

Exercício extra e opcional. Vale 0,5 ponto na nota final.

Data de entrega: 07/12/2022

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 variável aleatória. A grosso modo<sup>1</sup>, uma variável aleatória  $\chi$  é uma variável que pode assumir um valor do conjunto de valores  $\{x_1, \dots, x_n\}$ , onde conhecemos a probabilidade  $p_j$  de obtermos  $\chi = x_j$ . O conjunto  $\{p_1, \dots, p_n\}$  é muitas vezes chamado de *distribuição de probabilidades da variável  $\chi$* , e sempre satisfaz a seguinte *condição de normalização*:

$$\sum_{i=1}^n p_i = 1 \quad (1)$$

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

---

<sup>1</sup>Há formas mais formais de definir uma variável aleatória, com  $\sigma$ -Álgebras, mas isso não será necessário aqui.

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

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

**Questão 1:**

**item i)** Calcule a entropia de Shannon no caso onde temos a total certeza de que a variável aleatória  $\chi$  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  $\chi$  é chamada de *determinística*.

*Dica:* Você pode usar que vale o seguinte limite:

$$\lim_{x \rightarrow 0} x \log(x) = 0 \quad (3)$$

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

**item iii)** Suponha agora que uma variável aleatória  $\chi$  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  $p$ .

**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?

## 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  $\{|\psi_1\rangle, |\psi_2\rangle, \dots, |\psi_\Omega\rangle\}$ , 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.
- item ii)** Em aula, vocês viram a célebre equação de *Boltzmann* para a entropia termodinâmica  $S_t$ , dada por:

$$S_t = k \log(W) \quad (4)$$

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  $(N, V, E)$ ?

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

### 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  $C_0 = \{|\psi_1\rangle, |\psi_2\rangle, \dots, |\psi_\Omega\rangle\}$ , 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  $\Omega$ .
- item ii)** Agora, vale ressaltar que um sistema sofre um processo espontâneo após retirada de vínculos sob o sistema, onde tais vínculos 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 escoar 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  $\Omega'$  ao sistema termodinâmico após a retirada de algum vínculo? Tal número é maior, menor ou igual ao número inicial  $\Omega$ ?
- item iii)** Calcule a nova entropia termodinâmica  $S'_t$  em função do novo número de estados acessíveis  $\Omega'$  após a retirada de vínculos do sistema.
- 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 vínculos. Qual é o sinal de tal variação?