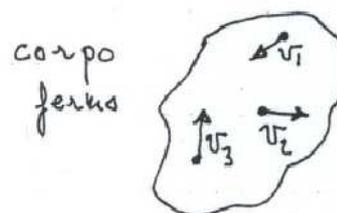
$$\langle \bar{v}_i \rangle = 0$$

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

$$\text{Per un gas monoatomico: } \langle v_i^2 \rangle = \frac{3KT}{m}; E_c = \frac{1}{2} m v^2 = \frac{3}{2} k_B T$$

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

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



◆ **Conversioni di Energia**

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

$$E(\text{Termica})|_{T_1} \rightarrow E(\text{meccanica}) + E'(\text{Termica}) \quad E' \neq 0, \text{ sempre}^1$$

**Definizione** U: Energia Interna (di un sistema).

U: E' l'energia che dipende solo dallo stato termodinamico  $f(p, V, T) = 0$ ; non dipende dalla posizione del corpo, non dipende dalla velocità media.

- Da cosa dipende U?

- 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..)

$$\text{Caso semplice: gas perfetto, (1 mole)} \quad U = c_v T \quad \text{per n moli}^2 \quad U = n \cdot c_v T$$

$$\text{Per un gas perfetto monoatomico: } GAS(\text{monoatomico}) = c_v \frac{3}{2} R$$

$$\text{Per N particelle (monoatomiche)} \quad U_N = N \frac{3}{2} k_B T$$

<sup>1</sup> Non posso convertire completamente in energia termica dell'energia meccanica: è il II principio della termodinamica.

<sup>2</sup>  $n = \frac{N}{N_A}$      $k_B = \frac{R}{N_A}$      $n = N \frac{k_B}{R}$

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

**Definizione** Q: il calore

- È l'energia trasferita fra due sistemi a causa della  $\Delta T$  esistente fra di essi.
- NON è una proprietà intrinseca di un sistema

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

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

**Definizione** L: il Lavoro

- È l'energia trasferita ad un corpo da una forza esterna ( $\vec{F}_e$ ) 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 del 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:  $\Delta E_{cinetica} = -\Delta E_{potenziale}$

E se esiste l'attrito?  $\Rightarrow \Delta E_m < 0$  ;  $E_f^m < E_i^m$  : l'Energia meccanica finale è minore di quella iniziale.

$\Rightarrow$  manca "qualcosa": una parte dell'Energia meccanica si è persa, ha causato un aumento di temperatura  $\Delta T$  tramite uno scambio di calore.

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

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

- Conversione di  $E_{meccanica}$  (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 [ $\Delta E_c = 0$ ] (è il Principio di conservazione dell'Energia)**

Per qualunque trasformazione :

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

$$Q = L + \Delta U$$

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

$$Q = Q_a = \text{Calore assorbito}; L = L_f = \text{Lavoro fatto}$$

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] "gratis"**

↑  
Energia

### 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...

### 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.

<b>Funzioni di Stato</b> (alcune)	Viscosità $\eta$
Posizione $x$	Magnetizzazione $\bar{M}$
Tempo $t$	Polarizzazione $\bar{P}$
velocità $v$	Energia (totale) $E$
Massa $m$	Entropia $H$
Temperatura $T$	Energia libera $H_e$ $F$
Volume $V$	Energia libera Gibbs $G$
Densità $P$	<b>Funzioni NON di stato</b> (alcune)
Energia interna $U$	$L$ (in campo non conservativo)
Pressione $P$	$Q$ (calore scambiato)
Entropia $S$	$I$ (cammino percorso)
Energie potenziali $E_p$	

Nota: tutte le variabili di stato in un ciclo hanno variazione nulla  $\Rightarrow \Delta G_{ciclo} = G_{finale} - G_{iniziale} = 0$ , quindi

$$G_{iniziale} = G_{finale}$$

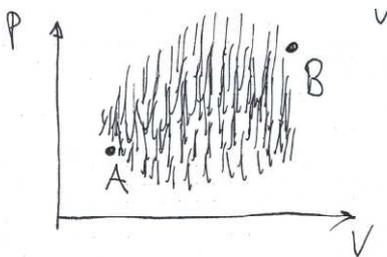
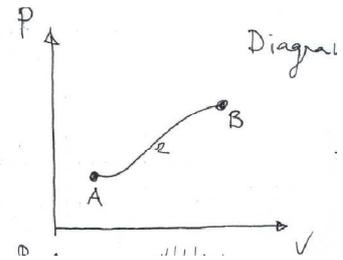
## Il principio della Termodinamica

Processi irreversibili:

- Processi "spontanei" - 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

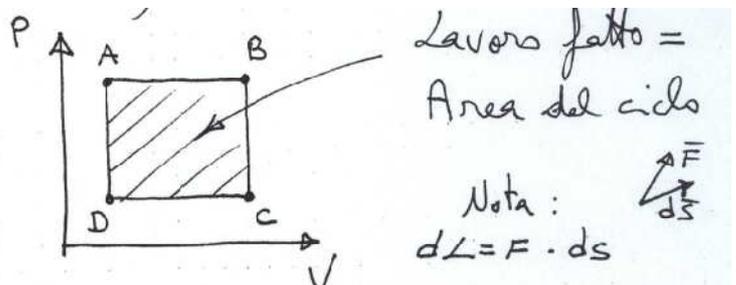
### Cicli termici

Si ha un ciclo quando da uno stato si ritorna allo stesso stato, passando attraverso una serie di configurazioni diverse.

$$\diamond \Delta (\text{Variabile di stato}) = 0$$

Esempio: ciclo in grafico P,V

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

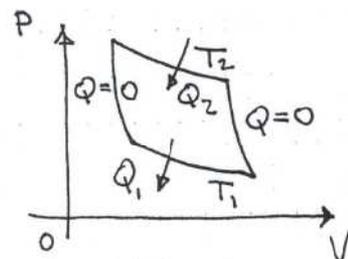


**Carnot studia il caso di una macchina reversibile ideale, quindi senza perdite.**

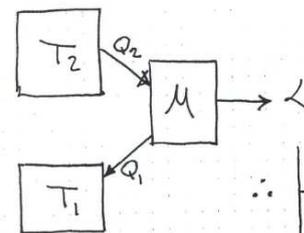
Ciclo ideale di Carnot [qualunque ciclo =  $\sum_i C_{Carnot}^i$ ]

E' formato da 2 sorgenti  $T_1$  e  $T_2$ , e le trasformazioni sono due Adiabatiche ( $Q=0$ )  $\Rightarrow L = \int_{V_1}^{V_2} p dV$  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  $Q = Q_2 - Q_1 = L$

Calcoliamo il rendimento del ciclo di Carnot:

$$\eta = \text{rendimento} \stackrel{\text{def}}{=} \frac{\text{Lavoro ottenuto}}{\text{(energia) assorbita (calore)}} = \frac{L}{Q_2} = \frac{Q_2 - Q_1}{Q_2} = 1 - \frac{Q_1}{Q_2} = 1 - \frac{T_1}{T_2} \quad !! \text{ dipende solo}$$

dalle temperature, non da Q, né da L.

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

$T_2 = 100^\circ\text{C} = 373 \text{ K}$ ,  $T_1 = 0^\circ\text{C} = 273 \text{ K}$       $\eta = 1 - 273/373 = 1 - 0,73 = 0,27 = 27\%$

Sistemi reali (sistema irreversibile)

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

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

- Nota: per il principio di conservazione dell'Energia:  $\eta_c \leq 1 \Rightarrow 1 - \frac{T_1}{T_2} \leq 1 \Rightarrow -\frac{T_1}{T_2} \leq 0$

Essendo  $T_1 < T_2$ ,  $T_1$  deve essere  $\geq 0$ , quindi il minimo di  $T_1$  è "0", è lo zero assoluto.

**Il principio della Termodinamica (enunciato di Carnot)**

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

$$\Rightarrow \eta_c = 1 - \frac{T_1}{T_2} = 0 \Rightarrow L \text{ (ottenuto)} = 0$$

E' l'impossibilità del moto perpetuo del II tipo

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

Altri esempi:

- ❖ Macchina a vapore (bassa pressione)

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

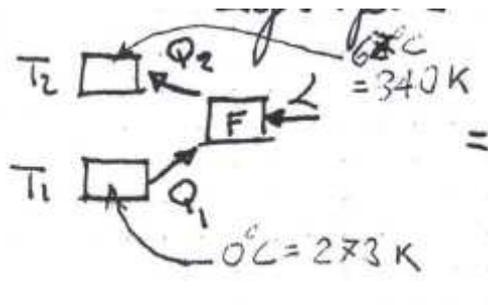
$T_1 = 27^\circ\text{C} = 300 \text{ K}$       $\eta < \eta_c = 1 - \frac{T_1}{T_2} = 1 - \frac{300}{400} = 1 - \frac{3}{4} = 1 - 0,75 = 0,25 = 25\%$

- ❖ Frigorifero (definizione diversa)

$$\eta = \frac{Q_{\text{estratto}}}{L_{\text{fornito}}} = \frac{Q_1}{+Q_2 - Q_1}$$

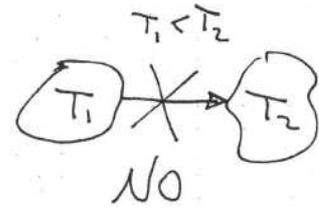
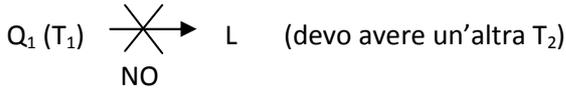
$$= \frac{T_1}{T_2 - T_1} = \frac{273}{340 - 273} = 4$$

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



**Il principio (RIASSUNTO)**

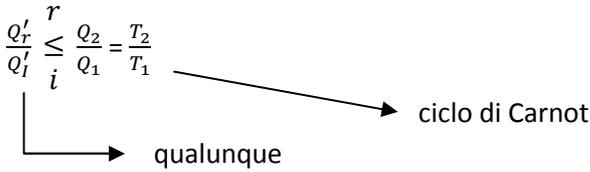
- [Kelvin] Non è possibile estrarre lavoro L da una sorgente ad una sola T (come unico risultato).



- [Clausius] Non è possibile avere un passaggio "spontaneo" di calore da T1 a T2 se T1 < T2. Cioè spontaneamente il corpo più caldo si raffredda e il corpo più freddo si riscalda.

Se voglio raffreddare il corpo più freddo posso farlo, ma devo fornire Energia al sistema.

- [Carnot] (teorema da ↑)  $\eta_i < \eta_r$



- Sistemi isolati [Q=0]

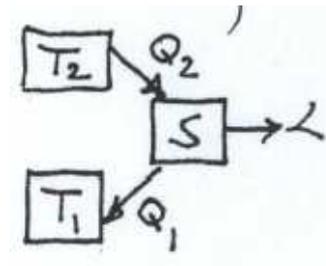
$$S(\text{finale}) \geq S(\text{iniziale})$$

L'entropia può solo   
 → aumentare (trasformazioni irreversibili);   
 → rimanere costante (trasformazioni reversibili)

**Cicli // Entropia**

$$\eta_i \leq \eta_c \quad \eta \left( \begin{matrix} \text{irreversibile} \\ \text{reversibile} \end{matrix} \right) \leq \eta_c \text{ (Carnot reversibile)}$$

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



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

$$\frac{Q_2'}{T_2} + \frac{-Q_1'}{T_1} \leq 0 \quad \Sigma \frac{Q_i}{T_i} \leq 0 \quad \begin{cases} \text{ciclo reversibile} = 0 \\ \text{ciclo irreversibile} < 0 \end{cases}$$

$$\Delta S = \frac{Q}{T} \quad \text{dove: } Q \text{ (calore scambiato da } T \text{); } T \text{ (sorgente)}$$

Meglio:  $dS = \frac{\delta Q}{T}$  (reversibile)

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

se la trasformazione è reversibile  $\Rightarrow S = \frac{Q}{T}$ ; se no  $S > \frac{Q}{T}$

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

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

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

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

**Entropia**

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

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

- Teoria della probabilità:

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

- Teoria dell'Informazione: [Shannon 1948]  $I \stackrel{\text{def}}{=} -\log_2 P$ 
  - o Una sorgente casuale di informazione non può essere rappresentata da un numero di bit inferiore alla sua Entropia

**Teoria delle Probabilità:**   
 → Kolmogorow, assiomatica (1938)   
 → De Finetti, soggettivista (~1950) = grado di fiducia

**Definizione** **Evento casuale**  $\stackrel{\text{def}}{=}$  evento che può presentarsi con varie modalità

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

Le N modalità dell'evento  $\equiv$  Tutti i risultati possibili: {1, 2, 3, 4, 5, 6}  $\Rightarrow N=6$

$$P(\text{di un evento}) = \frac{n \text{ di eventi favorevoli}}{N \text{ di eventi possibili}} \quad \left| \begin{array}{l} \text{Laplace: per eventi} \\ \text{"equiprobabili"} \end{array} \right.$$

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

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

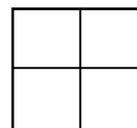
$$S = k_B \cdot \ln W + \text{costante}$$

◆ **Cos'è W? W(A)**

W(A) = molteplicità di una configurazione A = Numero di microstati compatibili con il macrostato A

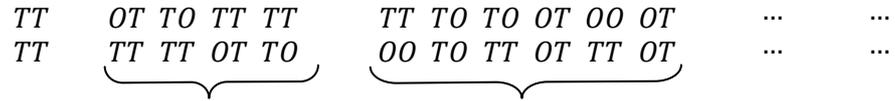
◆ **Esempio** : ho 4 monete [T, C], N = 4 "oggetti" identici : [T,C] ; [T,C]; [T,C]; [T,C]

Ho una scacchiera con 2x2=4 caselle:



Microstati=  $\mu$  stati  $\rightarrow$  lancio le monete una volta e le metto una per casella: conto tutte le possibili disposizioni.

Macro stati  $\rightarrow$  Conto il numero di T (Quante teste?) nelle 4 caselle. Posso avere da 0 a 4 Teste nella scacchiera:



Macrostatì :                    **4T**                    **3T**                    **2T**                    **1T**                    **0T**

I Macrostatì sono 5: {4T, 3T, 2T, 1T, 0T}

$N_\mu$  (numero di  $\mu$  statì):            **1**                    **4**                    **6**                    **4**                    **1**

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

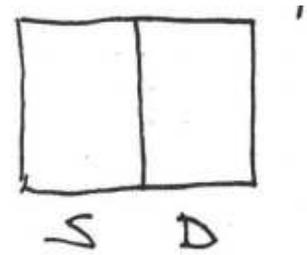
Il Numero totale di  $\mu$  statì è =  $1+4+6+4+1= 16 = N_\mu^{TOT} = \sum N_\mu$

Probabilità dell'evento E  $\stackrel{\text{def}}{=} \frac{N_\mu[E]}{N_\mu^{TOT}}$  <sup>3</sup>

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 uno numero di molecole  $N_s$  a sinistra? Supponiamo di avere N= 4 molecole:



$N_s$	$N_D$	$N_\mu = W(N_s)$	$S/k_B$	$P(W)$
Macrostatò 0	4	1	0	6,25%
" 1	3	4	1,386	25%
" <b>2</b>	<b>2</b>	<b>6</b>	<b>1,792</b>	<b>37,5%</b> ←
" 3	1	4	1,386	25%
" 4	0	1	0	6,25%
$N_\mu^{TOT} = 16$			Entropia/ $k_B$	1,000
N° totale $\mu$ -statì			Somma delle P	

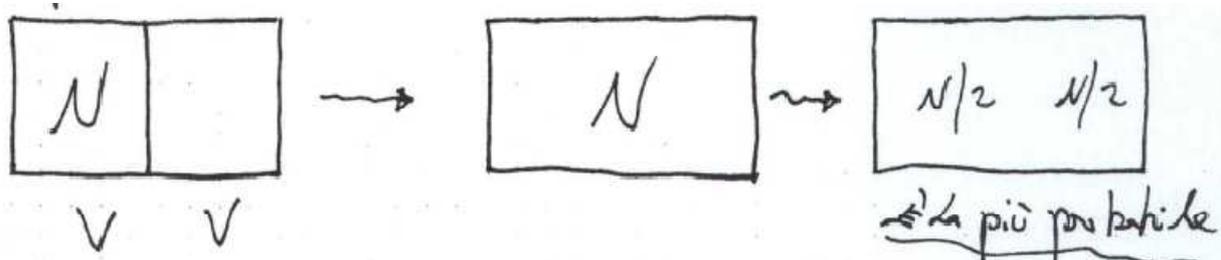
Si vede che il massimo della probabilità (il 37,5%) ce l'ho nel caso in cui abbia 2 molecole a sinistra e 2 a destra. Questo massimo è anche il massimo dell'entropia.

<sup>3</sup> Nota:  $N_\mu = W = \binom{N}{n_s^0} = \frac{N!}{n_s^0!(N-n_s^0)!}$

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

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

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



◆ **Calcolo termodinamico (vedi anche grafici alla fine)**

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

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

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

◆ **Calcolo statistico**

Calcoliamo  $W_i$ ;  $W_f$

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

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

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

**Entropia & 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:  $S(A) \stackrel{\text{def}}{=}} k_B \ln W(A) + c$

come sopra, cambia l'origine

$W(A)$ : numero di microstati

<sup>4</sup> Se N è grande  $\rightarrow \ln N! \approx N \ln N - N$

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

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

$$\diamond \quad \text{Informazione [Shannon, 1948]} : \frac{S(A)}{k_B} = -I_A \propto \ln P(A) \quad I_A \propto \frac{1}{\ln P(A)} \propto \frac{1}{P(A)}$$

- 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:

- a. la maggioranza di voi è di nazionalità italiana,
- b. venerdì prossimo farò lezione, (faccio sempre lezione di venerdì)
- c. voi possedete almeno un cellulare,

**2. P piccola → I è grande:**

Come sopra, ora però le affermazioni sono molto improbabili, il contenuto di informazione è molto maggiore:

- a. non farò più lezione il venerdì,
- b. nessuno di voi è di nazionalità italiana,
- c. lei ha ricevuto una telefonata da sua sorella.

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

$$I_A = \lg_2 \frac{1}{P_A} = \lg 1 - \lg P_A = 0 - \lg P_A = -\lg W(A) = -\frac{S(A)}{k_B} + c$$

↓  
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)  $[A] = \lg_2 \frac{1}{P_A}$

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)

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

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

$$I(0) = I(1) = \lg_2 \frac{1}{P(0)} = \log_2 1 - \lg_2 P(0) = 0 - \lg_2 \frac{1}{2} = \lg_2 2 = 1 \text{ bit}$$

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

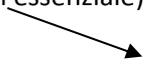
Un messaggio da tante più informazioni quanto meno è "probabile" il messaggio:

$$I = -\lg_2 p$$

(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 $\binom{a...z}{1...26}$	$p = 1/26$ 1:NO/2.....7giorno/8-11 ore/12-17 cosa ...	4,7
1 parola di 5 lettere "qualunque"		
(disposizioni 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  


Per chi?
- 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

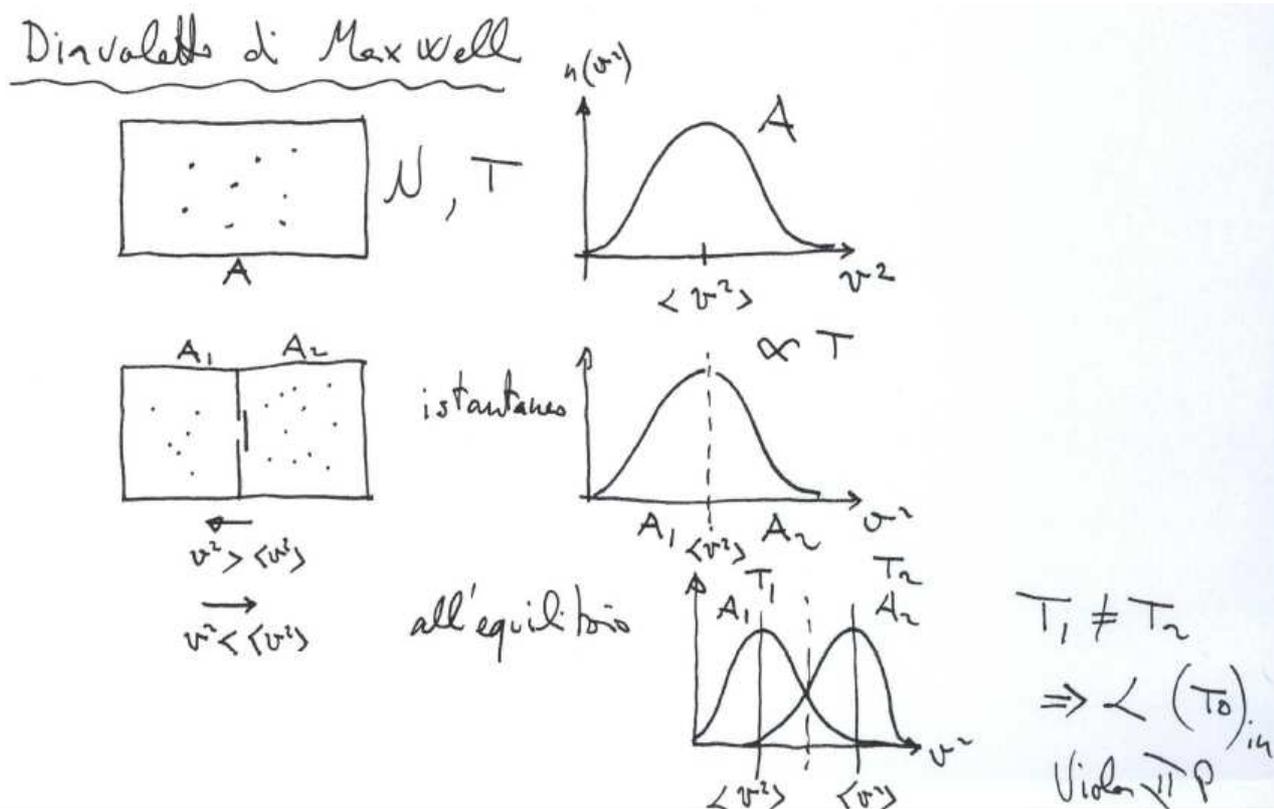
L'informazione utilizzabile, dipende anche da chi la riceve (da chi conosce il codice):

### Informazione - Definizioni varie, di autori vari

- 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  $I = \ln (1/P) = - \ln P = - S/K_B$  , 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: 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 costituisce 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.

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. E questo sarebbe in contrasto 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 riottenerebbe in seguito.

Quindi non può ricavare un'energia maggiore di zero.

Avere o ottenere informazione costa energia, sempre.

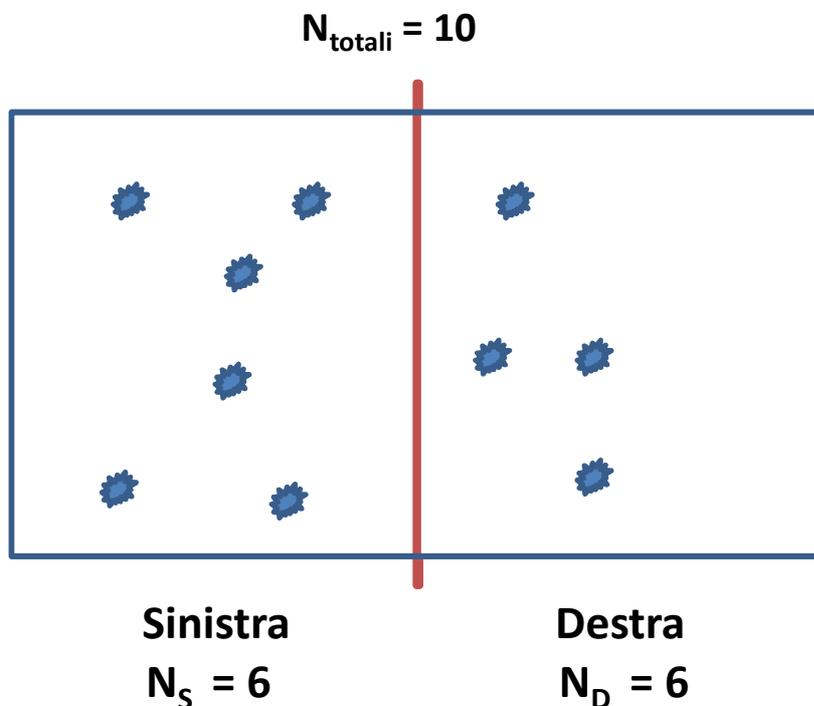
## Grafici Entropia-Probabilità

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.



Si può vedere una simulazione sul sito:

<http://phet.colorado.edu/en/simulation/gas-properties>

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.

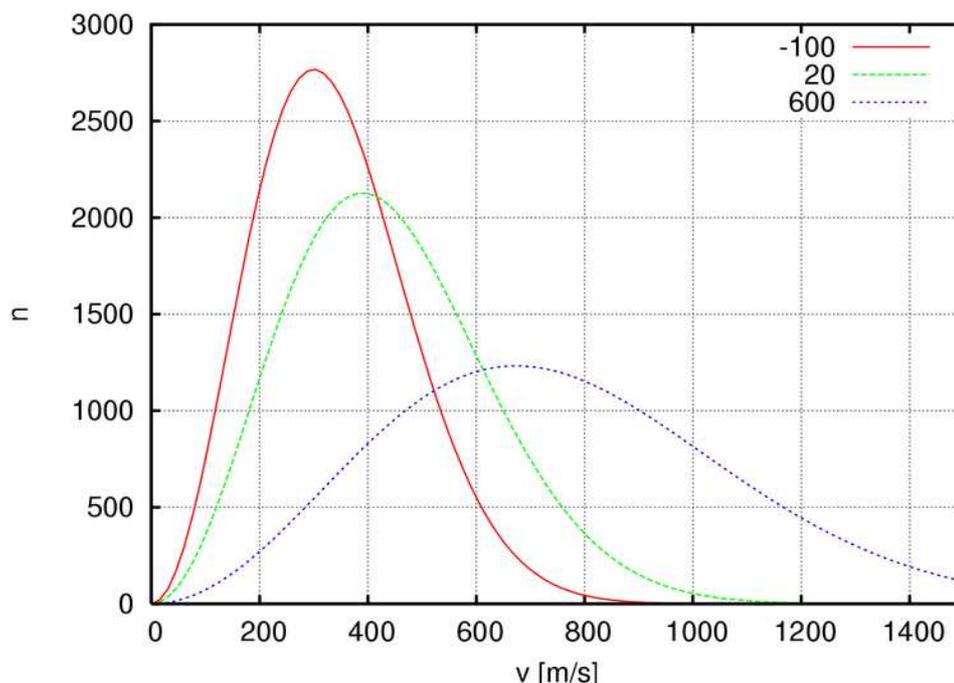
Risposta 2 : La velocità NON sarà uniforme, la distribuzione delle velocità sarà descritta dalla relazione di Maxwell-Boltzmann; la velocità più probabile è una funzione della Temperatura e della massa delle molecole.

In figura sono mostrate tre differenti distribuzioni delle velocità, calcolate per tre diverse temperature [-100 °C, 20 °C e 600 °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.

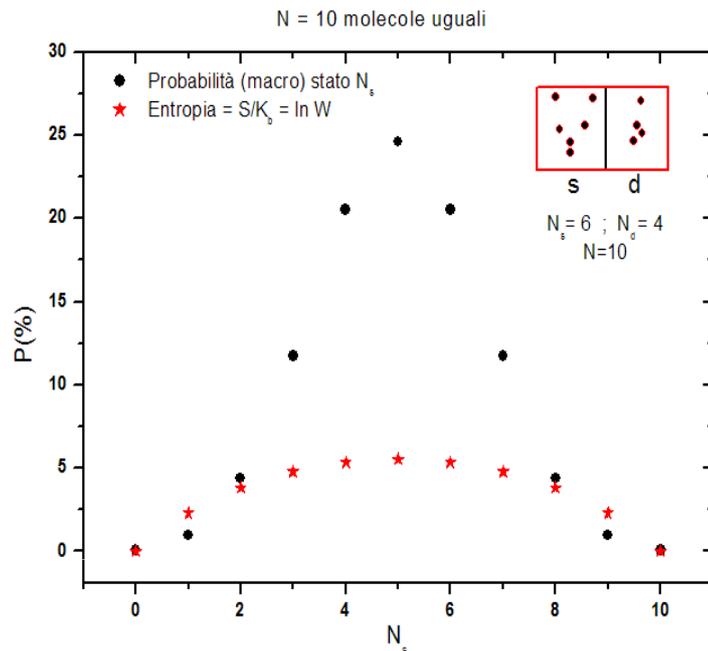


Inserisco **N=10 molecole** identiche in una scatola divisa idealmente in due parti uguali, sinistra e destra.

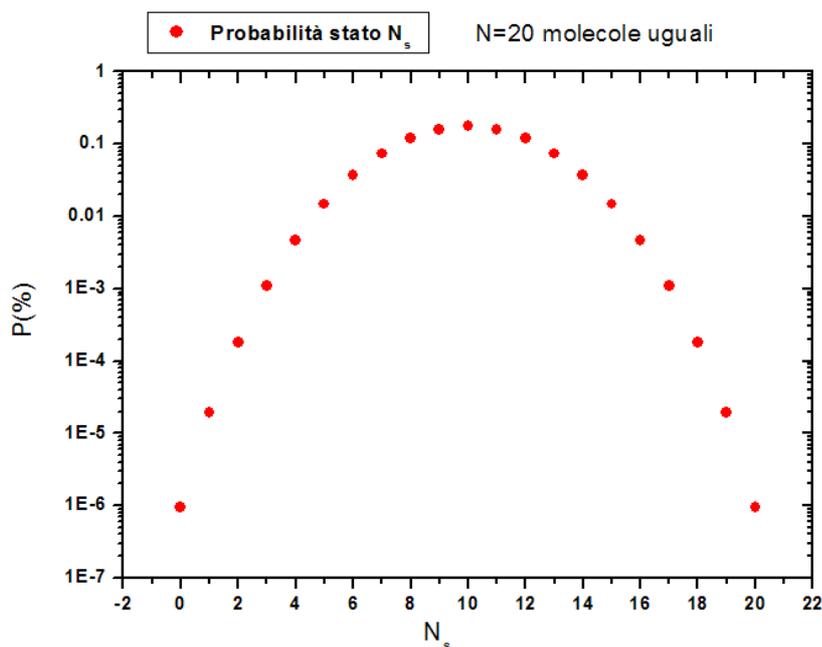
Quale sarà la configurazione più probabile se le lascio libere di muoversi?

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).

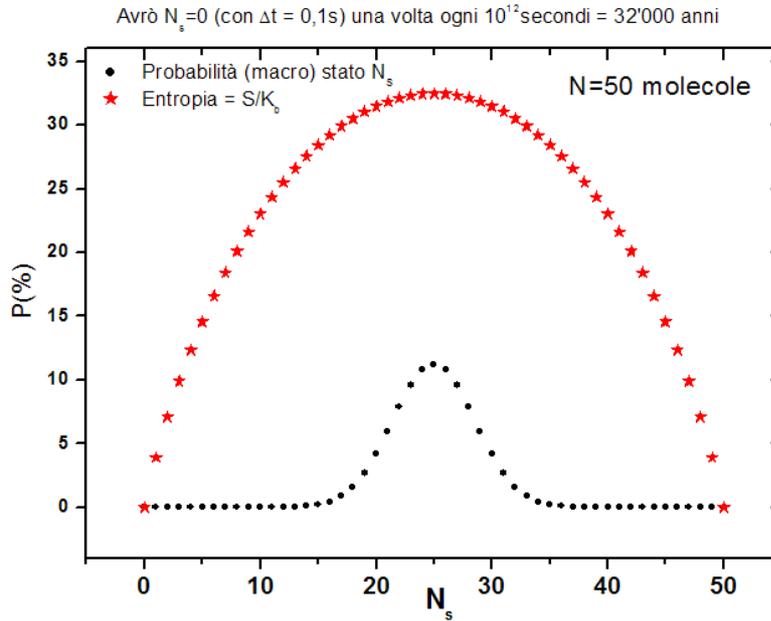
La configurazione più probabile, con  $P=25\%$ , è quella con 5 molecole a sinistra e 5 a destra. Quella più probabile è anche quella con Entropia maggiore (stelle). Il sistema evolve naturalmente verso lo stato di massima Entropia.



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

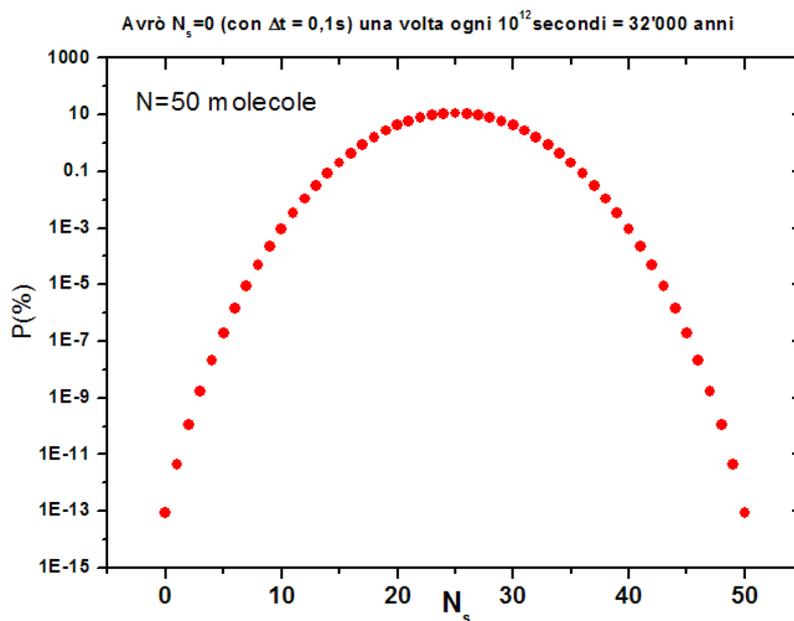


## N=50 molecole, scala verticale lineare

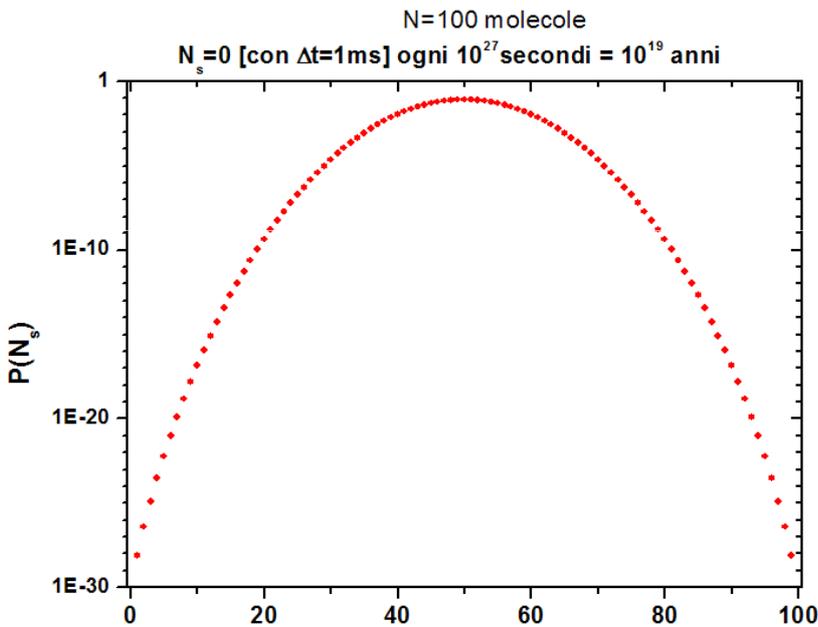
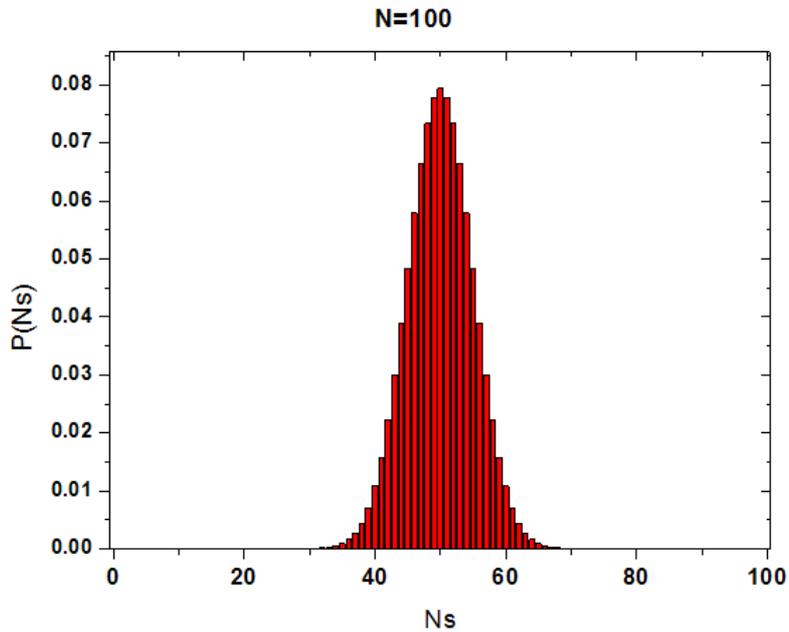


Se suppongo di avere una interazione ogni 0,1 secondo (quindi ogni decimo di secondo avrò una nuova configurazione) la configurazione con  $N_s=0$ , cioè con tutte le molecole a sinistra ce l'avrò una volta ogni 32'000 anni.

## 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.

$10^{19} = 10^{10} \times 10^9$  ... 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  $10^{23}$ .

Considerando  $N=170$  molecole , la distribuzione starà tutta “intorno “ al valore medio,  $\langle N \rangle = 85$ .

E' molto improbabile trovarne 50 a sinistra, praticamente impossibile trovarne zero.

