

*En-ergija, en-tropija, in-formacija:
kakaj se v sobi nered sam veča, če pa želimo sobo urediti,
moramo vložiti trud in delo.*

*„The opposite of a correct statement is a false statement. The opposite of
a profound truth may be another profound truth.“*

Niels Bohr (1885 – 1962)

KAZALO

1. Termodinamika
2. Klasična termodinamika
3. Izohore, izobare, izoterme, adiabate
4. Idealni plini
5. Prvi zakon termodinamike
6. Toplotni stroj in izkoristek toplotnega stroja
7. Carnotova krožna sprememba in idealni izkoristek
8. Drugi zakon termodinamike
9. Definicija entropije
10. Entropija sistema in ireverzibilne spremembe
11. Sprememba entropije idealnega plina
12. Entropija vesolja
13. Mikroskopska definicija entropije (statistična mehanika)
14. Informacija izida
15. Entropija in informacija
16. Kodiranje
17. Stiskanje (zgoščanje) podatkov
18. Redundanca
19. Maxwell demon

1. Termodinamika

Termodinamika je del fizike, ki preučuje kompleksne sisteme sestavljene iz tako velikega števila osnovnih delov, da se ne da opisati obnašanje sistema kot posledico obnašanj sestavnih delov: v takih primerih Newtonova klasična mehanika odpove, saj bi bilo število enačb in preko teh enačb odvisnih spremenljivk preveliko za katerokoli koristno obravnavo. Primer takih kompleksnih sistemov so plini, tekočine in trdnine.

Fizika obravnava take kompleksne sistema na dva načina: *klasični makroskopski pristop* in *verjetnostni mikroskopski pristop*. Prvi sloni na hipotezi, da lahko stanje sistema popolnoma opišemo in dojamemo s tremi *fizikalnimi količinami stanja*, ki so temperatura T , pritisk P in prostornina V sistema. Drugi pristop opiše sistem kot zelo številno množico nedeljivih elementov; vsak element ima svoje kinematične in dinamične lastnosti; globalne informacijo o kompleksnem sistemu pa sklepamo iz številnih informacij o posameznih elementih preko statistike.

2. Klasična termodinamika

V klasični termodinamiki opišemo ravnovesna stanje plina, kapljevine ali trdnine s tremi fizikalnimi količinami T , V , in P . Vsakemu ravnovesnemu stanju sistema ustreza točka v trirazsežnem prostoru; množica točk v trirazsežnem prostoru predstavlja različna stanja. Če sistem preide iz točke $A(T_1, V_1, P_1)$ v točko $B(T_2, V_2, P_2)$ in sta točki povezani z zvezno krivuljo, to pomeni da spremembo predstavljajo samo točke v katerih je sistem v ravnovesju, pravimo da je *sprememba reverzibilna*. Če je sistem v ravnovesju le na začetku in na koncu spremembe, pa pravimo da je *sprememba ireverzibilna*; točki v tem primeru nista povezani z zvezno krivuljo.

Termodinamični sistem lahko preide iz enega stanja v drugo če iz zunanosti sistema opravimo določeno mehansko delo D oziroma če sistem opravi delo na zunanost ali če sistem postavimo v dotik s sistemom, ki ima različno temperaturo: v tem primeru pravimo, da teče toplotni tok Q iz toplejšega do hladnejšega telesa. Preko dela sil in toplotnih tokov sistem preide iz ravnovesnega stanja A v ravnovesno stanje B .

3. Izohore, izobare, izoterme, adiabate

Med vsemi možnimi reverzibilnimi spremembami so vredne omembe: izohore, kjer se ohrani prostornina sistema; izobare, kjer se ohrani pritisk v sistemu; izoterme, kjer je konstantna temperatura sistema in adiabate, ki so spremembe brez toplotnega toka. Do adiabat pridemo, če je sistem toplotno izoliran ali v primeru zelo hitrih sprememb (zvočni val v zraku predstavljajo zelo hitre spremembe pritiska, volumna in temperature zraka).

4. Idealni plini

Pline sestavljajo molekule; če so le-te „dovolj“ majhne in med sabo „dovolj“ oddaljene, to se pravi v primeru dovolj majhne gostote, lahko pri modelizaciji plina upoštevamo le kinetično energijo posameznih molekul in zanemarimo potencialno energijo privlačnih in odbojnih sil med molekulami in potencialno energijo posameznih molekul zaradi notranjih sil med atomi. Lahko dokažemo, da je srednja vrednost kinetičnih energij vseh molekul plina je premo sorazmerna z absolutno temperaturo plina:

$$E_c = \frac{1}{2}mv^2 \propto T$$

Idealnih plinov seveda ni v naravi, kot ni reverzibilnih sprememb; teoretskemu pojmu pa se lahko zelo približamo, oziroma z matematičnimi predvidevanji, ki jih dobimo iz modela idealnih plinov, lahko marsikaj zanimivega izvemo o realnih plinih.

Za idealne pline velja enačba, ki zmanjša število neodvisnih spremenljivk, ki opisujejo ravnovesno stanje plina:

$$(1) \quad PV = nRT$$

kjer sta n število molov plina in R (8,314 J/Kmol) konstanta idealnih plinov; Konstanto lahko dobimo iz eksperimenta, ki nam tudi omogoči opredelitev absolutne ničle na Kelvinovi temperaturni lestvici. Spremembe idealnega plina lahko prikažemo na dvorazsežnih kartezijskih diagramih.

Pri izohori spremembi idealnega plina je delo plina nič. Pri izobari spremembi je delo idealnega plina

$$(2) \quad L = F \Delta x = \frac{F}{S} S \Delta x = P \Delta(Sx) = P \Delta V = nR(T_2 - T_1)$$

Pri izotermni spremembi idealnega plina pa je delo plina

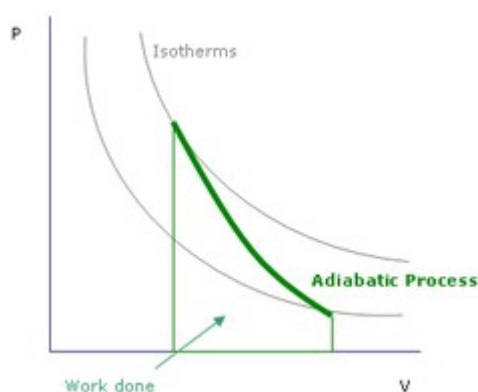
$$(3) \quad \Delta L = P \Delta V$$

$$L = \int_{V_1}^{V_2} P dv = \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dv = nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{1}{V} dv = nRT \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$$

Se lahko dokaže, da adiabatne spremembe idealnega plina opisuje enačba

$$(4) \quad PV^\gamma = \text{konstanta}$$

kjer γ je realno število večje od ena.



Primerjava med izotermno in adiabatno spremembo

5. Prvi zakon termodinamike

Prvi zakon termodinamike ali zakon o ohranitvi energije določa, da je sprememba polne energije sistema enaka vsoti dovedene ali oddane toplote in dovedenega ali oddanega dela. Polna energija je vsota kinetične, potencialne, notranje in drugih oblik

energije. Za sistem, toplotno izoliran od okolice (tako da z okolico ne izmenjuje dela ali toplote), in na katerem zunanje sile ne opravljajo dela, velja izrek o ohranitvi polne energije:

Polna energija toplotno izoliranega sistema ostaja nespremenjena.

Energije ni mogoče uničiti ali ustvariti iz nič, pod določenimi pogoji pa je mogoče pretvoriti eno obliko energije v drugo, npr. potencialno v kinetično, kinetično v notranjo ipd. Kdaj so pretvorbe med različnimi oblikami energije zares mogoče, pa določa drugi zakon termodinamike.

Po prvem zakonu termodinamike ni mogoč perpetuum mobile prve vrste, to je stroj, ki bi oddajal delo, ne da bi mu dovajali delo ali toploto in ne da bi ob opravljanju dela prihajalo do sprememb.

Za krožno spremembo (začetno stanje sistema je enako končnemu stanju) je vsota dovedene toplote in dela, ki ga je opravil sistem, enaka nič. Po domeni je vse to kar zapusti sistem negativno; torej opravljeno delo je negativno, sprejeto pa pozitivno. Preprosto rečeno prvi zakon termodinamike izjavlja, da se energija ne more tvoriti ali uničiti.

$$(5) \quad \Delta Q - L = 0$$

Ker je vsota $Q+L$ katerekoli krožne spremembe enaka nič, lahko nedvomno trdimo, da je tale vsota med dvema stanjema v trirazsežnem prostoru A in B neodvisna od oblike poti (to je opravljene spremembe) in da je odvisna le od začetnega stanja A in končnega stanja B . Matematično je funkcija $Q+D$ funkcija stanja sistema in ji pripisujemo pomen spremembe notranje polne energije sistema ΔU .

$$(6) \quad \Delta Q - L = \Delta U$$

Opredeljena je le sprememba notranje energije, dokončno definicijo notranje energije U dobimo šele pri mikroskopskem pristopu.

V sodobni obliki je ohranitveni zakon energije formuliral nemški zdravnik *Julius Robert von Mayer* (1814-1878) v svoji razpravi »Razmišljanje o silah neorganske narave«, objavljeni v *Annalen der Chemie und Pharmacie*, 43, 233 (1842). Mayer je do svojega zaključka prišel na potovanju na nizozemsko vzhodno Indijo (današnja Indonezija), kjer je opazil, da je kri pacientov zaradi manjše vsebnosti kisika temnejše rdeče barve. To je pripisal toplejšemu podnebjju, zaradi česar ljudje potrebujejo manj kisika in s tem manj energije za vzdrževanje telesne temperature. Odkril je, da sta tako toplota kot delo obliki energije. Ko je izboljšal svoje znanje fizike, je izračunal tudi kvantitativno zvezo med njima.

James Prescott Joule je leta 1843 neodvisno odkril zakon s poskusom, danes znanim kot Joulov poskus, pri katerem je utež ob spuščanju prek škripca poganjala mešalo v kalorimetrski posodi. Joule je pokazal, da je težnostna potencialna energija uteži enaka toploti, ki jo je voda prejela ob trenju z mešalom. Joulov poskus je za več let zasenčil Mayerjevo delo, kar je slednjega tako potrlo, da je skušal narediti samomor. Njegovemu delu je ponovno dal vrednost John Tyndall v svoji razpravi *Heat: A mode of motion* (1863).

Podoben zakon je leta 1847 zapisal v zasebno objavljeni razpravi *Die Erhaltung der Kraft* tudi *Hermann Ludwig Ferdinand von Helmholtz*.

6. Toplotni stroj in izkoristek toplotnega stroja

Izoliranemu termodinamičnemu sistemu pravimo toplotni stroj: stroj ima notranjost in zunanost, sodeluje z zunanostjo preko sprejetega ali opravljenega dela L in preko sprejete ali oddane toplote Q . Sistem ima temperaturo T_1 , zunanost pa ima temperaturo T_2 . Izkoristek stroja opredelimo kot razmerje med opravljenem delom in prejeto toploto:

$$(7) \quad \eta = \frac{L}{Q_1}$$

Če je sprememba krožna, potem je sprememba notranje energije $\Delta U = 0$ in iz prvega zakona termodinamike sledi, da $0 = \Delta Q - L$ oziroma

$$(8) \quad \eta = \frac{\Delta Q}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1}$$

7. Carnotova krožna sprememba in idealni izkoristek

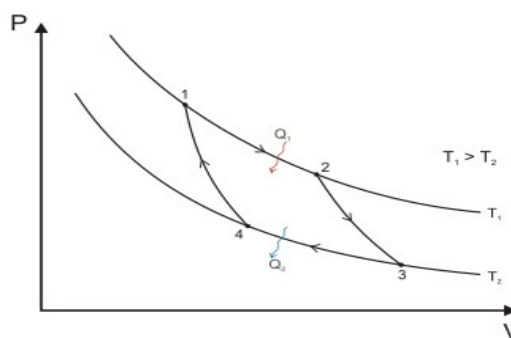
Carnotova (Nicolas Leonard Sadi Carnot, 1824) krožna sprememba predstavlja delovanje idealnega toplotnega stroja z reverzibilno krožno spremembo idealnega plina med dvema temperaturama T_1 in T_2 . Sestavljena je iz štirih delov:

(1-2) izotermna reverzibilna sprememba, kjer stroj sprejme toploto Q_1 in s svojim raztezanjem opravi delo na zunanost;

(2-3) adiabatno reverzibilno raztezanje, kjer je stroj izoliran z zunanostjo in torej ne zamenjuje toplote. Nadaljuje se raztezanje in opravljanje dela na zunanost, iztočasno pa se stroj ohladi do temperature T_2 hladnega rezervoarja.

(3-4) izotermna reverzibilna sprememba, kjer stroj odda toploto Q_2 zunanosti in zunanost opravi delo na stroj s tem da potiska plin.

(4-1) adiabatno reverzibilno stiskanje, kjer zunanost opravi delo na plin in ga potiska brez toplotnega toka



Izoterme in adiabate pri Carnotovi krožni spremembi

Carnotov izrek: (a) Izkoristek Carnotovega stroja je odvisen le od temperatur rezervoarjev, in sicer

$$(9) \quad \eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

(b) izkoristek kateragakoli toplotnega stroja, ki deluje med enakima temperaturama, je manjši ali enak izkoristku Carnotovega stroja.

(c)

$$(10) \quad \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0$$

Dokaz: (a) Ker velja enačba idealnega plina, trdimo, da so prostornine v štirih točkah spremembe:

$$\begin{cases} V_1 = \frac{nRT_1}{p_1} \\ V_2 = \frac{nRT_1}{p_2} \\ V_3 = \frac{nRT_2}{p_3} \\ V_4 = \frac{nRT_2}{p_4} \end{cases}$$

Ker je pri adiabatnih spremembah $PV^\gamma = \text{konstanta}$, sledi da:

$$\begin{cases} p_1 = \frac{k_1}{V_1^\gamma} \\ p_2 = \frac{k_2}{V_2^\gamma} \\ p_3 = \frac{k_2}{V_3^\gamma} \\ p_4 = \frac{k_1}{V_4^\gamma} \end{cases}$$

Iz dveh sistemov enačb dobimo, da

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{V_4}{V_3} = \sqrt[\gamma-1]{\frac{k_1}{k_2}}$$

Izkoristek stroja lahko izračunamo iz definicije

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{\int_{V_1}^{V_2} p dV + \int_{V_3}^{V_4} p dV}{\int_{V_1}^{V_2} p dV}$$

kjer $\int_{V_1}^{V_2} P dv$ predstavlja delo, ki ga plin opravi na zunanost in $\int_{V_3}^{V_4} P dv$ delo, ki ga zunanost opravi na plin. Če upoštevamo enačbo (3) dobimo

$$\eta = \frac{nRT_1 \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) + nRT_2 \ln\left(\frac{V_4}{V_3}\right)}{nRT_1 \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)} = \frac{nRT_1 \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) - nRT_2 \ln\left(\frac{V_3}{V_4}\right)}{nRT_1 \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)}$$

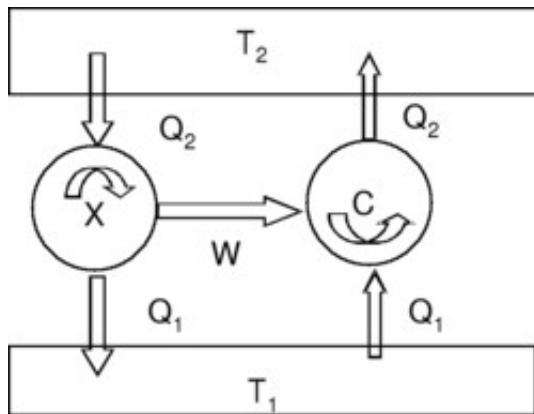
Ker se razmerje volumnov ohrani, lahko nedvomno zaključimo, da

$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

Posledica izreka je, da bo imel Carnotov stroj izkoristek enak ena le v primeru, da je T_2 enak absolutni ničli.

(b) Dokaz tega dela izreka poteka po absurdu: med temperaturna rezervoarja T_1 in T_2 povežemo vzporedno Carnotov stroj C , ki deluje kot hladilnik, to pomeni, da mu dovajamo delo in stroj prenaša toploto iz hladnejšega do toplejšega rezervoarja (toplotna črpalka) in še absurden stroj X z izkoristkom, ki je večji od izkoristka Carnotovega stroja.

Ker je Carnotov stroj reverzibilen bo za inverzno delovanje potreboval prav tolikšno zunanje delo, kot ga proizvede ko deluje normalno in bo iz hladnejšega rezervoarja odvzel toploto Q_2 ter toplejšemu rezervoarju oddal toploto Q_1 . Absurden stroj bo za enako prejeto toploto Q_1 pridobil delo, ki je večje od dela, ki ga Carnotov stroj rabi za lastno delovanje, zato lahko ta odvečni delež dela uporabimo za poganjanje inverznega Carnotovega stroja. Sestavljeni stroj bo torej pridobival delo le z odvzemanjem toplote iz okolice. To je v protislovju z drugim zakonom termodinamike. Carnotov izrek je ena izmed številnih ekvivalentnih verzij tega zakona.



(c) Enakost je direktna posledica enakosti iz točke (b).

8. Drugi zakon termodinamike

Prvi zakon termodinamike povezuje delo in toploto in trdi, da sta le dve različni obliki energije, ki na enak način vplivata na spreminjanje notranje energije sistema. Torej je nemogoče zgraditi stroj, ki ustvari ali uniči energijo: ta se lahko le spreminja. **Ne obstaja perpetuum mobile prve vrste.** Drugi zakon termodinamike pa opozori na nekakšno hierarhično razliko, asimetrijo, med delom in toploto; če se da delo v celoti spremeniti v toploto, ne obstaja toplotni stroj, ki bi toploto v celoti spremenil v delo. **Ne obstaja perpetuum mobile druge vrste.**

Imamo več ekvivalentnih formulacij tega zakona.

(a) **Kelvinova formulacija:** Ni mogoča takšna krožna sprememba, pri kateri bi sistem prejel toploto iz toplotnega rezervoarja in oddal enako veliko delo, ne da bi se pri tem spremenilo karkoli

drugega v okolici.

(b) Clausiusova formulacija: Ni mogoča takšna krožna sprememba, pri kateri bi se prenesla toplota s hladnejšega na toplejše telo (hladilnik), ne da bi se pri tem spremenilo karkoli drugega v okolici.

(c) Carnotov izrek: Katerikoli toplotni stroj, ki deluje med dvema temperaturama T_1 in T_2 ima izkoristek, ki je manjši ali enak izkoristku Carnotovega idealnega stroja. (smo že dokazali). Izrek lahko napišemo tudi tako: v katerikoli krožni spremembi med dvema temperaturama in z dvema toplotama velja

$$(11) \quad \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \leq 0 \quad .$$

(č) Ne obstaja perpetuum mobile druge vrste.

Enakost velja v primeru in samo v primeru, ko je krožna sprememba reverzibilna: reverzibilnosti trdi, da če smer delovanja stroja obrnemo ostanejo vse fizikalne količine enake le toplotni tokovi in delo spremenijo predznak, zato velja tudi sledeča neenačba

$$(12) \quad \frac{-Q_1}{T_1} + \frac{-Q_2}{T_2} \leq 0 \text{ oziroma } \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \geq 0$$

Ker veljata istočasno (11) in (12) velja enačba

$$(13) \quad \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0 \quad .$$

Clausiusov izrek: Carnotov izrek lahko posplošimo za stroj, ki deluje med n temperaturami T_1, T_2, \dots, T_n in ki zamenjuje toplote Q_1, Q_2, \dots, Q_n

$$(14) \quad \sum_{i=1}^{i=n} \frac{Q_i}{T_i} \leq 0 \quad .$$

Če sistem izmenjuje toploto zvezno pri različnih temperaturah T (ne le s končnim številom temperaturnih rezervoarjev) velja

$$(15) \quad \oint \frac{dQ}{T} \leq 0$$

kjer enakost velja le ko je krožna sprememba reverzibilna.

9. Definicija entropije

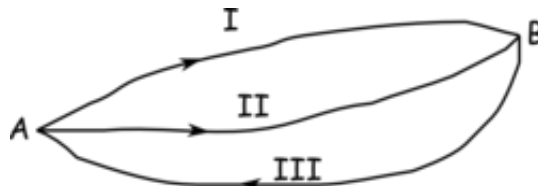
Beseda En-tropija je grškega izvora in sicer je sestavljena iz en ($\epsilon\nu$), ki pomeni noter in iz tropija ($\tau\rho\omicron\pi\eta$), ki pomeni sprememba; (podobno je sestavljena beseda en-ergija). Prvi je besedo entropija uporabil *Rudolf Clausius* leta 1864, ko je skušal ugotoviti katere so spremembe notranje energije sistema, ko ta sprejme ali odda toploto pri določeni temperaturi.

V prejšnjem poglavju smo razumeli, da za krožno reverzibilno spremembo velja

$$(16) \quad \sum_{i=1}^{i=n} \frac{Q_i}{T_i} = 0 \quad \text{ozioroma} \quad \oint \frac{dQ}{T} = 0$$

to pomeni, da je vsota razmeri $\frac{\Delta Q}{T}$ toplot, ki so bile izmenjane pri trenutnih temperaturah T , in temperaturo T enaka nič. Sprejeta toplota ima pozitiven predznak, oddana toplota pa negativen predznak.

Izrek: Med dvema ravnovesnima stanjema A in B je vsota $S = \sum_{i=1}^{i=n} \frac{Q_i}{T_i}$ neodvisna od izbrane reverzibilne spremembe (poti); S predstavlja torej fizikalno količino stanja podobno kot potencialna energija v primeru konservativnih sil pri mehaniki.



Dokaz: Naj bosta I in II reverzibilni spremembi, ki povezujeta ravnovesni stanji A in B . Želimo dokazati, da je S_I enaka S_{II} . Izmislimo si reverzibilno spremembo, ki nas iz stanja B privede do stanja A . Spremembi $I+III$ in $II+III$ sta reverzibilni in krožni, zato iz (15) sledi da

$$(17) \quad S_{I+III} = \sum \frac{Q_i}{T_i} = 0 \quad \text{in} \quad S_{II+III} = \sum \frac{Q_i}{T_i} = 0$$

Vsoti lahko razdelimo na dva dela in ju nato med seboj odštejemo

$$(18) \quad S_I + S_{III} = 0 \quad \text{in} \quad S_{II} + S_{III} = 0 \quad \text{ozioroma} \quad S_I - S_{II} = 0 .$$

Definicija (entropija): Če sta A in B termodinamični stanji, lahko opredelimo novo fizikalno količino, ki ji pravimo razlika entropije med stanjema, kot

$$(19) \quad S(B) - S(A) = \sum \frac{Q_i}{T_i} \quad \text{ozioroma} \quad S(B) - S(A) = \int_A^B \frac{dQ}{T} .$$

Entropija je ključnega pomena v termodinamiki in je direktna posledica drugega zakona termodinamike. Videli bomo, da je koristna pri merjenju količine ireverzibilnosti termodinamičnih sprememb.

10. Entropija sistema in ireverzibilne spremembe

Recimo, da *izoliran sistem* opravi ireverzibilno spremembo I med termodinamičnima stanjema A in B . Ker je sistem izoliran, vemo, da ne bo izmenjav toplote sistema z zunanostjo, ozioroma, da bo sprememba *adiabatna*. Primer take spremembe je prosto raztezanje idealnega plina ali pa dotik dveh teles, ki imata različno temperaturo in sta izolirani z zunanostjo. Sestavimo sedaj tako reverzibilno spremembo II , ki bo sistem iz točke B privedla ponovno v točko A . Nedvomno je $I+II$ krožna sprememba, zato iz (13) sledi da,

$$(20) \quad \sum_{I+II} \frac{Q_i}{T_i} \leq 0 \quad \text{ozioroma} \quad \sum_I \frac{Q_i}{T_i} + \sum_{II} \frac{Q_i}{T_i} \leq 0$$

Prvi člen druge neenačbe $\sum_I \frac{Q_i}{T_i}$ je seveda enak nič, saj smo predpostavljali, da je sprememba *I* adiabatna, drugi člen $\sum_{II} \frac{Q_i}{T_i}$ pa je enak razliki entropij med stanjema B in A $S(A) - S(B)$, saj je sprememba *II* reverzibilna. Iz vsega tega sledi, da je

$$(21) \quad S(A) - S(B) \leq 0 \text{ oziroma } S(B) \geq S(A)$$

Drugi zakon termodinamike lahko napišemo tudi v tej obliki:

Entropija izoliranega sistema se nikoli ne manjša.

11. Sprememba entropije idealnega plina

(a) **Izotermna sprememba:** Ko je idealni plin podvržen izotermni spremembi pri temperaturi T se notranja energija plina ohrani, saj je ta premo sorazmerna s temperaturo. V takem primeru prvi zakon termodinamike trdi da je delo, ki ga sistem opravi enako toploti, ki jo sprejme: $Q = L$. Če sta torej $A(V_1, p_1)$ in $B(V_2, p_2)$ začetno in končno stanje plina, potem velja

$$Q|_T = L|_T = \int_1^2 p \cdot dV = nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = nRT \ln \frac{p_1}{p_2}$$

in

$$\Delta S = S(2) - S(1) = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T}$$

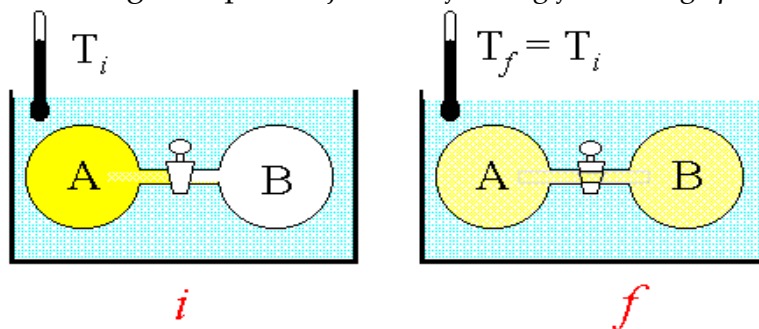
in še

$$\Delta S|_T = nR \ln \frac{V_2}{V_1} = nR \ln \frac{p_1}{p_2}$$

(b) **Prosto raztezanje plina:** Prosto raztezanje plina. Posodo razdelimo na dva enaka dela s krhko pregrado; v en del posode postavimo plin, v drugem delu pa pustimo vakuum. Če pregrado razbijemo, se bo plin nenadoma raztegnil: sprememba bo adiabatna, ker v tako kratkem času ne bo prehodov toplote. Joule je z eksperimentom odkril, da ostane temperatura plina konstantna in iz tega sklepal, da je *notranja energija idealnega plina odvisna le od temperature plina*. Iz

prvega zakona termodinamike vemo, da je sprememba notranje energije plina $\Delta Q - L = \Delta U$. Ker sta opravljeno delo in oddana toplota nič, sledi, da je sprememba notranje energije nič: $\Delta U = 0$. Notranja energija je spremenljivka stanja odvisna od

V in T : ker se je V spremenil, T je ostal konstanten in U je ostala konstantna, sledi, da je U odvisen le od T . Sprememba je nedvomno ireverzibilna (glej poglavje o Maxwellovem



škratu), zato se bo entropija plina povečala. Izračunali bomo spremembo entropije, za reverzibilno spremembo, ki bi plin privedla iz začetnega v končno stanje: to je reverzibilna izoterma. Smo že ugotovili, da

$$(22) \quad \Delta S = S(B) - S(A) = nR \ln \left(\frac{V_B}{V_A} \right)$$

12. Entropija vesolja

(a) Vsaka ireverzibilna sprememba veča entropijo izoliranega sistema. Reverzibilne spremembe ne spreminjajo entropije.

(b) Naj bo sedaj naš sistem *vesolje*; nedvomno je ta sistem izoliran, saj ne izmenjuje toplote z zunanostjo v kolikor zunanosti ni. Entropija vesolja se stalno veča.

(c) Opredelili smo le razliko entropije $\Delta S = S(B) - S(A)$ ne pa vrednost entropije v vsaki ravnovesni legi. Tudi potencialna energija je tako definirana. Absolutno vrednost entropije bomo določili šele s tretjim zakonom termodinamike, ki trdi, da je entropija pri absolutni ničli enaka nič.

(č) Ko izoliran sistem doseže ravnovesno lego, bo njegova entropija maksimalna.

(d) Skupna energija izoliranega sistema je konstantna, entropija pa je naraščajoča funkcija. Karkoli počnem v izoliranem sistemu (vesolju) se entropija veča. Ko količino dela L spremenim v toploto pri konstantni temperaturi T (na primer kot posledica trenja) se entropija vesolja poveča za $\frac{L}{T}$.

(e) Ker je entropija monotona funkcija (stalno narašča ali ostane nespremenjena) v izoliranih sistemih jo lahko uporabimo za določitev *smeri časa*: čas teče v smer naraščanja entropije. Kocka ledu se stali; košček premoga zgori; trenje spremeni mehansko delo v toploto: smer procesov ni mogoče obrniti brez zunanjega dela.

(f) Izoliran sistem lahko torej ohrani svojo entropijo konstantno ali pa jo stalno veča. Če sistem ni izoliran, lahko zmanjša svojo entropijo na račun povečanja entropije okolice. To je značilna lastnost živih bitij, ki izmenjujejo toploto z zunanostjo in manjšajo entropijo notranjosti telesa, ki bi se sicer večala zaradi ireverzibilnih sprememb v telesu. Manjšanje entropije v živih bitjih je povezano z večanjem *informacije*: živa bitja gradijo in hranijo informacijo in red v sebi na račun večanja entropije vesolja. Ko se entropija v vesolju veča, se manjša možnost opravljanja mehanskega dela: zato pravimo, da se je zvečal nered.

13. Mikroskopska definicija entropije (statistična mehanika)

Kot smo že videli, je ravnovesna lega termodinamičnega sistema opredeljena s pomočjo majhnega števila *makroskopskih fizikalnih količin*: temperatura, pritisk, prostornina. Statistična mehanika opiše termodinamični sistem s pomočjo lege in hitrosti vseh molekul, ki sistem sestavljajo. Lega in hitrost posameznih molekul se stalno spreminjata ne da bi se spreminjale makroskopske fizikalne količine, zato je razvidno, da različnim mikroskopskim stanjem ustreza enako makroskopsko stanje (P, V, T). Določeno

makroskopsko stanje se lahko realizira na veliko različnih načinov. Razvidno je, da je število mikroskopskih stanj Ω zelo veliko; za klasično fiziko bi bilo to število celo neskončno, kvantna fizika pa predvideva končno število stanj. V enem molu plina imamo približno $6 \cdot 10^{23}$ delcev. Število je nedvomno preveliko, da bi lahko za vsak delček poznali lego, hitrost, sile nanj in tako rešil ogromen sistem z ogromnim številom neznank. Poznavanje natančnih začetnih pogojev prepoveduje celo Heisenbergov kvantni princip nedoločenosti. Obvezna je raba statistike in verjetnostnega računa. Večje je število mikrostanj, ki uresničijo isto makrostanje, manjša je naša informacija o možnem mikrostanju, če poznamo makrostanje: pravimo, da je nered večji.

Osnovni načeli (postulati) statistične mehanike sta:

(a) vsa mikroskopska stanja (lege in hitrosti molekul), ki realizirajo določeno makroskopsko stanje so *enako verjetna*. Torej, sistem ki je v ravnovesju nima preferenc do enega posebnega mikrostanja izmed vsemi tistimi, ki ga realizirajo.

(b) Bolj verjetna so tista stanja, ki se lahko realizirajo na več različnih načinov: zrak je v sobi homogeno porazdeljen, ker je manj verjetno, da bi se vse molekule zbrale v enem kotu, kot da so neurejeno porazdeljene po sobi. Če tisoč črk postavim v zaporedje, je manj verjetno, da kaj pametnega napišem, kot da napišem nekaj brez smisla: več je zaporedij tisočih črk, ki nimajo smisla od zaporedij tisočih črk s smislom. Torej, če je Ω število mikrostanj, ki realizirajo neko makrostanje potem, je verjetnost, da do tega makrostanja pride enaka $p = \frac{1}{\Omega}$.

Zaradi drugega zakona termodinamike izolirani termodinamični sistem opravi take spremembe, kjer je entropija končnega makroskopskega stanja večja od entropije začetnega makroskopskega stanja. Statistična mehanika interpretira take spremembe kot prehod iz manj verjetnih mikroskopskih stanj v bolj verjetna mikroskopska stanja: oziroma sistem prehaja v taka makroskopska stanja, ki se lahko realizirajo na več mikroskopskih načinov.

Boltzmann (1877) je bil prvi, ki je povezal pojem entropije iz klasične termodinamike s pojmom verjetnosti stanja. Če označimo z Ω število različnih mikrostanj za določeno makrostanje, lahko opredelimo sledečo količino:

$$(23) \quad S = k \ln(\Omega)$$

kjer je k Boltzmannova konstanta $1.38066 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$. Boltzmann in nato Max Planck sta dokazala, da je sprememba klasične entropije enaka spremembi statistične entropije. Važno je poudariti, da je statistična entropija opredeljena absolutno za vsako ravnovesno stanje, klasična entropija pa samo kot razlika entropij dveh ravnovesnih stanj.

Primer: Omenili smo primer prostega raztezanja plina: plin s pregrajo obdržimo v eni polovici posode z volumnom V_A ; ko pregrajo odstranimo, se plin sunkoma raztegne in zavzame volumen V_B . Radi bi izračunali, katera je verjetnost, da se plin spet samostojno vrne v prvi del posode.

Začetnemu makrostanju A naj ustreza Ω_A mikrostanj, končnemu stanju B pa Ω_B makrostanj. Razliko entropij med stanjema bomo izračunali na dva načina: s pomočjo klasične termodinamike in s pomočjo statistične termodinamike.

$$(24) \quad \Delta S = S(B) - S(A) = nR \ln \left(\frac{V_B}{V_A} \right)$$

$$(25) \quad \Delta S = S(B) - S(A) = k \ln(\Omega_B) - k \ln(\Omega_A) = k \ln \left(\frac{\Omega_B}{\Omega_A} \right)$$

iz tega sledi, da

$$(26) \quad \begin{aligned} k \ln \left(\frac{\Omega_B}{\Omega_A} \right) &= nR \ln \left(\frac{V_B}{V_A} \right) && \text{in} \\ \ln \left(\frac{\Omega_B}{\Omega_A} \right) &= \frac{nR}{k} \ln \left(\frac{V_B}{V_A} \right) && \text{in} \\ \frac{\Omega_B}{\Omega_A} &= e^{\frac{nR}{k} \ln \left(\frac{V_B}{V_A} \right)} && \text{in} \\ \frac{\Omega_B}{\Omega_A} &= e^{\ln \left(\frac{V_B}{V_A} \right)^{\frac{nR}{k}}} && \text{in} \\ \frac{\Omega_B}{\Omega_A} &= \left(\frac{V_B}{V_A} \right)^{\frac{nR}{k}} \end{aligned}$$

Če predpostavljamo, da je $V_B = 2V_A$, potem lahko napišemo, da je verjetnost, da se plin povrne v začetno stanje enaka razmerju med številom začetnih mikrostanj in številom končnih mikrostanj

$$(27) \quad \frac{\Omega_A}{\Omega_B} = \left(\frac{1}{2} \right)^{\frac{nR}{k}} = 2^{-\frac{nR}{k}} \approx e^{-410^{26}}$$

To število je nedvomno izredno majhno. In torej je prehod v obratno smer praktično nemogoč. To nam potrjuje tudi kombinatorika. Recimo, da imamo v žari rdeče in zelene žogice; iz žare na slepo potegnemo N žogic: nekatere n_A so rdeče in jih damo v posodo A; druge n_B so zelene in jih po izžrebanju damo v posodo B. Seveda $N = n_A + n_B$. Intuitivno je, da je verjetnost, da izžrebam samo rdeče kroglice zelo majhna. Poskus ima Bernoullijevo razporeditev verjetnosti in sicer je verjetnost, da izžrebam natanko n_A rdečih kroglic enaka

$$(28) \quad P\{X = n_A\} = C_{n_A}^N \left(\frac{1}{2} \right)^{N-1} \left(\frac{1}{2} \right)^1 = \frac{N!}{n_A!(N-n_A)!} 2^{-N}$$

14. Informacija izida

V teoriji informacije se opredeli *informacijo* določenega izida slučajne spremenljivke kot $I(p_i) = \log \left(\frac{1}{p_i} \right)$. Tale definicija je edina, ki zadošča sledečim (aksiomatskim) zahtevam:

a) informacija je zvezna nenegativna funkcija, b) če se pripeti dogodek presek dveh neodvisnih izidov, ki ima seveda verjetnost, ki je produkt posameznih verjetnosti izidov, je

informacija, ki jo dobimo iz dogodka, vsota informacij posameznih izidov; c) informacija sigurnega dogodka je nič.

15. Entropija in informacija

Pojem entropije je prvi uporabil v teoriji informacije Claude E. [Shannon](#) leta 1948 v knjigi "A Mathematical Theory of Communication". Shannon je opredelil entropijo, kot količino negotovosti v neki slučajni spremenljivki, oziroma kot količino informacije, ki manjka opazovalcu, ko ne pozna izidov slučajne spremenljivke, oziroma kot informacijo, ki je vsebovana v nekem sporočilu. Manjša je verjetnost določenega izida, večji je njegov prispevek nedoločenosti oziroma količini informacije, ki jo dobimo, ko se dogodek pripeti.

Definicija: Entropija slučajne spremenljivke X , ki zavzame vrednosti $\{x_1, x_2, \dots, x_n\}$ z verjetnostmi $\{p_1, p_2, \dots, p_n\}$ je

$$(29) \quad H(x) = -\sum_{i=1}^n p_i \log_b(p_i) = \sum_{i=1}^n p_i \log_b\left(\frac{1}{p_i}\right)$$

Osnova logaritma b določa mersko enoto entropije: če je $b=e$ se enota imenuje *nat*, če je $b=2$, se enota imenuje *bit*, če je $b=10$, se enota imenuje *dit*. Uporabljali bomo enoto bit.

Povezava med informacijo in entropijo in informacijo je sledeča.

Izrek: Entropija je enaka srednji vrednosti (pričakovana vrednost) informacij posameznih izidov.

$$(30) \quad H(X) = E(I(X)) = \sum_{i=1}^N p_i I(p_i) .$$

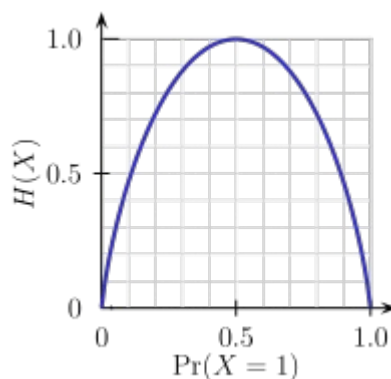
Se lahko pokaže, da vse funkcije, ki zadoščajo kriterijem **zveznosti**, **simetrije**, **aditivnosti** in **maksimuma**, imajo obliko $k \sum_{i=1}^n p_i \log_b(p_i)$. Navedeni kriteriji so minimalne lastnosti, ki si pričakujemo od funkcije, ki meri informacijo. *Zveznost* entropije trdi, da je entropija zvezno odvisna od spremenljivk p_i , to pomeni, da če se spremenljivke le malo spremenijo, se bo vrednost entropije le malo spremenila. *Simetrija* trdi, da entropija ni odvisna od ureditve izidov. *Aditivnost* trdi, da če imam spremenljivko X z n možnimi izidi in entropijo $H(X)$ ter spremenljivko Y z m možnimi izidi in entropijo $H(Y)$ potem je v primeru neodvisnih spremenljivk entropija preseka med spremenljivkama enaka vsoti entropij. Aditivnost dobimo s pomočjo lastnosti logaritma, ki spremeni produkt v argumentu v vsoto logaritmov. Tale lastnost omogoči, da entropija ni odvisna od skale in od načina delitve poskusov. Kriterij *maksimuma* trdi, da je entropija maksimalna, ko so vsi izidi slučajne spremenljivke enako verjetni.

Primer 1: Naj ima spremenljivka X n enako verjetnih izidov. To pomeni, da je $p_i = \frac{1}{n}$.

Izračunajmo entropijo

$$(31) \quad H(x) = -\sum_{i=1}^n \left(\frac{1}{n}\right) \log_b\left(\frac{1}{n}\right) = \sum_{i=1}^n \left(\frac{1}{n}\right) \log_b(n) = \log_b(n)$$

Poštena kocka ima torej entropijo $H(X) = \log_2(6) = 2,58$. Kocka, ki ni poštena, in kjer dobimo vedno izid ena, ima entropijo nič, saj negotovosti izida ni in lahko predvidevamo izid brez težav; informacija, ki jo dobimo po izidu je nič. Enako velja za izide kovanca: entropija je maksimalna in velja ena v primeru poštenega kovanca (glej sliko).



Primer 2: Naj bo X slučajna spremenljivka z enako verjetnimi izidi

$$X = \begin{pmatrix} a & b & c & d & e & f & g & h \\ \frac{1}{8} & \frac{1}{8} & \frac{1}{8} & \frac{1}{8} & \frac{1}{8} & \frac{1}{8} & \frac{1}{8} & \frac{1}{8} \end{pmatrix}$$

Entropija je enaka

$$-\sum_{i=1}^8 p_i \log_2 p_i = -8 \frac{1}{8} (-3) = \boxed{3}$$

Primer 3: Če so verjetnosti spremenljivke tako razporejene

$$X = \begin{pmatrix} a & b & c & d & e & f & g & h \\ \frac{1}{4} & \frac{1}{4} & \frac{1}{8} & \frac{1}{8} & \frac{1}{16} & \frac{1}{16} & \frac{1}{16} & \frac{1}{16} \end{pmatrix}$$

potem je entropija

$$-2 \frac{1}{4} (-2) - 2 \frac{1}{8} (-3) - 4 \frac{1}{16} (-4) = \boxed{2.75}$$

Primer 4: Izid testa lahko ocenjujemo na več načinov: s številko, s črko ali z besedno oznako. Oblike ocenjevanja pa se med seboj razlikujejo samo po količini povprečne informacije, to je entropije, ki jo kandidat dobi, ko mu sporočimo izid testa. a) Če je rezultat testa samo izdelal/ne izdelal imamo entropijo enega bita. b) Če imamo številke $\{1,2,3,4,5\}$ ali pa črke $\{A,B,C,D,F\}$, je povprečna informacija $H = \log_2(5) = 2,32 \text{ bit}$. c) Če imamo številke $\{1,2,\dots,10\}$, je povprečna informacija $H = \log_2(10) = 3,32 \text{ bit}$. č) Če številkam dodamo še $+$, $-$ in polovične ocene, je povprečna informacija

$H = \log_2(50) = 5,64 \text{ bit}$. Ker pa v resnici niso vse ocene enako verjetne, je pridobljena informacija veliko manjša.

Entropija merjena v bitih predstavlja tudi *minimalno* število vprašanj z odgovorom da ali ne s pomočjo katerih lahko odkrijemo rezultat izida. Za kovanec je dovolj eno vprašanje, za pošteno kocko pa tri vprašanja. Entropijo informacije se uporablja pri kodiranju podatkov (glej Shannonov članek).

16. Kodiranje

Sporočila so sestavljena iz različnih znakov; množici vseh znakov sporočila pravimo *abeceda*. V primerih dva in tri je abeceda $\{a, b, c, d, e, f, g, h\}$ Kodiranje opravimo tako, da znake sporočila zamenjamo z znaki kode s pomočjo funkcije oziroma algoritma, ki je reverzibilen: iz kode želimo, prej ali slej, spet dobiti originalno sporočilo. Problem kodiranja je dobiti najkrajšo kodo za dano sporočilo in dobiti najboljši algoritem za kodiranje in za dekodiranje. Lahko uporabljamo kodo s poljubnim številom različnih znakov. Na primer binarno kodo sestavlja abeceda $\{0,1\}$ in sporočilo zamenjamo z zaporedjem ničel in enojk. Problem minimalno dolge kode je rešil Shannon. Označimo z d_i dolžino kode i -tega elementa, z \bar{d} pa povprečno dolžino kode (matematično upanje slučajne spremenljivke)

$$\bar{d} = \sum_{i=1}^n d_i p_i$$

Velja sledeči izrek

Izrek: (osnovni izrek kodiranja) Najboljše možno kodiranje sporočila, dobimo, ko je povprečna vrednost dolžine kode elementov enaka entropiji slučajne spremenljivke, oziroma

$$(32) \quad H(X) \leq \bar{d}$$

Primer 4: Na sliki predlagamo kodiranje, kjer so vsi znaki dolgi tri.

$$X = \begin{pmatrix} a & b & c & d & e & f & g & h \\ \frac{1}{8} & \frac{1}{8} & \frac{1}{8} & \frac{1}{8} & \frac{1}{8} & \frac{1}{8} & \frac{1}{8} & \frac{1}{8} \\ 000 & 001 & 010 & 011 & 100 & 101 & 110 & 111 \end{pmatrix}$$

Kodiranje je optimalno saj je

$$\bar{d} = \sum_{i=1}^8 d_i p_i = 8 * 3 * \frac{1}{8} = \boxed{3}$$

enak entropiji.

Primer 5: Na sliki prelagamo kodiranje spremenljivke z različno verjetnimi izidi, kjer so vsi znaki dolgi tri.

Kodiranje ni optimalno saj je povprečna dolžina kode enaka 3, entropija pa je enaka 2,75.

$$X = \begin{pmatrix} a & b & c & d & e & f & g & h \\ \frac{1}{4} & \frac{1}{4} & \frac{1}{8} & \frac{1}{8} & \frac{1}{16} & \frac{1}{16} & \frac{1}{16} & \frac{1}{16} \\ 000 & 001 & 010 & 011 & 100 & 101 & 110 & 111 \end{pmatrix}$$

Primer 6: Predlagamo kodiranje z različno dolgimi kodami: bolj verjetni izidi naj imajo krajšo kodo, manj verjetni izidi pa daljšo.

$$X = \begin{pmatrix} a & b & c & d & e & f & g & h \\ \frac{1}{4} & \frac{1}{4} & \frac{1}{8} & \frac{1}{8} & \frac{1}{16} & \frac{1}{16} & \frac{1}{16} & \frac{1}{16} \\ 00 & 01 & 100 & 101 & 1100 & 1101 & 1110 & 1111 \end{pmatrix}$$

Kodiranje je spet optimalno saj je povprečna dolžina kode

$$\bar{d} = \sum_{i=1}^8 d_i p_i = 2 * 2 * \frac{1}{4} + 2 * 3 * \frac{1}{8} + 4 * 4 * \frac{1}{16} = \boxed{2.75}$$

enaka entropiji spremenljivke. Videli smo, da obstajajo kodiranja s konstantno dolžino zapisa in kodiranja s spremenljivo dolžino zapisa: le-te dobimo s pomočjo posebnih algoritmov, saj moramo zahtevati tudi, da je kodiranje enopomensko. Znani algoritem kodiranja je *Huffmanov* algoritem (1952).

17. Stiskanje (zgoščanje) podatkov

Huffmanov algoritem je ena izmed metod za brezizgubno stiskanje podatkov. Brezizgubno stiskanje pomeni, da lahko zakodirano besedilo, v popolnosti, brez izgub, pretvorimo v začetno besedilo. Poleg tega obstaja še stiskanje z izgubo (JPEG in druga zgoščanja slik in zvoka), kjer ni mogoče v popolnosti pretvoriti kode v originalno sporočilo.

18. Redundanca

S pomočjo redundance lahko merimo, za koliko se obravnavana slučajna spremenljivka razlikuje od čistega naključja: to je od spremenljivke z maksimalno entropijo, kjer so vsi izidi enako verjetni. Večja je mera predvidljivosti naše spremenljivke, večja bo redundanca. V sporočilih z veliko redundanco, se lahko brez izgub izpusti velike dele sporočila.

Izrek: (Gibbsova neenačba) Entropija $H(X)$ za slučajno spremenljivko X je največja, ko so vsi izidi spremenljivke enako verjetni. Če imamo n možnih izidov potem velja

$$H(X) \leq \log_2 n$$

Dokaz: Vemo, da za vse x , ki so večji od nič velja, da $\log(x) \leq x - 1$. Iz tega sledi

$$\begin{aligned} (33) \quad H(X) - \log(n) &= \sum_{i=1}^n p_i \log_2\left(\frac{1}{p_i}\right) - \log_2(n) = \sum_{i=1}^n p_i \log_2\left(\frac{1}{p_i}\right) - \sum_{i=1}^n p_i \log_2(n) = \\ &= \sum_{i=1}^n \left(p_i \log_2\left(\frac{1}{p_i}\right) - \log_2(n) \right) = \sum_{i=1}^n \left(p_i \log_2\left(\frac{1}{np_i}\right) \right) \leq \sum_{i=1}^n p_i \left(\frac{1}{np_i} - 1 \right) = 0 \end{aligned}$$

Definicija: Lahko torej opredelimo nenegativno količino $R(X) = \log_2(n) - H(X)$, ki ji pravimo redundanca in ki meri, za koliko je entropija naše slučajne spremenljivke manjša od največje možne, ki jo dobimo, ko so vsi izidi spremenljivke enako verjetni.

19. Maxwell demon

Videli smo že, kako se plin prosto raztegne iz ene posode v dve posodi in izračunali, kako majhna je verjetnost, da bi se plin spet zbral v prvi posodi. Maxwell si je predstavljal sledeči paradoks. Med posodi postavimo vrata, ki jih upravlja demon: če molekula plina potrka iz posode B ji odpre, če pa potrka iz posode A ji ne odpre. Čez nekaj časa si lahko pričakujemo, da bomo dobili ves plin v posodi A. Entropija izoliranega sistema bi se torej zmanjšala v nasprotju z drugim zakonom termodinamike. V resnici je demonu za selekcijo potrebno vsaj toliko informacije, ki jo merimo z entropijo informacije, kot je zmanjšanje entropije sistema. Na koncu, če v sistem damo še demona, se entropija ohrani.

