Exercício de Avaliação 8

Muitas vezes, associa-se a noção de entropia ao estado de "desordem"do sistema em análise. Porém, a noção de desordem de um sistema pode ficar um pouco indefinida. Afinal, como podemos quantificar a desordem de um sistema? A solução para isso vem através da *Entropia de Shannon*, que será definida a seguir. Com isso, iremos fazer a conexão entre a entropia de Shannon com a entropia termodinâmica, na qual foi estudada em sala de aula. Portanto, a proposta deste exercício é conectar a *Teoria de Informação* à Termodinâmica.

Também, é comum justificar a segunda lei da termodinâmica através de conclusões experimentais. Entretanto, no último exercício vocês irão fornecer uma abordagem microscópica que justifica o enunciado da segunda lei da termodinâmica. Tudo que vocês precisam para resolver esta atividade está definido nos enunciados e/ou foi abordado em sala de aula.

1 *Entropia de Shannon e Teoria de Informação.*

Para definir a entropia de Shannon, precisamos primeiramente definir o que é uma varivável aleatória. A grosso modo[1], uma variável aleatória χ é uma variável que pode assumir um valor do conjunto de valores $\{x_1, ..., x_n\}$, onde conhecemos a probabilidade p_j de obtermos $\chi = x_j$. O conjunto $\{p_1, ..., p_n\}$ é muitas vezes chamado de *distribuição de probabilidades da variável* χ, e sempre satisfaz a seguinte *condição de normalização:*

$$\sum_{i=1}^{n} p_i = 1 \tag{1}$$

Exemplo: A variável aleatória χ pode ser o resultado de você jogar uma moeda para cima. Nesse caso, χ pode ser *cara* (x_1) ou *coroa* (x_2), e temos $p_1 = p_2 = 1/2$.

[1] Há formas mais formais de definir uma variável aleatória, com σ-Álgebras, mas isso não será necessário aqui.

Entropia de Shannon para variável aleatória χ: Dado uma variável aleatória χ que pode assumir valores no conjunto $\{x_1, ..., x_n\}$ e com distribuição de probabilidades $\{p_1, ..., p_n\}$, a entropia de Shannon de χ é definida por:

$$S_{sh}(\chi) = -\sum_{i=1}^{n} p_i \log(p_i) \tag{2}$$

Questão 1:

item i) Calcule a entropia de Shannon no caso onde temos a total certeza de que a variável aleatória χ assume apenas um dos valores possíveis, por exemplo $\chi = x_j$ para um certo j, onde $1 \leq j \leq n$. Neste caso, a distribuição de χ é chamada de *determinística*.

Dica: Você pode usar que vale o seguinte limite:

$$\lim_{x \to 0} x \log(x) = 0 \tag{3}$$

Solução esperada: Como foi fornecido que temos total certeza de que $\chi = x_j$, então $p_j = 1$ e $p_i = 0$ pra todo $i \neq j$. Calculando a entropia de Shannon diretamente da definição (Equação 2) e usando o limite dado pela dica (Equação 3):

$$\begin{aligned} S_{sh}(\chi) &= -p_j \log(p_j) - \sum_{i \neq j} p_i \log(p_i) \\ &= -1 \log(1) - (n-1) \lim_{x \to 0} x \log(x) \\ &= 0 \end{aligned}$$

item ii) Calcule a entropia de Shannon no caso onde temos total desconhecimento sobre qual valor χ pode assumir. Neste caso, todas as probabilidades p_j são iguais (pois a variável χ pode assumir qualquer valor do conjunto $\{x_1, ..., x_n\}$), e portanto a distribuição é chamada de *uniforme*.

Solução esperada: Como temos uma distribuição uniforme $p_j = p$ para todo j temos que a condição de normalização implica que:

$$\begin{aligned}\sum_{i=1}^{n} p_i &= 1 \\ np &= 1\end{aligned}$$

Logo $p_j = p = 1/n$ para todo j. Aplicando isso a Equação 2:

$$\begin{aligned}S_{sh}(\chi) &= -\sum_i p_i \log(p_i) \\ &= -n\frac{1}{n}\log(\frac{1}{n}) \\ &= \log(n)\end{aligned}$$

item iii) Suponha agora que uma variável aleatória χ pode assumir apenas dois valores possíveis, x_1 e x_2, onde a probabilidade de termos $\chi = x_1$ é $p_1 = p$. Calcule a entropia de Shannon de tal variável **em função unicamente da probabilidade** p, e faça um gráfico da entropia em função de p.

Solução esperada: Como $p_1 = p$ e $p_1 + p_2 = 1$, temos $p_2 = 1 - p$. Logo:

$$\begin{aligned}S_{sh}(\chi) &= -p_1\log(p_1) - p_2\log(p_2) \\ &= -p\log(p) - (1-p)\log(1-p)\end{aligned} \tag{4}$$

O grágico de $S_{sh}(p)$ é o típico gráfico de uma função convexa.

item iv) *Responda:* de acordo com o que você obteve nos últimos itens, o que você pode concluir entre a Entropia de Shannon e a informação sobre uma variável aleatória?

Solução esperada: Para total certeza sobre a variável aleatória, temos entropia nula (item i). Para total incerteza, temos uma entropia não nula (item ii). Pelo item iii, pode-se ver que a entropia é uma função convexa das probabilidades. Portanto, a entropia é uma medida de incerteza, sendo maior se maior for a incerteza sobre a variável.

2 *Entropia de Shannon e Entropia Termodinâmica*

É sempre comum definir um sistema através da noção de um *estado físico*. Vamos denotar um estado físico acessível a um sistema pelo símbolo $|\psi\rangle$, meramente sugestivo.

Exemplo: Imagine uma partícula unidimensional. Ela possui, em cada instante de tempo, uma posição x e um momento linear P. Conhecendo a posição e o momento, podemos descrever todo o movimento da partícula, pois conhecemos onde a partícula está ($x(t)$) e pra onde ela está indo ($P(t)$) em todo instante t. Então, o estado $|\psi\rangle$, nesse caso, é definido pelas coordenadas $(x(t), P(t))$ da partícula.

Agora, suponha um sistema termodinâmico com N partículas em um volume V, na qual possui uma energia total E. Suponha também que tal sistema possui o conjunto de estados acessíveis dado por $\{|\psi_1\rangle, |\psi_2\rangle, ..., |\psi_\Omega\rangle\}$, onde cada estado $|\psi_j\rangle$ representa uma diferente configuração interna das partículas do sistema, e denote por p_j a probabilidade do sistema ser encontrado no estado $|\psi_j\rangle$. Com isso, responda:

Questão 2:

item i) Calcule a entropia de Shannon do sistema termodinâmico mencionado. Para isso, assuma que todos os estados $|\psi_j\rangle$ são equiprováveis.

Solução esperada: Essa conta é exatamente igual ao que foi feito no item ii da questão 1, só que agora temos $n = \Omega$:

$$\begin{aligned} S_{sh}(\chi) &= -\sum_i p_i \log(p_i) \\ &= -\Omega\frac{1}{\Omega}\log(\frac{1}{\Omega}) \\ &= \log(\Omega) \end{aligned}$$

item ii) Em aula, vocês viram a célebre equação de *Boltzmann* para a entropia termodinâmica S_t, dada por:

$$S_t = k\log(W) \tag{5}$$

Onde W é o número de estados acessíveis compatíveis com um dado estado termodinâmico (N, V, E). Com base nisso e no item anterior, qual é a relação entre a entropia termodinâmica e a entropia de Shannon para um dado estado termodinâmico (N, V, E)?

Solução esperada: Nesse caso temos $W = \Omega$. Logo:

$$S_t = kS_{sh}$$

Ou seja: a entropia termodinâmica e a entropia de Shannon são iguais, a menos do fator constante k.

item iii) Agora, como você explica a relação entre a entropia termodinâmica e a "desordem"do sistema?

Solução esperada: Como a entropia termodinâmica e a entropia de Shannon são equivalentes, a menos de uma constante, e vimos que a entropia de Shannon encodifica a informação sobre uma variável aleatória, então a entropia termodinâmica encodifica a quantidade de informação que temos sobre o sistema termodinâmico. Se temos pouca informação, temos muito caos/desordem no sistema, e sua entropia será grande.

item iv) Supondo que você conhece $\Omega(N, V, E)$ para um dado sistema com estado termodinâmico (N, V, E), calcule a temperatura e a pressão do sistema em função do número de estados acessíveis $\Omega(N, V, E)$. (**Dica:** Utilize a primeira lei da termodinâmica e a definição de entropia em suas formas diferenciais.)

Solução esperada: Juntando a primeira com a segunda lei, temos: $TdS = dU + pdV$. Também pelo item ii, vimos que $S = kLog(\Omega)$. Fazendo as derivadas parciais adequadas, sob a energia U e o volume V, obtemos:

$$\left(\frac{\partial \log(\Omega)}{\partial U}\right)_{V,N} = \frac{1}{kT}$$
$$\left(\frac{\partial \log(\Omega)}{\partial V}\right)_{U,N} = \frac{P}{kT}$$

3 *Segunda lei da Termodinâmica*

Vamos agora fornecer uma abordagem microscópica para a segunda lei da termodinâmica.

Suponha novamente um sistema termodinâmico com N partículas em um volume V, na qual possui uma energia total E. Tal sistema possui **inicialmente** um conjunto de estados acessíveis dado por $C_0 = \{|\psi_1\rangle, |\psi_2\rangle, ..., |\psi_\Omega\rangle\}$, onde novamente cada estado $|\psi_j\rangle$ representa uma diferente configuração interna das partículas do sistema e $\Omega(N, V, E) \equiv \Omega$ é o número inicial de estados acessíveis ao sistema.

Com isso, responda:

Questão 3:

item i) Calcule a entropia termodinâmica do sistema S_t em função do número de estados acessíveis Ω.

Solução esperada: Isso foi feito na questão 2, item ii: $S = kLog(\Omega)$

item ii) Agora, vale ressaltar que um sistema sofre um processo espontâneo após retirada de vículos sob o sistema, onde tais vículos podem ser vistos como barreiras de potencial.

Por exemplo, uma reação química pode ocorrer após a adição de um catalizador, que diminui a energia mínima de ocorrência da reação; também, um gás escoa por uma válvula após esta ser aberta (nesse caso, a barreira de potencial é a própria válvula). Com base nisso, o que podemos dizer sobre o novo número de estados acessíveis Ω' ao sistema termodinâmico após a retirada de algum vículo? Tal número é maior, menor ou igual ao número inicial Ω?

Solução esperada: Após a retirada dos vículos, os estados anteriormente acessíveis continuam ainda acessíveis. Logo, o número de estados acessíveis após a retirada dos vículos tem que ser maior ou igual ao número inicial de estados acessíveis. Ou seja: $\Omega' \geq \Omega$.

item iii) Calcule a nova entropia termodinâmica S_t' em função do novo número de estados acessíveis Ω' após a retirada de vículos do sistema.

Solução esperada: Novamente: $S' = kLog(\Omega')$

item iv) Por fim, calcule a variação de entropia $\Delta S = S'_t - S_t$ ocasionada pelo processo espontâneo que ocorre após a retirada dos vículos. Qual é o sinal de tal variação?

Solução esperada:

$$\Delta S = S' - S = k \log \frac{\Omega'}{\Omega}$$

Como $\Omega' \geq \Omega$, então $\Delta S \geq 0$.