
La lezione mancata

Diverse concezioni dell'entropia

Gaia Sacquegna

Istituto Superiore Universitario di Formazione Interdisciplinare, Università di Salento

Introduzione

Il concetto di entropia viene introdotto per la prima volta fra il diciottesimo e il diciannovesimo secolo, in riferimento alla termodinamica classica: essa risulta essere una grandezza estensiva, ossia una quantità che (come anche massa, volume ed energia interna) caratterizza un sistema termodinamico nella sua globalità.

Si tratta inoltre di una funzione di stato, cioè di una grandezza che dipende soltanto dalle condizioni di equilibrio in cui si trova il sistema e non da come tali condizioni sono state raggiunte. La variazione di entropia calcolata fra due stati di equilibrio di un determinato sistema termodinamico, dunque, dipende solo dallo stato iniziale e quello finale e non dagli stati intermedi assunti dal sistema.

Tale definizione viene formulata ignorando la configurazione microscopica dei sistemi termodinamici. Boltzmann mette l'entropia in relazione con le proprietà microscopiche del sistema.

Anche nell'ambito della teoria dell'informazione viene definita, per indicare la quantità media di informazione fornita da una serie di affermazioni, una quantità che viene chiamata *entropia di Shannon* perché possiede caratteristiche simili a quelle dell'entropia termodinamica.

La trattazione seguente si concentrerà, in particolare, sulla relazione fra l'entropia termodinamica, l'entropia probabilistica e il concetto di

entropia nella teoria dell'informazione.

Si partirà dalla termodinamica classica, spiegando come la definizione di entropia corrispondente sia di fatto legata a quella probabilistica attraverso considerazioni sulla struttura microscopica di un sistema ed i concetti di macrostato e microstati. Quindi tali definizioni verranno confrontate, mettendo in evidenza le differenze e soprattutto l'analogia di fondo fra le due. Infine, si introdurrà l'entropia di Shannon, spiegando come essa si colloca nella teoria dell'informazione e raffrontandola con gli altri concetti di entropia.

Definizione probabilistica di entropia

Il secondo principio della termodinamica può essere espresso utilizzando due enunciati: quello di Kelvin-Planck, che afferma l'impossibilità di realizzare una trasformazione il cui unico risultato sia la produzione di lavoro a spese del calore prelevato da un'unica sorgente, e quello di Clausius, che si sofferma invece sull'impossibilità di realizzare una trasformazione il cui unico risultato sia il trasferimento di calore da un corpo ad un altro avente temperatura più elevata. Il primo enunciato dichiara quindi che non esiste una macchina termica perfetta (che trasforma cioè integralmente calore in lavoro), mentre il secondo dichiara che non esiste un frigorifero

perfetto (in cui il calore fluisce senza necessità di lavoro esterno dalla sorgente a temperatura minore a quella a temperatura maggiore).

Si tratta di due enunciati di fatto equivalenti; si dimostra infatti che se si può costruire una macchina termica perfetta, si può costruire anche un frigorifero perfetto, e viceversa. La violazione dell'enunciato di Kelvin-Planck quindi implica la violazione di quello di Clausius e viceversa [1].

Applicando il secondo principio ad un sistema che esegue un ciclo reversibile di Carnot [1], si può definire l'entropia come quella funzione di un dato sistema di cui $\delta Q/T$ rappresenta il differenziale esatto. Per definizione, quindi, il differenziale dS dell'entropia è

$$dS = \frac{\delta Q}{T} \quad (1)$$

dove δQ è il calore scambiato dal sistema e T la temperatura, assoluta, a cui esso si trova.

Si parla di *differenziale esatto* perché la variazione di entropia dipende soltanto dagli estremi di integrazione e cioè dagli stati iniziali e finali. È importante sottolineare, però, come l'entropia sia definita solo in caso di equilibrio e quindi soltanto lungo delle trasformazioni reversibili: ciò significa che di fatto l'entropia può essere calcolata in ogni punto intermedio della trasformazione considerata.

L'entropia scambiata da un sistema lungo una trasformazione reversibile fra un suo stato A ed un suo stato B viene calcolata quindi come

$$S_B - S_A = \int_A^B \frac{dQ}{T}. \quad (2)$$

Con l'introduzione della funzione entropia, il secondo principio della termodinamica può essere formulato in altro modo dicendo che in qualsiasi trasformazione termodinamica fra due stati di equilibrio, l'entropia dell'insieme universo, costituito cioè dal sistema e l'ambiente circostante, non può mai diminuire [1].

Tale visione, però, pur fornendo una quantità utile per descrivere cicli di macchine termiche,

trascura la struttura microscopica dei sistemi termodinamici, considerandoli soltanto a livello globale: manca, quindi, il legame con la struttura profonda del sistema termodinamico che permette di capire perché l'entropia sia una funzione di stato definibile in caso di equilibrio.

Si arriva a definire l'entropia con la relazione di Boltzmann

$$S = k_B \ln w \quad (3)$$

in cui S è l'entropia del sistema quando si trova un determinato stato di equilibrio, k_B è la costante di Boltzmann (pari a 1.381×10^{-23} J/K) e w è la molteplicità dello stato considerato.

Per comprendere cosa si intende con molteplicità è necessario distinguere fra microstati e macrostati di un sistema termodinamico. I microstati sono quegli stati in cui le caratteristiche precise di ogni particella sono conosciute, nello specifico posizione e velocità, mentre i macrostati sono gli stati di cui si conoscono solo le proprietà macroscopiche, come energia totale, pressione, temperatura. Ogni macrostato può essere ottenuto da microstati differenti che producono però gli stessi valori delle quantità misurate del sistema. Il numero di microstati che può produrre lo stesso macrostato è la molteplicità di quel macrostato.

Presento ora un sistema modello a scopo illustrativo. Considero un sistema termodinamico costituito da un numero N di particelle confrontabile con il numero di Avogadro. Ipotizzo che in questo sistema ciascuna di tali particelle possa assumere due soli valori di energia, indicati come \uparrow e \downarrow ; in seguito, dirò che può avere *spin* positivo o *spin* negativo.

Chiamo *configurazione* un microstato del sistema, ossia uno stato tale che lo spin di ciascuna particella sia conosciuto: il numero totale delle configurazioni possibili è 2^N . Esse sono equiprobabili, quindi la probabilità che il sistema si trovi in una specifica configurazione è $1/2^N$. Di un macrostato, invece, si conosce solo il numero totale di particelle che hanno spin positivo e quello di particelle che hanno spin negativo. Ciò è comunque sufficiente per definire l'energia del macrostato. Microstati diversi possono avere va-

lori di energia uguali, mentre diversi macrostati si distinguono l'uno dall'altro dalle loro proprietà estensive, in particolare l'energia. Microstati con valori di energia uguali, quindi, corrispondono ad un solo macrostato, e si ha in particolare che la probabilità che il sistema si trovi in un macrostato è proporzionale alla sua molteplicità.

Definisco il livello zero dell'energia come quello dello stato in cui metà delle particelle ha *spin* positivo (il cui valore di energia viene indicato come $+m$) e l'altra metà ha *spin* negativo (energia $-m$). Il numero delle particelle con energia $+m$ è

$$N_{\uparrow} = \frac{1}{2}N + s \quad (4)$$

e il numero delle particelle con energia $-m$ è

$$N_{\downarrow} = \frac{1}{2}N - s \quad (5)$$

(dove s è proprio la differenza fra il numero di particelle con *spin* positivo e $N/2$).

L'energia del sistema è dunque unicamente funzione della quantità statistica $N_{\uparrow} - N_{\downarrow} = 2s$, che viene detta eccesso di *spin*.

Tale sistema è composto da N particelle e tutte le configurazioni possibili sono espresse dal binomio di Newton

$$(\uparrow + \downarrow)^N = \sum_{s=-1/2N}^{1/2N} \frac{N!}{\left(\frac{1}{2}N + s\right)! \left(\frac{1}{2}N - s\right)!} \uparrow^{\frac{1}{2}N+s} \downarrow^{\frac{1}{2}N-s} \quad (6)$$

Definisco la funzione molteplicità al variare del numero totale di particelle N e di s . Essa è

$$w(N, s) \equiv \frac{N!}{\left(\frac{1}{2}N + s\right)! \left(\frac{1}{2}N - s\right)!} = \frac{N!}{(N_{\uparrow})! (N_{\downarrow})!} \quad (7)$$

normalizzata, per quanto detto in precedenza, a

$$\sum_{s=-1/2N}^{1/2N} w(N, s) = 2^N. \quad (8)$$

Tale funzione indica il numero di microstati compatibili con un certo valore di energia.

L'approssimazione di Stirling viene utilizzata per valori di N molti grandi (e la sua accuratezza aumenta all'aumentare del valore di N) e

suggerisce come si comporta il suo fattoriale:

$$N! \simeq \frac{1}{2} \ln 2\pi + \left(N + \frac{1}{2}\right) \ln N - N. \quad (9)$$

Utilizzando tale approssimazione nell'espressione della molteplicità (ciò può essere fatto perchè si è ipotizzato N confrontabile con il numero di Avogadro), essa diventa

$$w(N, s) \simeq w(N, 0) \exp(-2s^2/N) \quad (10)$$

con

$$w(N, 0) = \frac{N!}{\left(\frac{1}{2}N\right)! \left(\frac{1}{2}N\right)!} \simeq \left(\frac{2}{\pi N}\right)^{\frac{1}{2}} 2^N, \quad (11)$$

sempre normalizzata a 2^N .

Consideriamo due sistemi A_1 e A_2 come quelli presentati che hanno diversi numeri di particelle, rispettivamente N_1 e N_2 , e diverse energie U_1 e U_2 . Una volta messi in contatto, i due sistemi ne formano uno unico, chiuso (ossia con energia, numero di particelle e volume costanti), con numero di particelle N ed energia U pari alla somma di quelli di A_1 e A_2 , raggiungendo l'equilibrio termodinamico. Si ipotizza che tutti gli stati accessibili da tale sistema, compatibili cioè con le sue caratteristiche fisiche, abbiano la stessa probabilità di essere occupati. Poiché per la dinamica interna del sistema lo stato in cui si trova il sistema cambia continuamente, dunque, considerato un intervallo di tempo sufficientemente grande si può ipotizzare che il sistema avrà attraversato tutti gli stati accessibili, permanendo in ognuno di essi per la stessa porzione di tempo. Il contatto fra i due sistemi permette lo scambio delle direzioni dello *spin* delle particelle di un sistema rispetto all'altro; ipotizzando che gli stati accessibili abbiano in entrambi i sistemi uguali valori di energia $+m$ e $-m$, si ha che alla fine l'energia totale del sistema unione sarà pari a $U = 2(s_1 + s_2)m$ e rimarrà costante anche se singolarmente s_1 e s_2 cambiano.

Considero la funzione di molteplicità del sistema unificato A come la somma di tutte le possibili configurazioni ottenute scambiando la direzione degli *spin* e mantenendo costante l'energia totale e il numero di particelle N . Posso

quindi scrivere

$$w(N, s) = \sum_{s=-1/2N_1}^{1/2N_1} w_1(N_1, s_1) w_2(N_2, s - s_1). \quad (12)$$

Utilizzando l'approssimazione di Stirling come indicato in precedenza, ottengo che la funzione di molteplicità può essere scritta come

$$w_1(N_1, 0) w_2(N_2, 0) \exp\left(-\frac{2s_1^2}{N_1} - \frac{2(s - s_1)^2}{N_2}\right). \quad (13)$$

Indico con s_1^m il valore di s per cui la funzione $w_1 w_2$ raggiunge un massimo. Si può vedere come la funzione (13) sia molto piccata attorno al massimo [2]. Se N è molto grande, tutte le configurazioni per cui s_1 è diverso da s_1^m saranno in numero trascurabile rispetto agli stati in cui s è uguale a s_1^m . Infatti già in un sistema costituito da 100 particelle si ha che di tutti i microstati possibili $2^{100} = 1.3 \times 10^{30}$ circa 10^{29} corrispondono al macrostato di equilibrio, e più il numero di particelle aumenta più l'approssimazione si fa accurata.

Con tale considerazione, la funzione può quindi essere ben approssimata a

$$w(N, s) \simeq w_1(N_1, s_1^m) w_2(N_2, s - s_1^m). \quad (14)$$

Per trovare il valore di s_1 per cui la funzione raggiunge il suo massimo si trova il punto di massimo del logaritmo della funzione (ciò può essere fatto perchè la funzione logaritmo è monotona crescente). Si ottiene che il massimo si raggiunge per $s_1 = s_1^m$ con

$$\frac{s_1^m}{N_1} = \frac{s - s_1^m}{N_2} = \frac{s_2^m}{N_2} = \frac{s}{N}, \quad (15)$$

ossia nel macrostato in cui il rapporto fra eccesso di spin e numero di particelle è uguale nei due sistemi.

Sostituendo nella funzione di molteplicità del sistema totale si ottiene che il massimo è dato da

$$\begin{aligned} (w_1, w_2)_{\max} &= w_1(N_1, s_1^m) w_2(N_2, s - s_1^m) \\ &= w_1(N_1, 0) w_2(N_2, 0) \exp\left(-\frac{2s^2}{N}\right). \end{aligned} \quad (16)$$

Le oscillazioni intorno allo stato di equilibrio

possono essere descritte come

$$\begin{aligned} (dw)_{\max} &= \left(\frac{\partial w_1}{\partial U_1}\right)_{N_1} w_2 dU_1 \\ &+ \left(\frac{\partial w_2}{\partial U_2}\right)_{N_2} w_1 dU_2. \end{aligned} \quad (17)$$

Considerando che, trattandosi del massimo di una funzione, la sua derivata è nulla, e imponendo che l'energia totale del sistema sia costante, si ottiene

$$\frac{1}{w_1} \left(\frac{\partial w_1}{\partial U_1}\right)_{N_1} = \frac{1}{w_2} \left(\frac{\partial w_2}{\partial U_2}\right)_{N_2} \quad (18)$$

e quindi

$$\left(\frac{\partial \ln w_1}{\partial U_1}\right)_{N_1} = \left(\frac{\partial \ln w_2}{\partial U_2}\right)_{N_2}. \quad (19)$$

Definendo l'entropia come $\sigma \equiv \ln w(N, U)$ tale condizione diviene

$$\left(\frac{\partial \sigma_1}{\partial U_1}\right)_{N_1} = \left(\frac{\partial \sigma_2}{\partial U_2}\right)_{N_2}. \quad (20)$$

Essa è una relazione fra due sistemi posti in contatto termico che raggiungono l'equilibrio, e viene naturale dare la stessa relazione fra temperatura ed entropia data nella definizione termodinamica, ossia

$$\frac{1}{\tau} = \left(\frac{\partial \sigma}{\partial U}\right) \quad (21)$$

le cui dimensioni qui sono però quelle di un'energia. Quella che viene considerata in termodinamica, ossia la temperatura assoluta, è legata alla temperatura definita nell'equazione precedente dalla costante di Boltzmann k_B ($k_B = 1.381 \times 10^{-23}$ J/K)

$$\tau = k_B T. \quad (22)$$

L'entropia termodinamica (che ha, come previsto, le dimensioni dell'energia) diviene quindi la funzione di stato S tale che

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right) \quad (23)$$

e cioè

$$S = k_B \sigma = k_B \ln w, \quad (24)$$

che è la definizione di entropia proposta da Boltzmann.

Confronto fra entropia di Boltzmann ed entropia di Gibbs

La definizione di entropia proposta da Gibbs parte direttamente da considerazioni statistiche sui microstati e le loro probabilità. L'entropia S è:

$$S = -k_B \sum_i P_i \ln P_i \quad (25)$$

dove P_i è la probabilità di ogni macrostato i di essere occupato.

Le due definizioni di entropia, quella data da Boltzmann e quella data da Gibbs, possono essere confrontate utilizzando un modello proposto in origine da Ehrenfest [3].

Il modello di Ehrenfest prende in considerazione due urne: nella prima ci sono N_A palline rosse ed N_B palline blu, nella seconda, al contrario, N_A palline blu ed N_B palline rosse, per un totale di N palline in ciascuna urna. Possono liberamente avvenire degli scambi di palline fra un'urna e l'altra, a condizione che il loro numero in ciascuna urna rimanga sempre pari ad N .

In tale sistema ogni macrostato può essere contraddistinto da N_A , il numero di palline rosse nella prima urna e di palline blu nella seconda. Come visto in precedenza, ad ogni macrostato corrispondono più microstati, in particolare in numero uguale a

$$w = \frac{N!}{(N - N_A)!N_A!} = \frac{N!}{N_B!N_A!}. \quad (26)$$

Per Boltzmann l'entropia può essere scritta come

$$S = \ln w = \ln N! - \ln N_A! - \ln N_B! \quad (27)$$

e, utilizzando l'approssimazione di Stirling $\ln x! \simeq x \ln x - x$, si ha

$$\begin{aligned} S &= \ln w \simeq N \ln N - N - N_A \ln N_A \\ &+ N_A - N_B \ln N_B + N_B \\ &= N \ln N - N_A \ln N_A - N_B \ln N_B \\ &= (N_A + N_B) \ln N - N_A \ln N_A \\ &- N_B \ln N_B. \end{aligned} \quad (28)$$

Definisco le densità di particelle rispettivamente

te ρ_A e ρ_B , come $\rho_i = N_i/N$ ($i \in \{A, B\}$) e la densità di entropia $s[\rho] = S/N$. Queste grandezze hanno il vantaggio di avere distribuzioni che si concentrano sul loro valore medio, in accordo col fatto che la varianza tende a zero per N tendente all'infinito.

Per la legge dei grandi numeri, per $N \rightarrow \infty$, ρ_A e ρ_B , tendono alle rispettive probabilità e possono essere più semplicemente chiamate ρ e $1 - \rho$. Riprendendo la (28), si ha che

$$\begin{aligned} s[\rho] &= \ln \frac{N}{N} - N_A \ln \frac{N_A}{N} - N_B \ln \frac{N_B}{N} \\ &= -\rho_A \ln \rho_A - \rho_B \ln \rho_B \\ &= -\rho \ln \rho - (1 - \rho) \ln (1 - \rho). \end{aligned} \quad (29)$$

Calcolo ora il valore di ρ per cui l'entropia per particella raggiunge il suo massimo.

$$\begin{aligned} 0 = \frac{ds}{d\rho} &= \frac{d}{d\rho} [-\rho \ln \rho - (1 - \rho) \ln (1 - \rho)] \\ &= -\ln \rho - \rho \frac{1}{\rho} + \frac{1}{1 - \rho} + \ln(1 - \rho) \\ &- \frac{\rho}{1 - \rho} = -\ln \left(\frac{\rho}{1 - \rho} \right) \end{aligned} \quad (30)$$

quindi

$$-\ln \frac{\rho}{1 - \rho} = 0 \quad ; \quad \frac{\rho}{1 - \rho} = 1 \quad ; \quad 2\rho = 1.$$

L'entropia del sistema raggiunge quindi un estremo quando ha $\rho = 1/2$.

Per verificare che si tratti di un massimo, calcolo la derivata seconda. Nel punto di estremo, per $\rho = 1/2$, la derivata seconda assume il valore $-4 < 0$ quindi si tratta di un punto di massimo.

Ciò significa che l'entropia raggiunge il suo valore massimo quando in entrambe le urne vi è lo stesso numero di palline blu e di palline rosse: tale configurazione è quella di massimo disordine. Al contrario, le configurazioni di massimo ordine sarebbero state quelle in cui in un'urna vi sono tutte le palline blu e nell'altra tutte quelle rosse.

Dato che l'equilibrio si raggiunge per $\rho = 1/2$ è conveniente usare $N_A = N/2 + s$ e $N_B = N/2 - s$ e riscrivere l'entropia, secondo Boltzmann, S_B come:

$$S_B = \ln w_s = \ln \frac{N!}{(1/2N + s)! (1/2N - s)!}. \quad (31)$$

Utilizzando l'approssimazione di Stirling l'entropia diventa

$$\begin{aligned} S_B &= -(1/2N + s) \ln(1/2N + s) \\ &- (1/2N - s) \ln(1/2N - s) \\ &+ \text{costante.} \end{aligned} \quad (32)$$

dove il pedice B è stato aggiunto per indicare l'entropia definita secondo Boltzmann.

Descriverò ora il sistema da un altro punto di vista che definirò come *dinamico*, per arrivare ad una definizione dell'entropia dal punto di vista probabilistico.

Supponiamo di estrarre una pallina a caso in maniera uniforme nel tempo, e di metterla in una delle due urne. Attribuiamo alla pallina una probabilità q di rimanere nell'urna da cui è stata estratta ed una probabilità $1 - q$ di finire nell'altra urna. Quando una pallina passa da B ad A si ha che $\Delta N_A = +1$ con probabilità $(1 - q) N_B/N$. Al contrario, quando una pallina passa da A a B , si ha $\Delta N_A = -1$ con probabilità $(1 - q) N_A/N$. Nell'ipotesi che le estrazioni avvengano con una tempistica costante possiamo ipotizzare che il tempo necessario per far variare di un certo valore il numero di particelle sia direttamente proporzionale al numero delle particelle coinvolte $\Delta t \simeq N\delta t$. Considerando grandi valori di N e piccole variazioni abbiamo anche che $\Delta N_A \sim N\delta\rho_A = N\delta N_A/N$.

Posso quindi scrivere un'equazione differenziale

$$\frac{\delta\rho_A}{\delta t} = \rho_B (1 - q) \rho_A (1 - q) (1 - q) \quad (33)$$

Facendo per le densità ρ_A e ρ_B le stesse considerazioni fatte per la (28), cioè $\rho_A = \rho$ e $\rho_B = 1 - \rho$, la (33) diventa

$$\frac{\delta\rho}{\delta t} = (1 - q) (1 - 2\rho). \quad (34)$$

La derivata si annulla per $q = 0, 1$. Ma questi sono valori da escludere perchè implicano una probabilità nulla di estrarre le palline. Esclusi questi valori di q , la derivata si annulla quando $\rho = 1/2$, in completo accordo con quanto ottenuto precedentemente.

Indico l'entropia definita secondo Gibbs come

S_G . Considero l'equazione (25), per cui

$$S_G = -k_B \sum_i P_i \ln P_i \quad (35)$$

dove P_i è la probabilità che il macrostato i sia occupato.

Tale espressione, tuttavia, deriva dalla considerazione che ogni macrostato che può essere occupato dal sistema è costituito da un certo numero di microstati: ciò fa sì che ci sia dell'entropia ulteriore, associata proprio a tali microstati. Ipotizzando di avere un sistema caratterizzato da un totale di N microstati, tutti equiprobabili e tali che n_i microstati siano associati all' i -esimo macrostato (e ovviamente $\sum_i n_i = N$), posso scrivere

$$S_{tot} = S + S_{micro} \quad (36)$$

dove S_{tot} , l'entropia totale, è la somma di S , l'entropia associata alla capacità del sistema di trovarsi in diversi macrostati, e S_{micro} , l'entropia associata alla capacità di trovarsi in diversi microstati ma sempre nello stesso macrostato.

Nel modello di Ehrenfest, in particolare, gli n_i sono il numero di palline di colore rosso presenti nella prima urna e di palline blu presenti nella seconda urna dopo un certo numero di estrazioni, cioè $n_i = N/2 + s$.

L'entropia totale S_{tot} è

$$S_{tot} = k_B \ln N, \quad (37)$$

perchè N è proprio il numero totale di microstati possibili, considerando anche quelli appartenenti allo stesso macrostato, mentre S_{micro} è

$$S_{micro} = \sum_i P_i S_i \quad (38)$$

dove $P_i = n_i/N$ è la probabilità che il sistema si trovi nell' i -esimo macrostato e $S_i = k_B \ln n_i$ è l'entropia dei microstati ad esso associati.

Allora si ottiene

$$\begin{aligned} S_G &= S_{tot} - S_{micro} \\ &= k_B \left(\ln N - \sum_i P_i \ln n_i \right) \\ &= k_B \sum_i P_i (\ln N - \ln n_i) \end{aligned} \quad (39)$$

dove l'ultima uguaglianza viene raggiunta tenendo in considerazione il fatto che, poiché

$$\sum_i n_i = N ; \quad \sum_i P_i = 1.$$

Si ritrova la (25) considerando che

$$\begin{aligned} S_G &= k_B \sum_i P_i \left(\ln \frac{N}{n_i} \right) \\ &= -k_B \sum_i P_i \left(\ln \frac{n_i}{N} \right) \\ &= -k_B \sum_i P_i \ln P_i. \end{aligned} \quad (40)$$

È possibile notare, inoltre, come

$$S_G = k_B \sum_i P_i \ln n_i - k_B \sum_i P_i \ln N. \quad (41)$$

L'espressione di S_G riportata in questa forma è la media dell'entropia di Boltzmann ($k_B \sum_i P_i \ln n_i$) sommata al termine $-k_B \sum_i P_i \ln N$.

Le due definizioni di entropia analizzate finora vengono quindi confrontate all'equilibrio.

Per quanto riguarda la definizione di Boltzmann, si è dimostrato che l'equilibrio viene raggiunto per $\rho = 1/2$, ossia nel macrostato caratterizzato dalla presenza dello stesso numero di palline rosse e di palline blu in entrambe le urne. Quello di equilibrio è quindi uno stato vero e proprio. Esso, però, non viene mai raggiunto una volta per tutte; si ha invece che il sistema fluttua continuamente attorno allo stato di equilibrio.

Secondo la definizione di entropia data da Gibbs, invece, non esiste uno stato di equilibrio vero e proprio, ma solo la distribuzione di probabilità per cui l'entropia risulta massima. In questo caso lo stato di equilibrio (uso questo termine anche se non si può parlare propriamente di stato), una volta raggiunto, viene mantenuto. Nonostante il valore di entropia fluttui, infatti, tali variazioni avvengono sempre all'equilibrio.

Nonostante tali differenze, i due diversi concetti di entropia di fatto coincidono. All'equilibrio, infatti, si ha che per Boltzmann

$$\begin{aligned} S_{B,eq} &= k_B \ln w_0 = k_B \ln \frac{N!}{\left(\frac{N}{2}\right)! \left(\frac{N}{2}\right)!} \\ &= k_B N \ln 2, \end{aligned} \quad (42)$$

e per Gibbs

$$\begin{aligned} S_{G,eq} &= -k_B \sum_i P_0 \ln P_0 = -k_B N \ln \frac{1}{2} \\ &= k_B N \ln 2. \end{aligned} \quad (43)$$

L'entropia secondo le due diverse definizioni all'equilibrio assume quindi lo stesso valore.

Le definizioni di Boltzmann e di Gibbs mostrano due comportamenti dell'entropia diversi, ma non contrastanti.

È ormai chiaro che un sistema termodinamico isolato tende a raggiungere l'equilibrio, aumentando in tale processo la sua entropia. Le due definizioni esaminate cercano di completare tale concetto, riformulando il secondo principio in modo che esso comprenda anche le fluttuazioni attorno all'equilibrio che vengono osservate.

Operando con la definizione di Boltzmann si mantiene l'idea di un unico macrostato di equilibrio, ma si ammette che vi siano delle continue fluttuazioni che portino ad una temporanea diminuzione dell'entropia: lo stato di equilibrio, quindi, pur essendo uno e ben definito, non viene mantenuto.

Al contrario, l'approccio gibbsiano considera lo stato di equilibrio come un insieme di stati fra cui il sistema si sposta secondo la legge probabilistica; in tale visione le fluttuazioni sono parte dello stato di equilibrio e non ci sono quindi violazioni del secondo principio che portano alla diminuzione dell'entropia: essa, allo scorrere del tempo, deve aumentare monotonamente. [4]

L'entropia nella teoria dell'informazione

Il concetto di informazione, se analizzato in modo adeguato, può essere collegato a quello di entropia termodinamica. Tale studio confluisce in quella che prende il nome di *teoria dell'informazione*.

Dato un evento, si ha che maggiore è la probabilità che esso si avveri, in assenza di informazioni precedenti, minore è il contenuto informativo estratto dall'avvenire dell'evento stesso. Ad esempio se considero come eventi i lanci di due monete, la prima truccata con esito certo *testa*, la

seconda normale (cioè per la quale la probabilità di testa eguaglia quella di croce), e ne paragono il contenuto informativo, dall'esito del primo lancio non estraggo praticamente informazione (poichè già ero certa del risultato), al contrario del secondo: la frase *nel primo lancio ho collezionato testa* di fatto non convoglia informazione. Ciò può essere parafrasato dicendo che più un'affermazione è ovvia, meno informazione, di fatto, fornisce.

Nella definizione di informazione proposta da Claude Shannon, il contenuto informativo Q di un evento è dato da

$$Q = -k \log P \quad (44)$$

dove P è la probabilità che l'evento si avveri e k è una costante positiva. Il segno negativo concorda con il fatto che quando la probabilità aumenta, il contenuto informativo diminuisce.

Utilizzando \log_2 per il logaritmo e ponendo $k = 1$, si ha che Q è misurata in bit. Se invece si utilizza il logaritmo naturale e la costante di Boltzmann k_B come k , allora tale definizione è compatibile con quanto trovato in termodinamica.

Shannon dimostra che, avendo una serie di eventi, $i = 1, \dots, N$, ciascuno con probabilità P_i (e informazione $Q_i = -k \log P_i$), e ponendo alcuni criteri minimali, allora il loro contenuto informativo medio è dato da

$$\begin{aligned} S[P] &= \langle Q \rangle = \sum_i Q_i P_i \\ &= -k \sum_i P_i \log P_i \quad (45) \end{aligned}$$

Questa quantità prende il nome di entropia di Shannon, e quantifica l'informazione media ottenuta dopo una misura o, allo stesso modo, l'incertezza sulla quantità prima che venga effettuata la misura. In altre parole, essa rappresenta la quantità di struttura contenuta nella distribuzione di probabilità P .

I criteri su S di cui si è parlato, in particolare, sono i seguenti:

1. S dev'essere una funzione continua di P .
2. Se tutti i P_i sono uguali, S dev'essere una funzione monotona crescente.

3. Se un evento j è a sua volta suddiviso in più eventi secondari, l'entropia $S[P]$ totale è pari alla somma dell'entropia degli eventi iniziali $i = 1, \dots, N$, e dell'entropia degli eventi secondari, dove quest'ultima è pesata con la sua probabilità P'_j .

La condizione (2) indica come, avendo un numero N di eventi con uguale probabilità, al crescere del numero N l'informazione espressa dall'entropia S diminuisca. Per esempio, se si ha un solo evento, esso sarà inevitabilmente vero, con una distribuzione di probabilità P altamente strutturata. Per N grande, invece, ogni evento ha uguale probabilità di essere vero e questo fornisce quindi meno informazioni sull'esito inerente la sua misura.

La condizione (3), invece, si riferisce al fatto che, se un evento è suddiviso in più eventi secondari, l'entropia totale è pari alla somma dell'entropia relativa agli eventi principali e dell'entropia relativa a quelli secondari.

Si può notare come la formula (45) sia uguale a quella dell'entropia di Gibbs, Eq. (40), nonostante P_i in questo caso, come già detto, rappresenti la probabilità che il sistema si trovi nel macrostato i . Ciò ci porta ad ampliare ancor di più il concetto di entropia. Essa dà una misura del grado di incertezza di un sistema, conoscendo alcune delle sue proprietà e ignorando invece in quale microstato si trovi.

Si può quindi intuire come la teoria dell'informazione possa essere applicata anche ad un sistema termodinamico. Ma non solo: l'informazione è essa stessa, infatti, una grandezza fisica.

Si pensi, ad esempio, ad un dispositivo fisico che contiene N bit di informazioni ed è a contatto con una sorgente di calore a temperatura T . Si vuole eliminare irreversibilmente l'informazione contenuta nel dispositivo, e per fare ciò tutti i bit vengono resettati, trasformati tutti in zero. Tale processo fa sì che il numero di stati del sistema diminuisca di $\ln 2^N$ e quindi che l'entropia totale del sistema diminuisca di $Nk_B \ln 2$. Ovviamente si ottiene lo stesso risultato resettando tutti i bit al valore 1.

Affinchè non venga violato il secondo principio, però, ad una diminuzione di entropia nel sistema deve corrispondere un suo equiva-

lente aumento nell'ambiente: in questo modo si garantisce che l'entropia nel sistema universo non diminuisca. Tale aumento di entropia nell'ambiente avviene tramite una dispersione di calore in quantità pari a $TNk_B \ln 2$ [5].

Gaia Sacquegna: è studentessa del collegio I.S.U.F.I. dell'Università del Salento e frequenta il secondo anno della corso di Laurea triennale in Fisica.

Conclusioni

Si è discusso del concetto di entropia, partendo dalla sua definizione termodinamica, che considera il sistema in esame soltanto tramite sue proprietà globali, e arrivando ad enunciare l'espressione fornita da Boltzmann, che invece comporta delle considerazioni sulle caratteristiche microscopiche del sistema considerato. Quindi la formulazione di Boltzmann è stata confrontata, per un sistema in particolare, il modello di Ehrenfest, con un'altra definizione probabilistica di entropia, quella fornita da Gibbs. È stato dimostrato che le due definizioni concordano nel descriverne l'equilibrio termodinamico, seppur mostrando due comportamenti diversi con i rispettivi vantaggi e limiti. Infine, un'analisi dell'entropia di Shannon ha mostrato come tale quantità, introdotta nella teoria dell'informazione per quantificare l'informazione ottenuta dopo aver eseguito una misura sul sistema, abbia un comportamento equivalente a quello dell'entropia di Gibbs. Tale corrispondenza fra quantità diverse ma con caratteristiche molto simili permette di realizzare una profonda connessione fra i due campi e di interpretare lo studio dei sistemi termodinamici dal punto di vista della teoria dell'informazione.



- [1] C. Mencuccini, V. Silvestrini: *Fisica I. Meccanica e termodinamica*, Liguori, Milano (1998).
- [2] G. Co': *Statistica, entropia e temperatura*, Ithaca, XI (2018) 125.
- [3] P. Ehrenfest, T. Ehrenfest: *Phys. Z.*, 8, 1907 (311)
- [4] M. J. Klein: *Entropy and the Ehrenfest urn model*, *Physica*, XXII (1956) 569.
- [5] K. Blundell, S. Blundell: *Concepts in Thermal Physics*, Oxford University Press, Oxford (2006).

