2021-1, "STATPHYS", AULA 13

OBJETIVOS: INTRODUZIR A ENTROPIA DE SHANNON E MOSTRAR QUE, EM CADA ENSEMBLE DA FÍSICA ESTATÍSTICA, A DISTRIBUIÇÃO DE EQUILÍBRIO CORRESPONDE A UM PRINCÍPIO DE MÁXIMA ENTROPIA.

ENTROPIA DE SHANNON

ESTUDANDO CANAIS DE COMUNICAÇÃO, O MATEMÁTICO E ENGENHEIRO ELÉTRICO CLAUDE SHANNON CONCEBEU A TEORIA DE INFORMAÇÃO E INTRODUZIU A NOÇÃO DA ENTROPIA DE SHANNON DE UMA V.A. DISCRETA,

$$\boxed{S = -K \sum_{i=1}^{N} p_i \cdot \log_b p_i} \quad ,$$

ONDE K É UMA CONSTANTE POSITIVA, b É A BASE DO LOGARITMO E

$$p_i \equiv \mathbb{P}(A_i) , \quad \bigcup_{i=1}^{N} A_i = \Omega , \quad i \neq j \Rightarrow A_i \cap A_j = \emptyset .$$

EM TEORIA DE INFORMAÇÃO, $K = 1$, $b = 2$ E A ENTROPIA ("INCERTEZA", "FALTA DE INFORMAÇÃO", MAS NÃO "DESORDEM") É MEDIDA EM BITS. EM FÍSICA, $K \to K_B$ E $b \to e$.

QUAL É A MOTIVAÇÃO? VAMOS IMAGINAR UMA "BUSCA POR BISSECÇÃO", EM QUE UM "INVESTIGADOR" DESEJA DETERMINAR QUAL FOI A REALIZAÇÃO A_i DA V.A. PERGUNTANDO A UM "ORÁCULO" REPETIDAMENTE SE A REALIZAÇÃO ENCONTRA-SE EM UM CERTO EVENTO COMPOSTO DE PROBABILIDADE

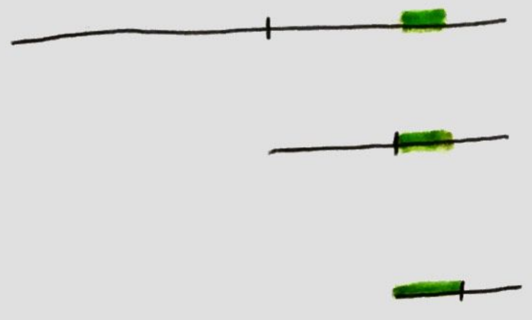
IGUAL À METADE DA MASSA PROBABI-LÍSTICA REMANESCENTE EM CADA ETA-PA.

ESQUERDA?

$i=1$ NÃO!

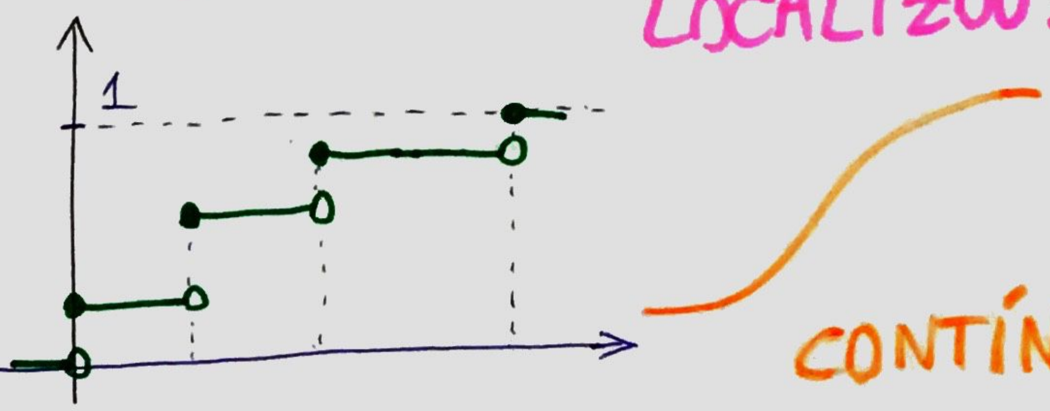
$i=2$ NÃO!

$i=3$ SIM!



ORÁCULO: PARE! LOCALIZOU!

$F_X(x) = \mathbb{P}(X \leq x)$



CONTÍNUO

SE $p_i \approx \frac{1}{2^{k_i}}$ (OU SEJA, k_i É O MENOR INTEIRO POSITIVO TAL QUE $p_i 2^{k_i} \geq 1$),

ENTÃO A <u>QUANTIDADE</u> <u>DE</u> <u>PERGUNTAS</u> <u>BINÁRIAS</u> NA INVESTIGAÇÃO É k_i, UMA GRANDEZA ALEATÓRIA QUE DEPENDE <u>DE</u> p_i, $k_i = \log_2 2^{k_i} = -\log_2 2^{-k_i} =$

$= - \log_2 p_i$.

O VALOR MÉDIO DESSA "INCERTEZA" VARIÁVEL É

$$\boxed{\langle -\log_2 p(X) \rangle},$$

ONDE $p(X)$ É A FUNÇÃO QUE A CADA REALIZAÇÃO x_i ATRIBUI A IMAGEM $p(x_i) = \mathbb{P}(X = x_i)$. SENDO UMA MÉDIA EM X,

$$\langle -\log_2 p(X) \rangle = \sum_{i=1}^{N} p_i \left[-\log_2 p_i \right]$$

$$= - \sum_{i=1}^{N} p_i \cdot \log_2 p_i \ .$$

A ENTROPIA DE SHANNON É NÃO NEGATIVA E ANULA-SE QUANDO UM DOS EVENTOS A_i É CERTO, POIS

$$\boxed{x \log_b x \xrightarrow[x \to 0^+]{} 0}.$$

EM UM CONTEXTO FÍSICO,

$$\boxed{S = -k_B \sum_i p_i \log p_i}$$

E VEREMOS AGORA QUE ESTA EXPRESSÃO ATINGE COMO MÁXIMO

$$\boxed{S = k_B \log \Omega},$$

A ENTROPIA DE BOLTZMANN NO ENSEMBLE MICROCANÔNICO, COM DISTRIBUIÇÃO UNIFORME $p_i = \frac{1}{\Omega}$.

$$S_{MICRO} = -k_B \sum_{i=1}^{\Omega} \frac{1}{\Omega} \log \frac{1}{\Omega} = -k_B \cdot \Omega \frac{1}{\Omega} \log \Omega^{-1}$$

$$= k_B \log \Omega.$$

POR QUÊ É UM MÁXIMO? VAMOS RESOLVER ISSO COM <u>MULTIPLICADORES DE LAGRANGE</u>, POIS HÁ UM <u>VÍNCULO</u>,

$$\sum_{i=1}^{N} p_i = 1.$$

NO CÁLCULO, "EXTREMIZAMOS" $f = f(x,y)$ SUJEITA A $g(x,y) = 0$ IMPONDO $\nabla f = \lambda \nabla g$.

EM FÍSICA, USAMOS DIFERENCIAIS,

$$\sum_{i=1}^{N} p_i = 1 \quad (1) \Rightarrow \sum_i \delta p_i = 0 \quad (2)$$

$$S = -\sum_{i=1}^{N} p_i \log p_i \quad (3) \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \delta S = -\sum_i \left[\delta p_i \log p_i + p_i \cdot \frac{1}{p_i} \delta p_i\right] \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \delta S = -\sum_i \delta p_i (1 + \log p_i) \quad (4)$$

E IMPOMOS

$$-\sum_i \delta p_i (1 + \log p_i) = \lambda . \sum_i \delta p_i \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \sum_i \delta p_i (1 + \lambda + \log p_i) = 0 \Rightarrow$$

$$\Rightarrow 1 + \lambda + \log p_i = 0 \Rightarrow \boxed{p_i = C} \quad (5) \ (\text{CTE})$$

(5) EM (1): $\sum_{i=1}^{N} C = 1 \Rightarrow C = \frac{1}{N}$

$\therefore p_i = \frac{1}{N}$ E $S^* = \log N$.

ENSEMBLE CANÔNICO

QUAL É A DISTRIBUIÇÃO DE PROBABILIDADE QUE MAXIMIZA A ENTROPIA DE SHANNON SOB A RESTRIÇÃO ADICIONAL DE SATISFAZER UM VALOR MÉDIO ESPECIFICADO?

EXPLICITAMENTE, VAMOS CONSIDERAR UM SISTEMA DE N UNIDADES (UM ENSEMBLE!), CADA UMA DAS QUAIS COM ALGUMA ENERGIA DO CONJUNTO DE ENERGIAS $\{E_i\}$ ("ESTADOS"). A POPULAÇÃO DE CADA ESTADO E_i É n_i, E O SISTEMA DEVE TER ENERGIA MÉDIA U.

$\sum_i n_i = N$	$\sum_i n_i E_i = N . U$	$p_i = \frac{n_i}{N}$

$$\begin{cases} S = -K_B \sum_i p_i \log p_i & \rightarrow \text{FUNÇÃO OBJETIVO} \\ \sum_i p_i = 1 & \\ \sum_i p_i E_i = U & \end{cases} \quad \left.\begin{matrix} \sum_i p_i = 1 \\ \sum_i p_i E_i = U \end{matrix}\right\} \text{VÍNCULOS}$$

$$\begin{cases} \delta S = -K_B \sum_i \delta p_i (1 + \log p_i) \\ \sum_i \delta p_i = 0 \\ \sum_i \delta p_i E_i = 0 \end{cases} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow -K_B \sum_i \delta p_i (1 + \log p_i) = \lambda_1 \sum_i \delta p_i + \lambda_2 \sum_i \delta p_i E_i \Rightarrow$$

$$\Rightarrow 0 = \sum_i \delta p_i \left\{ -K_B (1 + \log p_i) - \lambda_1 - \lambda_2 E_i \right\} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow 0 = -K_B (1 + \log p_i) - \lambda_1 - \lambda_2 E_i \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \boxed{p_i = Z^{-1} \cdot \underbrace{e^{-\beta E_i}}_{\text{FATOR DE BOLTZMANN}}}$$

DISTRIBUIÇÃO DE GIBBS

PARA "CONSTANTES QUAISQUER" β E Z^{-1}.

$$1 = \sum_i p_i \Rightarrow \boxed{Z = \sum_i e^{-\beta E_i}}$$

FUNÇÃO PARTIÇÃO

$$\boxed{U = \sum_i p_i E_i = \frac{\sum_i E_i e^{-\beta E_i}}{\sum_i e^{-\beta E_i}}} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \log Z$$

β É DETERMINADO POR ESSA EQUAÇÃO, MAS JÁ SABEMOS QUE ELE É A TEMPERATURA INVERSA

$$\boxed{\beta = \frac{1}{k_B T}},$$

PELA TERMODINÂMICA. VEJAMOS! BUSCAMOS A ENERGIA LIVRE DE HELMHOLTZ, $\boxed{F = U - TS}$, DE MODO QUE

$$dF = dU - d(TS) = \{TdS - PdV + \mu dN\} - SdT - TdS \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \boxed{dF = -SdT - PdV + \mu dN}$$

E $U = F + TS = F - T\frac{\partial F}{\partial T} = -T^2 \frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{F}{T}\right) =$

$$= \frac{\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{F}{T}\right)}{\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{1}{T}\right)} = \frac{\partial(F/T)}{\partial(1/T)} = \frac{\partial(F/k_B T)}{\partial(1/k_B T)}.$$

□ RESGATE MATEMÁTICO:

$$\left.\begin{array}{l} g = g(x,y) \\ \tilde{f}(g,y) \\ f = f(x,y) \end{array}\right\} \quad \boxed{f(x,y) = \tilde{f}(g(x,y),y)}$$

$$\frac{\partial f}{\partial x} = \frac{\partial \tilde{f}}{\partial g}(g(x,y),y) \cdot \frac{\partial g}{\partial x}$$

$$\therefore \boxed{\frac{\partial f/\partial x}{\partial g/\partial x} = \frac{\partial \tilde{f}}{\partial g}(g(x,y),y)} \quad \square$$

PARECE "NATURAL" IDENTIFICAR

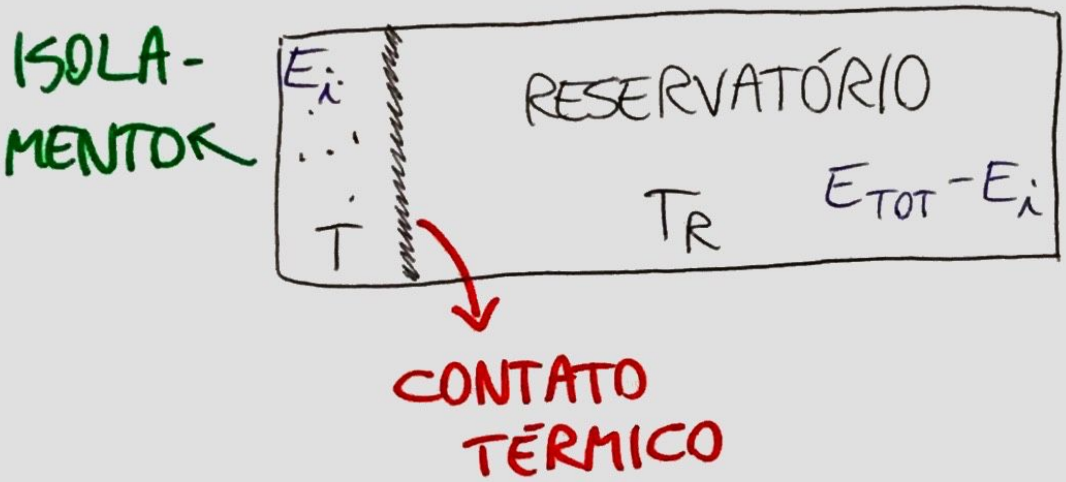
$$\boxed{\beta = \frac{1}{K_B T}} \quad \text{E} \quad \boxed{F = -K_B T \log Z}.$$

MACRO MICRO

OPERACIONALMENTE, É ISSO MESMO, $\boxed{Z \rightarrow F \rightarrow \text{TUDO!}}$. PORÉM, DISCUTIREMOS MAIS TARDE SUTILEZAS CONCEITUAIS RELACIONADAS AO LIMITE TERMODINÂ

MICO.

PARA COMPARAÇÃO, REVISEMOS A "DEDUÇÃO" MAIS TRADICIONAL DA DISTRIBUIÇÃO DE GIBBS.



p_i : PROB. DO i-ÉSIMO MICROESTADO, DE ENERGIA E_i

INDEPENDÊNCIA

$$p_i = \frac{\Omega_{TOT}(E_i, E_{TOT}-E_i)}{\sum_j \Omega_{TOT}(E_j, E_{TOT}-E_j)} \propto \Omega(E_i).\Omega_R(E_{TOT}-E_i) =$$

$$= 1.\Omega_R(E_{TOT}-E_i) = \exp \log \Omega_R(E_{TOT}-E_i) \approx$$

$$\approx \exp\left\{ \log \Omega_R(E_{TOT}) - \frac{E_i}{k_B} \frac{k_B \partial \log \Omega_R}{\partial U}\bigg|_{U=E_{TOT}} \right\} \propto$$

$$\propto e^{-E_i/k_B T}$$

PODERÍAMOS TER FEITO UMA ANÁLISE MELHOR:

U: ENERGIA MÉDIA DO SISTEMA

$$p_i = \frac{\Omega_{TOT}(E_i, E_{TOT}-E_i)}{\sum_j \Omega_{TOT}(E_j, E_{TOT}-E_j)} =$$

$$= \frac{\Omega_R(E_{TOT}-E_i)}{\Omega_{TOT}(E_{TOT})} = \frac{\exp\{K_B^{-1} S_R(E_{TOT}-E_i)\}}{\exp\{K_B^{-1} S_{TOT}(E_{TOT})\}} =$$

$$= \frac{\exp\{K_B^{-1}[S_R((E_{TOT}-U)+(U-E_i))]\}}{\exp\{K_B^{-1}\underbrace{[S(U)+S_R(E_{TOT}-U)]}_{\text{ADITIVIDADE DA ENTROPIA}}\}} \approx$$

$$\approx \frac{\exp\{K_B^{-1}[S_R(E_{TOT}-U)+(U-E_i)\,\partial/\partial U_R\, S_R(E_{TOT}-U)]\}}{\exp\{K_B^{-1}[S(U)+S_R(E_{TOT}-U)]\}} =$$

$$= e^{[U-T.S(U)]/K_BT} \cdot e^{-E_i/K_BT}$$

[CALLEN] INTERPRETOU DIRETAMENTE $U-T.S(U)$ COMO F, MAS HÁ UMA HIPÓTESE IMPLÍCITA...