



Universidade Estadual de Maringá
Centro de Ciências Exatas
Departamento de Física

Trabalho de Conclusão de Curso

Tópicos em Termodinâmica e Mecânica Estatística

Acadêmico: André Seiji Sunahara

Orientador: Prof. Breno Ferraz de Oliveira

Maringá, 19 de dezembro de 2017



Universidade Estadual de Maringá
Centro de Ciências Exatas
Departamento de Física

Trabalho de Conclusão de Curso

Tópicos em Termodinâmica e Mecânica Estatística

Trabalho de Conclusão de Curso ao Departamento de Física da Universidade Estadual de Maringá, sob orientação do professor Breno Ferraz de Oliveira, como parte dos requisitos para obtenção do título de bacharel em Física

Acadêmico: André Seiji Sunahara

Orientador: Prof. Breno Ferraz de Oliveira

Maringá, 19 de dezembro de 2017

Sumário

| | |
|---|-----------|
| Agradecimentos | ii |
| Introdução | 1 |
| 1 Por que a temperatura do ponto triplo da água foi escolhida como 273,16 K? | 3 |
| 1.1 Coeficiente angular do gráfico $P \times T$ | 4 |
| 1.2 Extrapolação no gráfico $(P_v/P_g)_V \times P_g$ | 7 |
| 2 Entropia | 9 |
| 2.1 Um breve histórico do desenvolvimento da entropia na termodinâmica | 9 |
| 2.2 A Entropia da Termodinâmica | 11 |
| 2.2.1 Máquinas Térmicas | 11 |
| 2.2.2 Processos Irreversíveis | 12 |
| 2.2.3 Máquina de Carnot | 12 |
| 2.2.4 Teorema de Clausius | 17 |
| 2.2.5 Entropia | 21 |
| 2.2.6 Degradação da Energia - O Significado Físico da Entropia | 26 |
| 2.3 Transformada de Legendre e as Energias Livres | 27 |
| 2.3.1 Transformada de Legendre | 27 |
| 2.3.2 Energia Livre de Helmholtz | 31 |
| 2.3.3 Energia Livre de Gibbs | 33 |
| 2.3.4 Entropia e Natureza ¹ | 34 |
| 2.4 Entropia da Mecânica Estatística | 35 |
| 2.4.1 Sistema Isolado | 35 |
| 2.4.2 Sistema em Contato com um Reservatório Térmico | 39 |
| 2.4.3 Desordem e Entropia | 41 |
| 2.5 Entropia e Complexidade | 42 |
| Conclusões | 46 |
| Referências Bibliográficas | 47 |

¹A discussão nessa seção foi motivada pelo livro “Big Picture” de Sean Carroll [12]

Agradecimentos

Aos meus pais, José Sunahara e Sandra Enomoto, que nunca mediram esforços para que eu tivesse condições emocionais e financeiras para estudar. Durante o período de transição entre os cursos, nunca disseram que estava errado e sempre me apoiaram.

À minha irmã, Isadora Mayumi Sunahara, pelas conversas, as risadas e o apoio.

À minha namorada, Thaís Miyuki Igari, pelo apoio, pelas conversas e toda a preocupação comigo.

Ao professor Renato Cardoso Nery, por ter me introduzido no departamento de física da UEM.

Aos professores Breno Ferraz de Oliveira e Hatsumi Mukai, que sempre foram grandes incentivadores em meu caminho dentro da física. Grandes exemplos como professores, não só pela didática, mas também pela preocupação com o aprendizado dos alunos. E, além disso, pessoas de grandíssimo valor e consideração.

Em especial ao professor Breno, por sempre ter me orientado com paciência e dedicação com ensinamentos sobre física e sobre a vida.

Aos demais professores que fizeram parte da minha jornada até aqui.

Aos amigos da engenharia química, que me apoiaram ao saberem da mudança de curso e pela companhia nos primeiros anos de faculdade.

Aos amigos dentro da física, que me acolheram sem pensar duas vezes, depois de uma experiência não tão boa dentro da engenharia química após o retorno do intercâmbio.

E, finalmente, à Capes pelo suporte financeiro.

Introdução

Ao longo da graduação em física, há uma preocupação muito grande com o domínio e o aperfeiçoamento das ferramentas matemáticas que são, de fato, muito importantes para o aprendizado. Porém, quando isso se sobrepõe ao entendimento do significado físico dos fenômenos estudados, a formação do aluno não é completa, uma vez que a assimilação de ambas as partes é necessária. Um exemplo clássico disso é a utilização da transformada de Legendre para obtenção dos potenciais termodinâmicos. Como é realizado o processo da transformada de Legendre? Por que se faz necessária a utilização de novos potenciais termodinâmicos além da energia interna e da entropia? Qual o significado físico desses potenciais termodinâmicos? Essas são perguntas que, muitas vezes, um acadêmico que estudou termodinâmica não consegue responder. Por isso, o objetivo desse trabalho é aprofundar o conhecimento em alguns tópicos da física.

O intuito inicial era abordar uma variedade de problemas em diversos campos da física: termodinâmica, mecânica estatística, eletromagnetismo e física moderna. No entanto, ao decorrer do processo, aprofundou-se o estudo de problemas e conceitos termodinâmicos, o que levou a uma mudança de sua essência, que se tornou uma revisão bibliográfica de tópicos da termodinâmica e mecânica estatística. Desta forma, o trabalho está exposto conforme se segue:

O primeiro capítulo apresenta uma breve contextualização histórica sobre o desenvolvimento dos termômetros, para depois introduzir o termômetro a gás a volume constante. Com ele, explica-se o porquê de a temperatura do ponto triplo da água ser exatamente 273,16 K por meio de dois métodos: a determinação do coeficiente angular de um gráfico de pressão por temperatura; e a extrapolação em um gráfico $(P_v/P_g)_V \times P_g$.

O segundo capítulo é voltado integralmente para a questão da entropia. Novamente, há uma apresentação dos fatos históricos, dessa vez, em torno do desenvolvimento das máquinas térmicas e sua relação com a origem da ideia de entropia. Em seguida, são discutidos tópicos necessários para a formação da ideia de entropia: as máquinas térmicas; o conceito de irreversibilidade; a máquina de Carnot e como, a partir dela, deriva-se não só a noção de entropia na termodinâmica, como também o conceito de temperatura absoluta independente do fluido termodinâmico, diferentemente do capítulo anterior em que se utilizou um termômetro a gás. Além disso, por meio de uma máquina irreversível, entende-se o significado físico da entropia como sendo a degradação da energia disponível para realizar trabalho. Posteriormente, para quantificar o quanto de energia não foi degradada, se faz uso da transformada de Legendre a fim de obter novos potenciais termodinâmicos, cujo significado físico é exatamente a energia disponível para realizar trabalho dadas certas condições. A energia disponível, também conhecida como energia livre, é essencial para o que se conhece como vida, por isso, uma seção é dedicada inteiramente para uma breve explicação sobre o processo por que a energia livre passa desde a emissão de fótons pelo sol até sua utilização pelos organismos vivos. Após um entendimento da entropia do ponto de vista macroscópico, apresenta-se a entropia da mecânica estatística num

viés microscópico, relacionando-a com a entropia da termodinâmica e entendendo seu significado como a desordem de um sistema. Por fim, aborda-se a conexão da entropia com complexidade.

Capítulo 1

Por que a temperatura do ponto triplo da água foi escolhida como 273,16 K?

Para se entender melhor o conceito de temperatura, é importante analisar a partir de quais abordagens pode-se estudá-la. Em geral, a explicação dos fenômenos físicos, pode ser realizada a partir de três perspectivas: macroscópica, mesoscópica e microscópica.

No âmbito da física microscópica, o estudo dos efeitos térmicos é realizado por meio da mecânica estatística, que busca a interpretação das propriedades da matéria em um nível atômico [1], sendo a teoria que explica a ligação entre as características das entidades microscópicas e as grandezas macroscópicas.

A física mesoscópica estuda sistemas em que tanto o tratamento microscópico quanto o macroscópico falham em explicar. É o caso dos cristais líquidos, cujo comportamento é explicado por meio da escolha de um vetor diretor que representa o comportamento das moléculas ao redor de um ponto e, a partir disso, o sistema pode ser descrito.

A termodinâmica, pelo contrário, tem uma interpretação intrinsecamente macroscópica da matéria. Por exemplo, a pressão de um gás é uma variável que representa o valor médio da transferência de momento das colisões das partículas com as paredes de um reservatório que o contém. Por isso, não é razoável falar sobre a pressão de um sistema de 4 ou 5 partículas, visto que essa não seria uma medida estatística significativa, seu erro seria muito grande devido ao pequeno tamanho da amostra. Porém, quando se tratam de substâncias termodinâmicas, a amostra geralmente é composta por um número da ordem de 10^{23} partículas. Portanto, essas médias têm significância estatística [2]. A temperatura, nesse sentido, é uma variável que está relacionada com a energia cinética média das partículas.

A primeira tentativa de mensurar os efeitos da temperatura aconteceu com Galileu em 1597, quando criou o termoscópio. Como o termoscópio não possuía escala, era possível apenas diferir a sensação térmica quente da fria [3]. Com o passar do tempo, a partir da necessidade de mensurar a temperatura quantitativamente, o termômetro foi criado.

Neste trabalho, a referência será o termômetro de gás a volume constante (Figura 1.1), cujo gás se encontra no bulbo que está ligado a um manômetro de mercúrio de tubo aberto. O gás dilata ou contrai de acordo com a temperatura do sistema com que o termômetro está em contato térmico, variando a pressão dentro do bulbo. A pressão P do gás pode ser encontrada pela relação

$$P = P_0 + \rho gh , \quad (1.1)$$

em que P_0 é a pressão atmosférica, ρ é a densidade do mercúrio, g o valor da aceleração da gravidade local e h o valor do desnível do mercúrio assim como indicado na Figura 1.1. A medida de interesse é o valor da pressão aferido por meio do desnível da coluna de mercúrio que, posteriormente, será relacionado com o valor da temperatura.

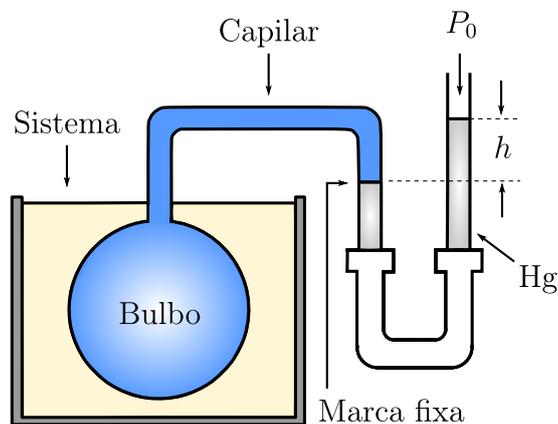


Figura 1.1: Termômetro de gás a volume constante.

Inicialmente, os valores de referência da temperatura foram escolhidos a partir da conveniência do ponto de vista prático. O dinamarquês Ole Røemer (1644-1710) fixou o número 8 de sua escala como sendo a temperatura mais baixa da neve no inverno mais rigoroso e na escala de 60 a temperatura da água fervente. Dessa maneira, a temperatura do corpo humano seria representada pelo número 22,5. A escolha desse limite inferior seria muito conveniente, visto que rotineiramente a temperatura não poderia ser mais baixa do que essa [3].

Posteriormente, Anders Celsius (1701-1744) utilizou as temperaturas de referência como sendo os pontos de congelamento e ebulição da água à pressão normal (ao nível do mar). E atribuiu a essa diferença de temperatura o valor de 100° , sendo a temperatura de congelamento fixada a 0° e a temperatura de ebulição da água fixada a 100° , dando origem à famosa escala centígrada de temperatura [3].

Assim sendo, pode se observar o surgimento de várias escalas de temperatura que têm como característica principal a praticidade, refletida na escolha de pontos de referência como sendo temperaturas típicas do cotidiano. Porém, com o surgimento da segunda lei da termodinâmica, verificou-se a necessidade da criação de escalas absolutas, como a Rankine e a Kelvin, cujo zero de temperatura é a temperatura mais baixa possível, o zero absoluto.

Emerge então o questionamento: por que a temperatura do ponto triplo da água foi escolhida como $273,16\text{ K}$ na escala absoluta de temperatura Kelvin? Para responder essa pergunta, utilizar-se-ão dois métodos apresentados nas duas seções seguintes.

1.1 Coeficiente angular do gráfico $P \times T$

A equação que descreve o comportamento de um gás ideal é dada por

$$PV = NRT . \quad (1.2)$$

Todos os gases se comportam idealmente no limite de densidades suficientemente baixas, pois as interações intermoleculares podem ser desconsideradas [4]. Nesse sentido, todas as considerações realizadas nesta seção levarão em conta esse limite, a fim de que a equação (1.2) seja válida. Para o termômetro de gás a volume constante, isso é alcançado quando a massa de gás inserida no bulbo é muito pequena, tal que $P \rightarrow 0$.

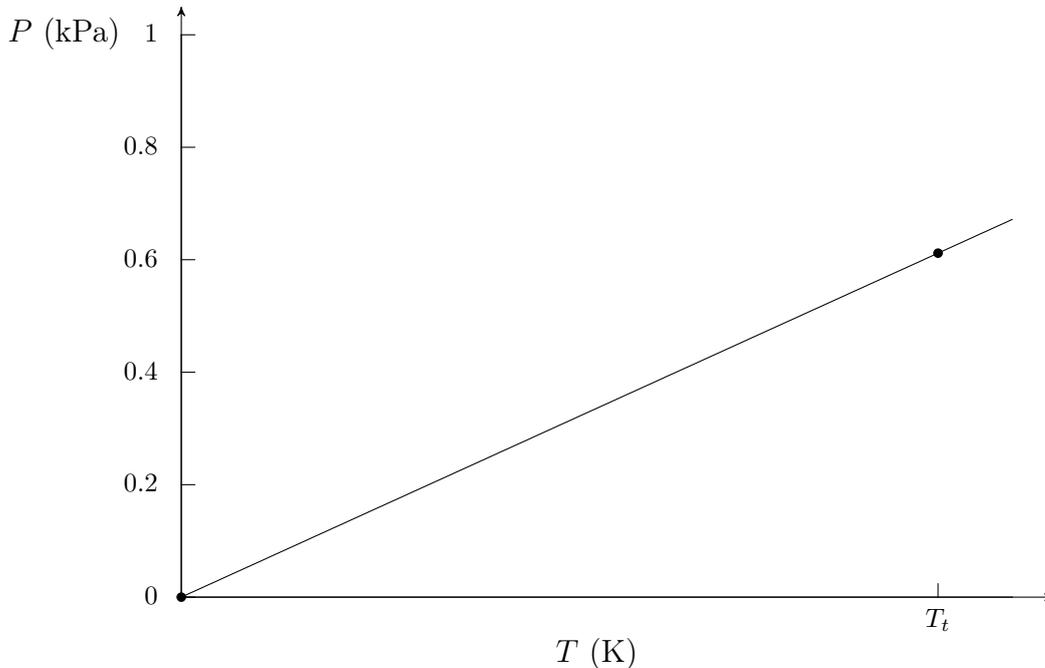


Figura 1.2: Gráfico $P \times T$, para T como temperatura absoluta.

A Figura 1.2 representa a relação $P \times T$ para o gás ideal, em que temperatura está em escala absoluta, isto é, $T = 0$ quando $P = 0$. O gás está em seu estado quântico fundamental e se torna completamente ordenado [5]. O coeficiente angular da reta é dado por

$$m = \frac{P - P_0}{T - T_0} .$$

Apenas dois pontos são necessários para definir a temperatura absoluta, usualmente são escolhidos: o zero absoluto, em que $T = 0$ e $P = 0$, e o ponto triplo da água

$$m = \lim_{P_t \rightarrow 0} \left(\frac{P_t - 0}{T_t - 0} \right) , \quad (1.3)$$

em que P_t é a pressão do gás no ponto triplo da água e T_t a temperatura no ponto triplo da água¹.

Relacionando o coeficiente angular de dois pontos, um qualquer e o outro definido como o ponto triplo da água, ambos em relação ao zero absoluto, a temperatura absoluta pode ser definida como sendo

¹A pressão P_t da equação (1.4) é a pressão do gás no bulbo do termômetro quando em contato com a temperatura do ponto triplo da água e não a pressão da água em seu ponto triplo.

$$T = 273,16 \text{ K} \lim_{P_t \rightarrow 0} \left(\frac{P}{P_t} \right), \quad (1.4)$$

em que T é uma temperatura qualquer, P é uma pressão qualquer do gás e $273,16 \text{ K}$ é a temperatura absoluta no ponto triplo da água.

O ponto triplo da água foi escolhido para calibração de um termômetro de gás ideal a volume constante, pois a pressão e a temperatura são bem definidas nesse estado ($P = 0,61 \text{ kPa}$ e $T = 0,01 \text{ °C}$), o que não ocorre para o ponto de gelo (0 °C) nem de ebulição da água (100 °C) que precisam de um valor de pressão a ser fixado (para esses pontos é escolhido o valor $101,325 \times 10^3 \text{ Pa}$ ou, equivalentemente, 1 atm). Além desses pontos, ainda são comumente utilizados, também à pressão de 1 atm : pontos de ebulição do oxigênio ($-182,97 \text{ °C}$) e do enxofre ($444,60 \text{ °C}$) e pontos de fusão da prata ($960,80 \text{ °C}$) e do ouro ($1063,00 \text{ °C}$) [2]. Lembrando, novamente, que, como a pressão da equação (1.4) é correspondente ao gás, os valores mencionados anteriormente são usados como referência, mas para efetivamente mensurar a temperatura, é necessário analisar a pressão do gás dentro do bulbo. Para definir a temperatura absoluta de uma maneira independente da substância, é necessário recorrer à segunda lei da termodinâmica que será apresentada no capítulo seguinte [1]. Porém, por que foi escolhido justamente o valor $273,16 \text{ K}$ para o valor da temperatura absoluta do ponto triplo da água?

Para responder essa questão, considera-se agora os dois pontos mais rotineiros: o ponto de gelo e o ponto de ebulição da água. Calculando as temperaturas T_g , do ponto de gelo da água, e T_v , do ponto de vapor da água, a partir desses dois pontos no gráfico e utilizando o valor do coeficiente angular da equação (1.3)

$$T_g = \lim_{P_g, P_t \rightarrow 0} \left(P_g \frac{T_t}{P_t} \right), \quad T_v = \lim_{P_v, P_t \rightarrow 0} \left(P_v \frac{T_t}{P_t} \right). \quad (1.5)$$

Impondo a restrição de que a escala seja centígrada como a Celsius e dando o nome à nova escala de Kelvin (K), tem-se

$$\boxed{T_v - T_g = 100 \text{ K}}. \quad (1.6)$$

Substituindo as equações (1.5) na equação (1.6), obtém-se

$$\lim_{P_v, P_g, P_t \rightarrow 0} \left[(P_v - P_g) \frac{T_t}{P_t} \right] = 100 \text{ K},$$

$$T_t = \lim_{P_v, P_g, P_t \rightarrow 0} \left(100 \frac{P_t}{P_v - P_g} \right) \text{ K}.$$

Tendo os valores experimentais das pressões do gás para o ponto triplo, de gelo e de ebulição da água, é possível determinar a temperatura absoluta do ponto triplo da água como sendo

$$\boxed{T_t = 273,16 \text{ K}}. \quad (1.7)$$

Passando, agora, para o outro método.

1.2 Extrapolação no gráfico $(P_v/P_g)_V \times P_g$

Considere novamente o termômetro de gás a volume constante descrito no começo da seção (Figura 1.1). Suponha que haja uma massa M_0 de um gás A dentro do bulbo. Nota-se que, ao envolvê-lo por água em sua temperatura de congelamento, ele possuirá uma pressão P_{0g} no ponto de gelo. Colocando, agora, o bulbo em contato com água na temperatura de ebulição, nota-se que a pressão aumenta para um valor P_{0v} .

Para analisar o efeito da massa no valor da pressão do gás, retira-se um pouco do gás até que se reduza a um valor $M_1 < M_0$ e verifica-se que tanto P_v quanto P_g diminuem para valores P_{1g} e P_{1v} menores do que os anteriores para um mesmo volume V . Se a massa do gás for diminuída para M_2 , os valores das pressões decaem para P_{2g} e P_{2v} .

Após aferir os valores de pressão do gás A para os respectivos valores de massa M , faz-se o mesmo para um gás B diferente do gás A . E, então, constrói-se o gráfico $(P_v/P_g)_V \times P_g$ representado na Figura 1.3 a seguir.

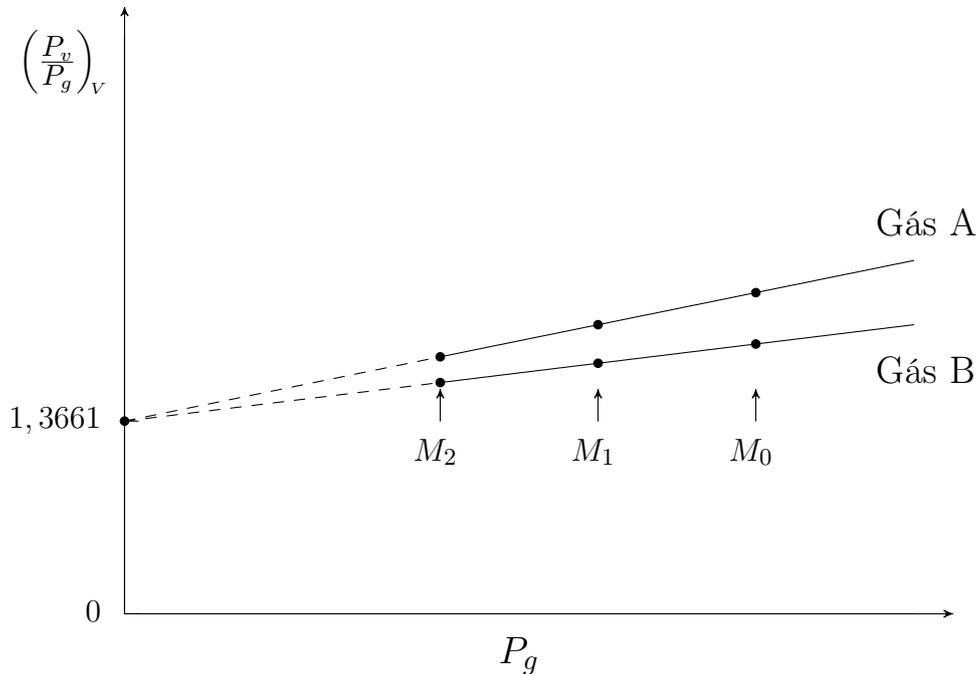


Figura 1.3: Gráfico $(P_v/P_g)_V \times P_g$, comparando dois gases diferentes A e B .

Esta Figura 1.3 pode também ser interpretada como sendo a representação da variável $(P_v/P_g)_V$ em função da massa M , já que a diminuição de P_g reflete a diminuição da massa M . Além disso, observa-se que os dados se ajustam a duas retas diferentes respectivas a cada um dos gases. Porém, um comportamento é comum: caso a reta seja extrapolada de maneira que $M \rightarrow 0$, verifica-se que ambas as retas coincidem no eixo das ordenadas para o valor de $\approx 1,3661$ [2]. Isso representa a situação em que quase todo gás é tirado do bulbo e as pressões do ponto de gelo e de vapor são medidas. Quando há tão pouco gás tal que $P_g \rightarrow 0$, a razão $(P_v/P_g)_V \rightarrow 1,3661$ para qualquer gás, visto que, a baixas pressões, todos os gases tendem ao comportamento de um gás ideal [1]. Para um mesmo volume V , utilizando a lei dos gases ideais, tem-se que

$$\boxed{\lim_{P_v, P_g \rightarrow 0} \left(\frac{P_v}{P_g} \right)_V = \frac{T_v}{T_g} \approx 1,3661} \quad (1.8)$$

Aplicando a restrição de que a diferença temperatura entre o ponto de gelo e de ebulição da água deve ser de 100 unidades na nova escala denominada Kelvin (K)

$$\boxed{T_v - T_g = 100 \text{ K}} . \quad (1.9)$$

Resolvendo o sistema das equações (1.8) e (1.9), obtém-se que

$$1,3661 T_g - T_g \approx 100 \text{ K} ,$$

$$\boxed{T_g \approx 273,15 \text{ K}} , \quad \boxed{T_v \approx 373,15 \text{ K}} , \quad (1.10)$$

e a temperatura correspondente do ponto triplo da água nessa escala é de 273,16 K.

Pode-se analisar que o fator determinante em ambos os métodos para se definir a temperatura do ponto triplo da água como sendo 273,16 K é que a diferença entre o ponto de gelo e o ponto de ebulição da água tem de ser 100 unidades. Sem isso, o resultado poderia ser qualquer outro e dependeria exclusivamente de uma restrição entre temperaturas. Por exemplo, se fosse aplicada a restrição

$$\boxed{T_v - T_g = 50 \text{ X}} ,$$

obter-se-iam valores diferentes para os pontos de referência da água nessa nova escala hipotética X

$$\boxed{T_g \approx 136,58 \text{ X}} , \quad \boxed{T_v \approx 186,58 \text{ X}} , \quad \boxed{T_t \approx 136,585 \text{ X}} .$$

A seguir, no próximo capítulo, tratar-se-á da questão sobre a entropia.

Capítulo 2

Entropia

Para estudar e entender a entropia, é preciso voltar até sua origem nos séculos XVIII e XIX, que está intimamente ligada com o surgimento da termodinâmica. A abordagem desse capítulo da História da Física será realizada em linhas gerais com principal objetivo de se estabelecer uma sequência lógica dos acontecimentos e embasar os métodos utilizados nas seções seguintes.

2.1 Um breve histórico do desenvolvimento da entropia na termodinâmica

Os conceitos de entropia, calor, trabalho e energia estão fortemente correlacionados. Por isso, pode se dizer que o desenvolvimento da noção de entropia se intensifica a partir do surgimento da teoria sobre calor no século XVIII.

Inicialmente, a motivação para se estudar a natureza do calor foi principalmente uma preocupação em desenvolver as máquinas térmicas e melhorar seu rendimento. O interesse era muito além do científico: tinha cunho econômico, já que as máquinas tornaram o processo produtivo muito mais automatizado e rentável. Dessa maneira, elas viriam a ter um papel fundamental na Revolução Industrial da Europa do século XIX.

Os processos de transferência de calor como são conhecidos hoje: por condução, por convecção e por radiação, nem sempre foram mecanismos claros [6]. A natureza do calor, até o século XIX, era descrita por meio da teoria do calórico, em que o calor era considerado como sendo um fluido muito sutil denominado calórico. Dessa maneira, a temperatura era uma medida da pressão ou densidade de calórico dentro de um corpo e as transferências de calor eram realizadas por meio da passagem dessa substância de um corpo com maior pressão de calórico (quente) para um corpo com menor pressão (frio). Esse seria um conceito bem conveniente e familiar ao senso comum, dado que é muito simples trabalhar com o escoamento de um fluido ordenado [7]. Além disso, foi postulado que a quantidade de calórico se conservava.

Um exemplo bastante interessante para justificar o uso dessa teoria é aquecimento de uma chapa de metal ao receber marteladas. Como o calórico era uma substância intrínseca de cada material, ele está armazenado em seu interior e, portanto, ao martelar e, conseqüentemente, espremer uma peça de metal, o calórico seria liberado, gerando equivalente aquecimento do ar ao redor [3].

Essa teoria possuía vários adeptos tais como Antoine Lavoisier (1743-1794), Pierre-Simon Laplace (1749-1827) e até mesmo Sadi Carnot (1796-1832). E, apesar de estar

incorreta, trouxe grandes avanços para a teoria do calor, uma vez que respeitava e levava em consideração o enunciado que, mais tarde, seria declarado por Clausius:

“É impossível realizar um processo cujo único efeito seja transferir calor de um corpo mais frio para um corpo mais quente” [2] .

O calórico explicava, por exemplo, a expansão dos gases e o ciclo de Carnot. Este último teve grande importância não só para o desenvolvimento das máquinas térmicas, uma vez que determinava a máxima eficiência possível de acordo com as temperaturas das fontes quente e fria de uma máquina térmica reversível, bem como para o desenvolvimento da ideia de entropia.

Porém, a teoria do calórico falhava em explicar o simples fenômeno de aquecimento por atrito na perfuração de um metal, que não cessava enquanto houvesse fricção, sendo esse o objeto de estudo de Benjamin Thompson (1753-1814), grande opositor dessa teoria [3].

Contemporâneo à teoria do calórico, Julius Robert Mayer (1814-1878) propôs, em 1841, a intercambialidade entre trabalho mecânico e calor, ou seja, o princípio da conservação da energia, juntamente com o conceito da natureza dinâmica do calor por meio de observações experimentais e com uma análise mais qualitativa do que quantitativa [3].

No mesmo período, James Prescott Joule (1818-1889), cientista experimental, mostrou na prática e quantitativamente o equivalente mecânico do calor recorrendo a um aparato experimental que aumentava a temperatura de 1 °F de uma massa de uma libra de água por meio de uma roda com palhetas que girava em contato com o fluido e transferia calor por atrito. Essa roda estava ligada por meio de uma polia a um peso de 772 libras que, para gerar esse aquecimento, variava a altura de 1 pé [3].

Coube a Hermann von Helmholtz (1821-1894) demonstrar matematicamente o princípio de conservação de energia nos distintos campos, comprovando assim o caráter homogêneo da energia: um tipo de energia pode se transformar em qualquer outro [3]. E vai muito mais além: na natureza, a energia pode apenas se transformar de uma forma em outra, sendo assim, não existe destruição nem criação de energia, tal é a lei de conservação da energia enunciada de maneira clara e matematicamente por Helmholtz [7]. Esses três cientistas se opuseram à teoria do calórico em favor da natureza dinâmica do calor.

Mais tarde, Rudolf Clausius (1822-1888), considerando a natureza dinâmica do calor, unificou os acertos obtidos pelos adeptos da teoria do calórico com a teoria da conservação da energia, criando a termodinâmica por meio do estabelecimento da primeira lei da termodinâmica (conservação da energia) e da segunda lei da termodinâmica (entropia), ideias concomitantes com o pensamento de Lord Kelvin (1824-1907).

É interessante notar que conceitos considerados tão básicos e óbvios, misturavam-se com conceitos que seriam considerados absurdos nos dias de hoje. Além disso, pode-se perceber que diferentes ideias surgiram independentemente e, inicialmente, não tinham aparente correlação. Foi um trabalho muito árduo, pois a maioria desses cientistas tiveram reconhecimento muito tempo depois de terem publicado suas teorias [3]. Isso só mostra o quão difícil foi definir o conceito de calor, um dos mais difíceis a ser explicado na história da física.

O intuito desse capítulo é mostrar didaticamente o significado da entropia e como ela surge a partir dos conceitos da termodinâmica e da mecânica estatística. Então, o ponto de vista tomado é como se a teoria da termodinâmica e a natureza do calor estivessem bem estabelecidas e entendidas. O ponto de partida do estudo da entropia neste trabalho se dá exatamente a partir de onde surgiu a motivação de Carnot: as máquinas térmicas.

2.2 A Entropia da Termodinâmica

2.2.1 Máquinas Térmicas

A busca de Carnot foi por uma máquina térmica com maior rendimento possível, porém, diferentemente dos outros cientistas e engenheiros da época que abordaram o problema de um modo empírico, isto é, substituindo o fluido termodinâmico, ou recorrendo a outros métodos de ebulição e condensação, ele tentou resolver esse problema teoricamente, pois era necessário analisar se as melhorias implementadas na prática teriam um limite teórico [7].

Primeiramente, é necessário definir o que é uma máquina térmica. De acordo com o dicionário Aurélio, máquina térmica é “qualquer sistema que, operando em um ciclo, transforma calor em trabalho [8]”. Portanto, se a máquina atua em um ciclo, o estado final deve coincidir com o estado inicial.

É recorrente a afirmação de que, de acordo com a segunda lei da termodinâmica, é possível converter totalmente trabalho em calor, mas o inverso não seria possível [2]. Essa afirmação é incorreta, já que, como será demonstrado adiante, a segunda lei vale apenas para processos cíclicos, como é o ciclo das máquinas térmicas. Por exemplo, considerando um gás contido em uma câmara diatérmica, a uma temperatura ambiente T e pressão P_i maior que a pressão atmosférica P_0 , com a presença de um pistão que pode se movimentar livremente, o gás pode se expandir isotermicamente e, nesse processo, absorverá uma quantidade de calor Q da atmosfera (que atua como reservatório térmico a temperatura T). Consequentemente, o gás realizará um trabalho W . De acordo com a lei da conservação da energia, também conhecida como primeira lei da termodinâmica,

$$\Delta U = Q - W , \quad (2.1)$$

considerando que o gás pode ser tratado de maneira ideal, como a energia interna é uma função apenas de T - $U = U(T)$ - sendo $\Delta T = 0$, sabe-se que $\Delta U = 0$. A partir da equação (2.1),

$$W = Q .$$

Observa-se que calor pode ser integralmente transformado em trabalho até que $P = P_0$. Porém, o sistema tem uma configuração diferente da inicial, pois agora apresenta uma pressão $P_f < P_i$ e volume $V_f > V_i$. Portanto, o calor foi totalmente transformado em trabalho, porém o processo não é cíclico, pois o estado inicial difere do final, o que não consiste uma máquina térmica, que deveria ter seu ciclo repetido indefinidamente.

A primeira lei da termodinâmica (conservação da energia) naturalmente limita o rendimento de uma máquina térmica: o trabalho produzido pela máquina térmica não pode exceder o valor energético do combustível utilizado, isso significa que o trabalho não é gerado a partir do nada e tem um limite superior de valor que pode assumir.

Além disso, para se gerar trabalho é necessário uma fonte quente e uma fonte fria, para que exista um gradiente de temperatura e o calor possa fluir do corpo mais quente para o corpo mais frio. Caso contrário, o navio poderia utilizar a água do mar que possui temperatura 300 K além do zero absoluto para produzir trabalho e movimentá-lo. Porém, é necessário que o combustível, a fonte quente, seja queimado e o ar seja usado como fonte fria para que exista essa diferença de temperaturas e se possa produzir trabalho. Mas não é apenas isso que acontece, de acordo com o enunciado de Kelvin, há mais uma restrição

“É impossível realizar um processo cujo único efeito seja remover calor de um reservatório térmico e produzir uma quantidade equivalente de trabalho” [2].

Essa condição elimina a possibilidade de se existir um moto-perpétuo, ou seja, uma máquina que funcione por si só e tenha rendimento 100%: sempre uma quantidade de calor precisa ser rejeitada em direção à fonte fria. O que é lógico, pois o calor só está fluindo de um corpo para o outro devido ao gradiente de temperatura e, dessa maneira, parte do calor tem de, invariavelmente, ser destinado à fonte fria.

2.2.2 Processos Irreversíveis

Agora, tendo as restrições necessárias para se ter uma máquina térmica independente do fluido termodinâmico e do ciclo por que ela passa, a preocupação se torna: já que uma quantidade de calor tem de ser rejeitada para a fonte fria, qual a máquina térmica com maior rendimento?

Um conceito que auxilia na busca da resposta é a irreversibilidade dos processos. Um processo irreversível é aquele que, na escala macroscópica, acontece em apenas um sentido [2]. Por exemplo,

(a) Quando um corpo sofre efeito do atrito, acaba perdendo energia cinética em forma de calor. No entanto, não se vê um corpo acelerando mediante ao resfriamento do ambiente de maneira espontânea;

(b) O simples fato de cozinhar é um exemplo de processo irreversível, mais precisamente, uma reação química irreversível. Quando se faz um bolo, os ingredientes (água, farinha, ovos etc) são misturados. Porém, é impossível espontaneamente obter os ingredientes de volta a partir de um bolo pronto;

(c) Quando um corpo de maior temperatura é colocado em contato térmico com um corpo mais frio, é natural que haja transferência de calor até que ambos tenham as mesmas temperaturas. Mas observa-se sempre que é o corpo de menor temperatura que recebe o calor do corpo de maior temperatura e não o contrário. O processo de condução de calor é, portanto, um processo irreversível.

O papel de qualquer máquina térmica, nesse sentido, é transformar calor útil da fonte quente, que seria perdido em um processo irreversível de transmissão de calor para a fonte fria, em trabalho.

2.2.3 Máquina de Carnot

Considerando a irreversibilidade do processo de condução de calor, Carnot visualizou uma maneira em que o processo na máquina térmica não fosse irreversível e, sim, reversível. *Uma máquina térmica com ciclo reversível desperdiçaria o menor valor possível de calor, tendo, dessa maneira, o maior rendimento possível.* A natureza irreversível da condução de calor se dá devido à variação de temperatura mediante à transferência de calor. Assim sendo, o Ciclo de Carnot deve ser constituído por

- (i) trocas de calor de maneira isotérmica;
- (ii) aumento de temperatura de forma adiabática ($Q = 0$).

Considera-se um sistema físico composto por um gás contido num recipiente de paredes adiabáticas dotado de um pistão que pode mover livremente. Ele pode ser colocado em contato com três tipos de base: uma base adiabática, uma base diatérmica à temperatura T_q - a fonte quente - e uma base diatérmica à temperatura T_f - a fonte fria.

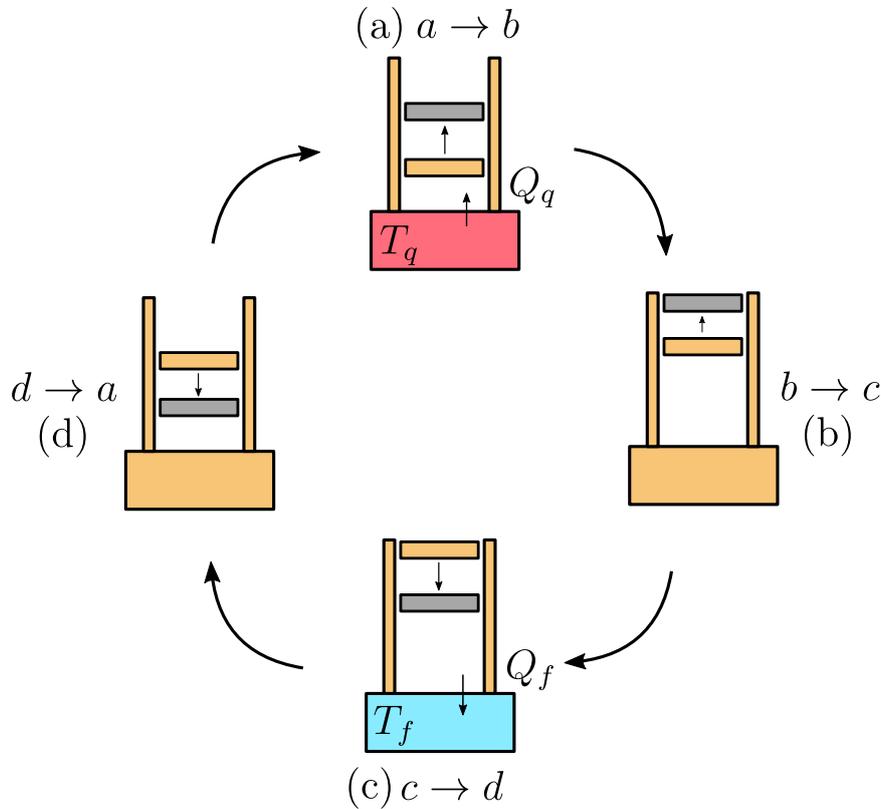


Figura 2.1: **(a)** Expansão isotérmica ($a \rightarrow b$); **(b)** Expansão adiabática ($b \rightarrow c$); **(c)** Compressão isotérmica ($c \rightarrow d$); **(d)** Compressão adiabática ($d \rightarrow a$). A base laranja representa uma superfície adiabática e $T_q > T_f$.

A Figura 2.1 mostra os quatro estágios do ciclo: **(a)** O gás realiza trabalho, absorvendo uma quantidade Q_q de calor da fonte quente, realizando uma expansão isotérmica reversível à temperatura T_q ; **(b)** O gás é posicionado sobre uma base isolante e expande de maneira adiabática e reversível de uma temperatura T_q até T_f . O gás novamente realiza trabalho, porém, o processo dessa vez é adiabático, portanto, uma diminuição de temperatura é acompanhada de uma diminuição de sua energia interna; **(c)** O gás é colocado em contato com a fonte fria que também está à temperatura T_f , e sofre uma compressão isotérmica reversível. Agora, o gás recebe trabalho e fornece uma quantidade Q_f de calor para a fonte fria; **(d)** A fim de retornar ao estado inicial do ciclo, coloca-se o gás em contato com a base isolante e ele se comprime de maneira adiabática e reversível, aquecendo até a temperatura T_q .

De uma maneira geral, o ciclo é composto por uma expansão isotérmica, uma expansão adiabática, uma compressão isotérmica e uma compressão adiabática, sendo ele completamente reversível.

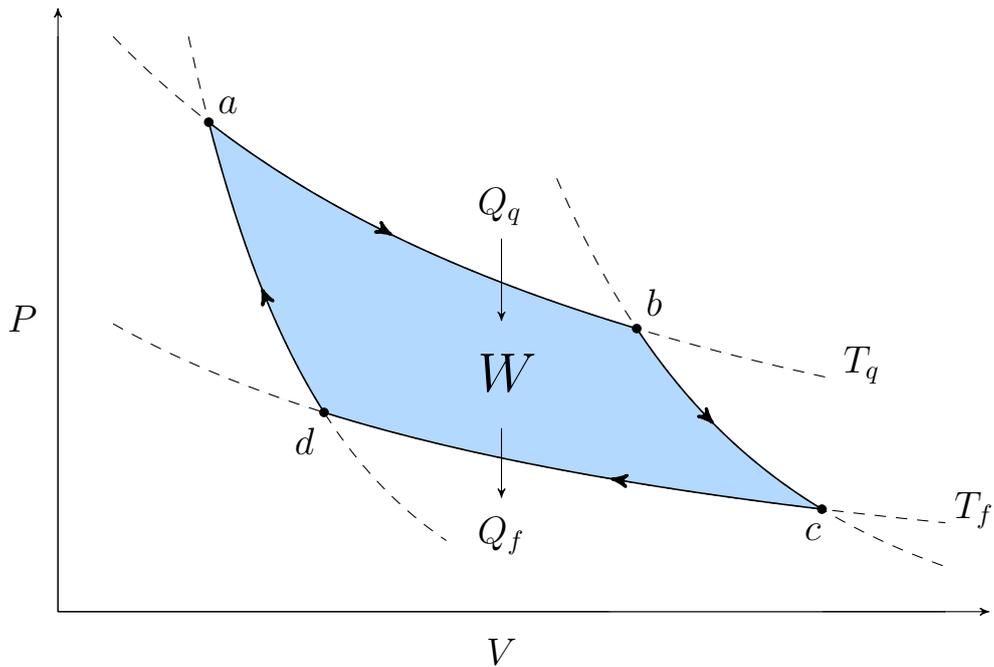


Figura 2.2: Diagrama $P - V$ do Ciclo de Carnot.

Émile Clapeyron (1799-1864) é o primeiro a representar o Ciclo de Carnot em um diagrama $P-V$ [3], como demonstrado na Figura 2.2. O gráfico é composto por duas isothermas, às temperaturas T_q e T_f , ligadas por duas adiabáticas. A porção hachurada representa o trabalho total que é retirado do sistema.

Observando a Figura 2.3, pode-se ter uma noção mais detalhada do balanço energético do sistema. Uma quantidade de calor Q_q é retirada da fonte quente, parte dessa quantidade é revertida em trabalho W e o restante Q_f é rejeitado para fonte fria.

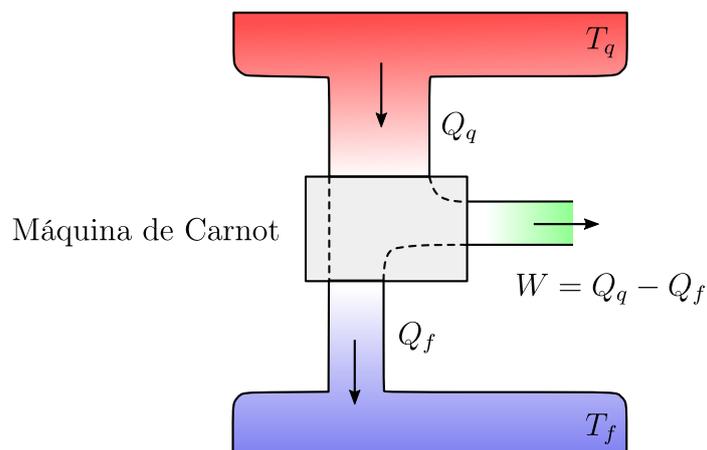


Figura 2.3: Representação esquemática de uma máquina de Carnot.

Dessa maneira, pode-se inferir que, sendo o rendimento a razão entre a quantidade de trabalho útil retirado do sistema e o calor retirado da fonte quente, o rendimento de uma máquina térmica de Carnot é dado, portanto, por

$$\eta = \frac{W}{Q_q} = 1 - \frac{Q_f}{Q_q} . \quad (2.2)$$

Apesar de ter sido dado o exemplo do gás ideal, a máquina térmica projetada por Carnot pode ser qualquer sistema em que haja essa sequência de processos reversíveis [1]. Assim, o rendimento é independente do fluido termodinâmico e depende apenas das quantidades Q_q e Q_f . Sabe-se, empiricamente, que essas duas quantidades, por sua vez, dependem exclusivamente das temperaturas T_q e T_f que definem as isotermas do Ciclo de Carnot, pois a proporção entre as áreas de Q_q e Q_f , para mesmas temperaturas T_q e T_f , sempre se mantém a mesma.

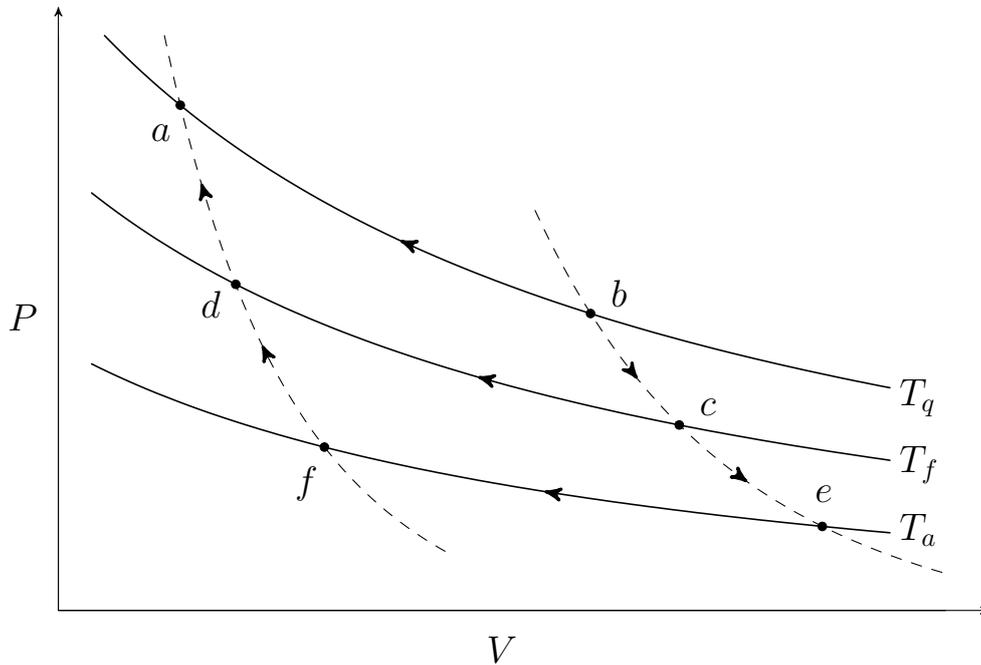


Figura 2.4: Representação de vários Ciclos de Carnot no diagrama P - V . A temperatura T_q é a temperatura da fonte quente, T_f é a temperatura da fonte fria e T_a é a temperatura de uma fonte arbitrária.

Para saber como as quantidades de calor Q_q e Q_f dependem da temperatura, tem-se que

$$\frac{Q_q}{Q_f} = f(T_q, T_f) , \quad (2.3)$$

sendo f uma função ainda desconhecida e universal (que não depende do fluido termodinâmico) de T_q e T_f . Considerando a Figura 2.4 e sabendo que T_a é a temperatura de uma fonte térmica arbitrária, podem-se visualizar três ciclos: $abcd$, $dcef$ e $abef$. As isotermas ab , dc e fe possuem, respectivamente, as quantidades de calor associadas Q_q , Q_f e Q_a . Aplicando a (2.3)

$$\frac{Q_q}{Q_f} = f(T_q, T_f) , \quad \frac{Q_f}{Q_a} = f(T_f, T_a) , \quad \frac{Q_q}{Q_a} = f(T_q, T_a) , \quad \frac{Q_q}{Q_f} = \frac{Q_q/Q_a}{Q_f/Q_a} ,$$

tal que, conseqüentemente,

$$f(T_q, T_f) = \frac{f(T_q, T_a)}{f(T_f, T_a)}. \quad (2.4)$$

Portanto, como a temperatura T_a é arbitrária, a equação (2.4) é legítima apenas se o membro da direita é independente de T_a . Dessa forma,

$$\frac{Q_q}{Q_f} = f(T_q, T_f) = \frac{g(T_q)}{g(T_f)}, \quad (2.5)$$

em que $g(T)$ são funções que não dependem de propriedades específicas de qualquer substância e, por isso, são consideradas universais. Assim, essa é uma maneira alternativa aos métodos da seção anterior para se estabelecer uma escala de temperatura absoluta e a beleza desse processo está no fato de que agora a temperatura independe de uma substância específica. Fazendo com que $g(T) = T$, em que T é a temperatura na escala absoluta de temperatura, usando a relação (2.5)

$$\frac{Q_q}{Q_f} = \frac{T_q}{T_f}. \quad (2.6)$$

Finalmente, a fim de se caracterizar a escala absoluta de temperatura como sendo a mesma obtida anteriormente na escala Kelvin, utiliza-se a equação (2.6) para “calibrar” a escala termodinâmica de temperatura

$$\frac{Q}{Q_t} = \frac{T}{T_t},$$

em que Q é o calor trocado pelo corpo cuja temperatura está sendo medida, T é a sua temperatura, Q_t é o calor trocado com uma fonte à temperatura do ponto triplo da água e $T_t = 273,16$ K é a temperatura no ponto triplo da água. Novamente, esse valor foi escolhido para que a variação entre a temperatura de congelamento da água e a temperatura de ebulição da água seja exatamente 100 unidades.

Esse resultado permite concluir que o rendimento de uma máquina térmica de Carnot operando entre uma fonte quente à temperatura T_q e uma fonte fria à uma temperatura T_f deve depender apenas dessas temperaturas

$$\boxed{\eta = 1 - \frac{T_f}{T_q}}. \quad (2.7)$$

Para exemplificar essa propriedade, um sistema cujo fluido termodinâmico é o gás ideal será utilizado.

Exemplo: Ciclo de Carnot do gás ideal

Considerando um gás ideal, as equações que descrevem os comportamentos da pressão em função do volume são, para a isoterma,

$$P = \frac{NRT}{V}, \quad (2.8)$$

e para a adiabática,

$$PV^\gamma = P_0V_0^\gamma, \quad (2.9)$$

em que P é a pressão, V é o volume, N é a quantidade de matéria, T é a temperatura e γ é a razão das capacidades térmicas molares a pressão e volume constantes, sendo o γ uma característica de cada substância.

Assim sendo, considerando a Figura 2.2, as equações das duas adiabáticas dos caminhos bc e da são, respectivamente,

$$P = AV^{-\gamma} \text{ e } P = BV^{-\gamma} , \quad (2.10)$$

em que A e B são duas constantes. O rendimento de uma máquina térmica de Carnot, isto é, uma máquina operando um ciclo reversível entre uma fonte quente de temperatura T_q e uma fonte fria de temperatura T_f pode ser calculado por meio da equação (2.2). Seja Q_q dado por

$$Q_q = \int_{AV^{-\gamma}}^{BV^{-\gamma}} \frac{NRT_q}{V'} dV' = NRT_q \ln\left(\frac{B}{A}\right) , \quad (2.11)$$

e Q_f dado por

$$Q_f = \int_{AV^{-\gamma}}^{BV^{-\gamma}} \frac{NRT_f}{V'} dV' = NRT_f \ln\left(\frac{B}{A}\right) . \quad (2.12)$$

Combinando as equações (2.11), (2.12) e (2.2), obtém-se

$$\eta = 1 - \frac{NRT_f \ln\left(\frac{B}{A}\right)}{NRT_q \ln\left(\frac{B}{A}\right)} ,$$

$$\eta = 1 - \frac{T_f}{T_q} , \quad (2.13)$$

que é uma equação idêntica à relação (2.7), expressando que o rendimento de uma máquina reversível cujo fluido termodinâmico é um gás ideal deve depender somente das temperaturas dos reservatórios quente e frio. Quanto menor a temperatura T_f e/ou maior a temperatura T_q , maior é o rendimento.

2.2.4 Teorema de Clausius

Uma máquina térmica reversível que funciona entre dois reservatórios térmicos de temperaturas T_q e T_f tem como propriedade a relação

$$\frac{Q_f}{T_f} = -\frac{Q_q}{T_q} , \quad (2.14)$$

aqui, diferentemente de como a quantidade Q_f foi tratada anteriormente para uma mais simples compreensão do balanço energético em uma máquina de Carnot, considera-se que $Q_f < 0$ pois o calor está saindo do sistema. Sendo assim, para um ciclo de Carnot,

$$\sum \frac{Q}{T} = \frac{Q_q}{T_q} + \frac{Q_f}{T_f} = 0 . \quad (2.15)$$

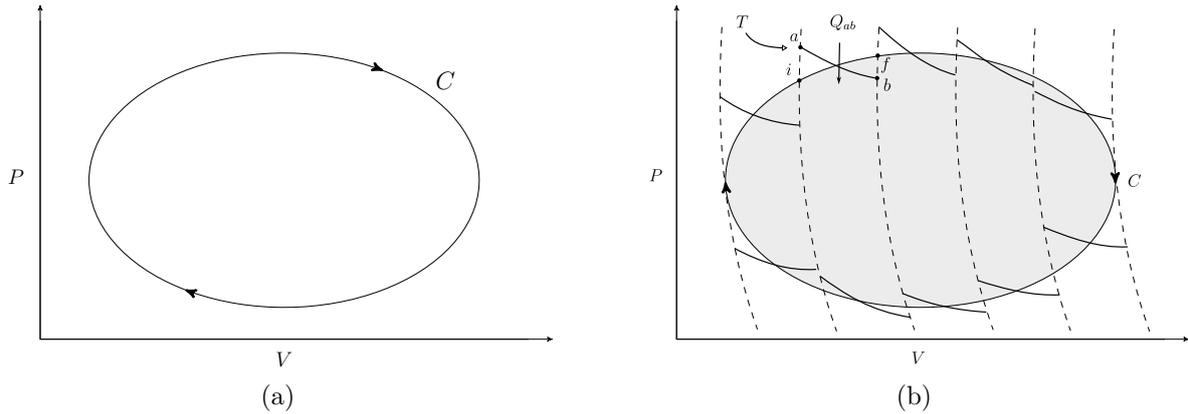


Figura 2.5: (a) Representação de um ciclo arbitrário C no diagrama P - V ; (b) Representação de um ciclo equivalente, que produz a mesma quantidade de trabalho que o ciclo C , por intermédio de uma malha de adiabáticas (linhas tracejadas) e isotermas (linhas contínuas). Cada um dos conjuntos de duas adiabáticas e uma isoterma adjacentes representa um ciclo de Carnot operando entre duas fontes, uma de temperatura fixa T_0 e outra de temperatura T que pode variar, mas que se mantém constante para cada isoterma.

A equação (2.15) não é generalizada no sentido de que é válida apenas para a situação em que existem dois reservatórios térmicos e uma máquina térmica que opera entre eles reversivelmente por meio de expansões e compressões adiabáticas e isotérmicas.

Para um ciclo qualquer, como demonstrado na Figura 2.5a, em vez de um reservatório quente e um reservatório frio com temperaturas fixas, pode-se considerar que existe uma fonte quente com temperatura fixa T_0 , o ciclo C (S) que tem uma temperatura variável $T < T_0$ e, por isso, atua como uma fonte fria, e uma máquina de Carnot (S') que opera entre essas duas fontes de maneira reversível.

A dificuldade surge quando se tenta calcular a quantidade de trabalho W extraído do ciclo C . Para isso, utiliza-se um método que emprega conhecimentos adquiridos na seção anterior: o sistema S será representado por um conjunto de adiabáticas e isotermas sobre as quais atua uma máquina de Carnot, operando entre a temperatura T_0 e uma temperatura variável T como demonstrado na Figura 2.5b, onde o trabalho W é equivalente à área interna da curva C . Com o propósito de que os dois ciclos sejam equivalentes, é necessário que

$$Q_{ab} = Q_{if} ,$$

em que Q_{ab} é o calor transferido para o sistema S de a até b e Q_{if} é o calor transferido para S de i até f . Para isso acontecer, como não existe restrição para a escolha das adiabáticas e das isotermas que representam o ciclo C , elas são escolhidas de forma que

$$W_{iabf} = W_{if} , \tag{2.16}$$

sendo W_{iabf} o trabalho realizado no caminho $iabf$ e W_{if} o trabalho realizado no caminho if . Recorrendo à primeira lei da termodinâmica (2.1), como a energia interna é uma função de estado, ou seja, só depende dos estados final e inicial, a variação de energia interna para os dois caminhos, $iabf$ e if , deve ser o mesmo. Sabendo disso e recordando da equação (2.16), pode-se dizer que $Q_{iabf} = Q_{if}$. O que vai além, pois, como as porções ia e bf são adiabáticas, as quantidades Q_{ia} e Q_{bf} são nulas. Dessa maneira, como se queria provar

$$Q_{ab} = Q_{if} , \quad (2.17)$$

ou seja, os dois ciclos representados na Figura 2.5 são equivalentes.

Recobrimo o ciclo C com uma malha de adiabáticas, distantes por intervalos infinitesimais entre si, e isotermas que as ligam, de maneira que (2.16) é respeitada, a equação (2.14) para um ciclo de Carnot convencional toma a forma, para um ciclo qualquer,

$$Q' = T_0 \oint_C \frac{dQ}{T} , \quad (2.18)$$

a quantidade T_0 é a temperatura do reservatório quente, T representa tanto a temperatura do sistema auxiliar S' como do sistema S quando os sistemas estão em contato térmico e há transferência de calor, uma vez que o ciclo é reversível e as trocas de calor precisam acontecer isotermicamente.

Com o intuito de entender o significado das grandezas Q' e dQ da equação (2.18), observa-se que o ciclo se divide em duas partes: a parte superior da curva, em que a máquina de Carnot atua como um motor térmico; e a parte inferior da curva, em que a máquina tem o papel de refrigerador térmico. A quantidade Q' é o saldo de quanto calor foi retirado e devolvido à fonte quente durante o ciclo e também pode ser escrita como

$$Q' = \oint_C dQ' . \quad (2.19)$$

Analisando agora o sistema S , quantidades de calor dQ são adicionadas e retiradas dele até que, no total, seja produzido um valor W de trabalho no ciclo C . Outra grandeza é o trabalho reversível W_r produzido ou consumido pela máquina de Carnot. Com objetivo de se entender melhor o que está acontecendo do ponto de vista energético, observe a Figura 2.6.

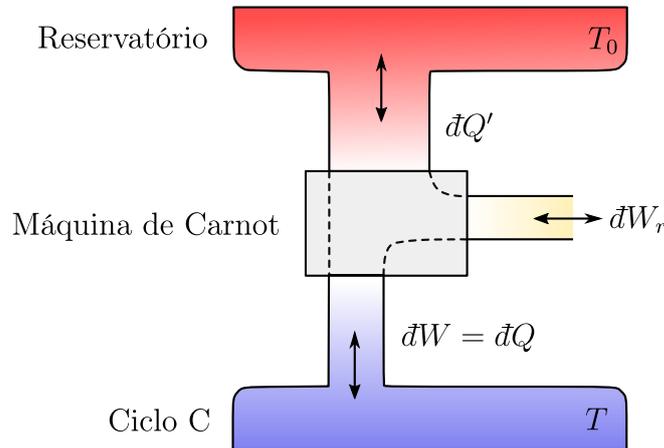


Figura 2.6: Representação esquemática do sistema em que uma quantidade dW de trabalho é produzida reversivelmente pelo ciclo C à temperatura variável T por uma máquina térmica de Carnot a partir de um reservatório cuja temperatura é $T_0 > T$.

Pode causar estranhamento a ideia de que o calor rejeitado para a fonte fria possa ser totalmente convertido em trabalho W . No entanto, é necessário tomar muito cuidado, e

analisar o sistema como um todo. Utilizando equação (2.1) na forma diferencial¹

$$dU = \bar{d}Q' - \bar{d}W_r - \bar{d}W ,$$

$$dU = \bar{d}Q' - \bar{d}W_{total} , \quad (2.20)$$

com $\bar{d}W_{total} = \bar{d}W_r + \bar{d}W$. Integrando a equação (2.20) sobre o ciclo C ,

$$\oint_C dU = \oint_C \bar{d}Q' - \oint_C \bar{d}W_{total} ,$$

substituindo a equação (2.18) e lembrando que a energia interna é uma função de estado e, por isso, a integral em um ciclo fechado deve ser nula

$$Q' = W_{total} = W + W_r = T_0 \oint_C \frac{\bar{d}Q}{T} . \quad (2.21)$$

De acordo com o enunciado de Kelvin, “é impossível realizar trabalho cujo único efeito seja remover calor de um reservatório térmico e produzir uma quantidade equivalente de trabalho” [2]. Uma outra maneira de interpretar o enunciado seria dizer que, ao fim de um ciclo desse sistema, não pode haver um saldo positivo de trabalho, visto que isso representaria calor extraído da fonte fria sendo transformado em trabalho. Dessa maneira, necessariamente, $Q' = W_{total} \leq 0$. Conseqüentemente, como T_0 é uma temperatura absoluta, analisando a igualdade (2.21)

$$\oint_C \frac{\bar{d}Q}{T} \leq 0 . \quad (2.22)$$

Sabe-se que o trabalho produzido pelo ciclo C é positivo, uma vez que é representado pela área da curva, que está sendo percorrida no sentido horário, da Figura 2.5a. Dessa maneira, impreterivelmente, $W_r < 0$. Duas situações podem acontecer:

(i) Quando a equação (2.22) é igual a zero, é necessário fornecer uma quantidade $W_r = W$ de trabalho para a máquina de Carnot, para que o ciclo C produza valor equivalente W de trabalho;

(ii) Quando a equação (2.22) é menor que zero, é necessário fornecer uma quantidade $W_r > W$ de trabalho para a máquina térmica reversível, a fim de que o ciclo C produza a mesma quantidade de trabalho W . Neste caso, energia é “gasta” para se produzir trabalho em S .

Como o ciclo C é reversível, quando ele é revertido, a equação (2.22) se torna

$$\oint_C \frac{\bar{d}Q}{T} \geq 0 . \quad (2.23)$$

Unindo as equações (2.22) e (2.23), obtém-se o teorema de Clausius

$$\boxed{\oint_C \frac{\bar{d}Q_R}{T} = 0} , \quad (2.24)$$

¹A notação $\bar{d}Q$ é utilizada uma vez que a diferencial é inexata, sua integração resulta em $\int \bar{d}Q = Q$ e não em uma variação ΔQ .

dado que se assumiu a reversibilidade para combinar as duas equações, o teorema só é válido para ciclos reversíveis, por essa razão, dQ_R é o calor trocado com o sistema S reversivelmente. Como resultado, a desigualdade vale para qualquer processo irreversível

$$\oint_C \frac{dQ}{T} < 0 . \quad (2.25)$$

2.2.5 Entropia

O teorema de Clausius dá origem a uma quantidade que, assim como a energia interna, é uma função de estado, posto que a integral (2.23) para um ciclo reversível é igual a zero. A essa quantidade, Clausius deu o nome de entropia, representada pelo símbolo S . Ele se referiu à entropia como um complemento termodinâmico da energia. Existe um significado por trás desse nome, pois *en* é uma referência à energia, e *tropia* vem do grego $\tau\rho\omicron\pi\eta$ com o significado de mudança. Dessa maneira, *entropia* seria a quantificação da tendência termodinâmica à mudança [9].

Pode se demonstrar que qualquer caminho reversível escolhido em um diagrama P - V entre dois pontos é equivalente, resultando no mesmo valor de diferença da entropia. Considerando um processo reversível composto por duas partes 1 e 2, como demonstrado na Figura 2.7a e com o auxílio da equação (2.23)

$$\begin{aligned} \oint_C \frac{dQ_R}{T} &= \int_{i(1)}^f \frac{dQ_R}{T} + \int_{f(2)}^i \frac{dQ_R}{T} = 0 , \\ \int_{i(1)}^f \frac{dQ_R}{T} &= \int_{i(2)}^f \frac{dQ_R}{T} , \end{aligned} \quad (2.26)$$

a igualdade (2.26) indica que existe independência em relação ao caminho². A variação da entropia é sempre a mesma para um processo reversível, importando apenas os estados inicial e final do sistema. A entropia pode ser definida, assim, como

$$dS = \frac{dQ_R}{T} . \quad (2.27)$$

No Sistema Internacional de Unidades (SI), a unidade de entropia é definida como joule por unidade de temperatura absoluta Kelvin.

Neste momento, não existe a preocupação com o estado de referência da entropia, pois a equação (2.27) se refere a uma variação da entropia. Quando a entropia em um aspecto estatístico for apresentada, não existirá mais ambiguidade, uma vez que o estado de referência será definido.

²A inversão dos limites de integração da segunda integral só foi possível devido à característica reversível do processo.

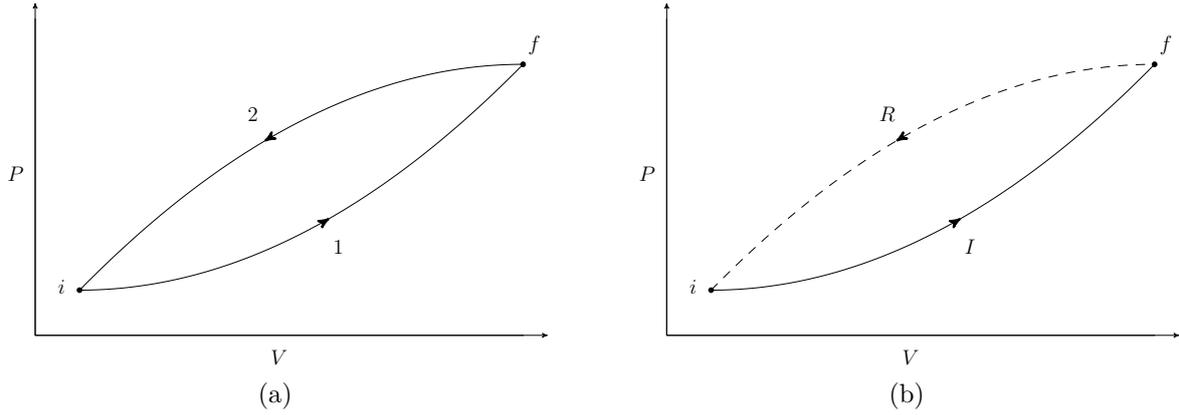


Figura 2.7: (a) Diagrama P - V para um ciclo reversível dividido em duas porções 1 e 2. (b) Diagrama P - V para um ciclo com uma porção reversível (linha pontilhada) e outra porção irreversível (linha contínua).

A tarefa da termodinâmica é relacionar quantidades físicas, as grandezas de estado, com o sistema no ponto de vista macroscópico por meio das equações de estado - relações empíricas que relacionam quantidades de estado - e das relações fundamentais - a primeira e a segunda lei da termodinâmica. Não existe preocupação com as causas por que as equações de estado existem, pois, ainda assim, consegue se entender qual o comportamento do sistema em estudo [10]. Além disso, a importância de uma função de estado, ou também chamada de relação fundamental, se dá pelo fato de que ela é suficiente para descrever completamente o estado do sistema³. Utilizando a equação (2.1) na forma diferencial

$$dU = \delta Q + \delta W ,$$

substituindo a equação (2.27) e levando em consideração os possíveis tipos de trabalho que o sistema pode realizar ou sofrer, para um processo reversível,

$$dS = \frac{1}{T}dU + \frac{P}{T}dV - \frac{\mu}{T}dN - \frac{\phi}{T}dq + \dots , \quad (2.28)$$

sendo μ o potencial químico e ϕ o potencial elétrico. A equação (2.28) permite inferir que a entropia deve, dessa maneira, ser uma função da energia interna, volume, quantidade de matéria, carga elétrica e outras variáveis associadas ao trabalho do sistema,

$$S = S(U, V, N, q, \dots) . \quad (2.29)$$

Portanto, sabendo qual é a função de estado S , imediatamente determina-se o estado do sistema, visto que

$$\begin{aligned} \frac{1}{T} &= \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_{V, N, q, \dots} , & \frac{P}{T} &= \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{U, N, q, \dots} \\ \frac{\mu}{T} &= \left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_{U, V, q, \dots} , & \frac{\phi}{T} &= \left(\frac{\partial S}{\partial q} \right)_{U, V, N, \dots} , \end{aligned} \quad (2.30)$$

³Por exemplo, a relação fundamental da entropia, suficiente para descrever completamente o estado de um sistema, é função dos parâmetros extensivos U , V e N , tal que $S = S(U, V, N)$ para um sistema com trabalho exclusivamente mecânico e químico

e assim sucessivamente. Da mesma maneira, a energia interna também é uma função de estado $U = U(S, V, N, q, \dots)$. O sistema é completamente descrito a partir da equação de estado da entropia (S), da energia interna (U) ou dos outros potenciais termodinâmicos. Como mencionado anteriormente, sendo a entropia uma função de estado, para um ciclo reversível,

$$\Delta S = S_f - S_i = \oint_C \frac{dQ_R}{T} = 0 . \quad (2.31)$$

A entropia permanece constante quando se executa um ciclo reversível.

As implicações são diferentes para um ciclo irreversível, para o qual a equação (2.27) não é mais válida. Considerando o ciclo da Figura 2.7b, observa-se que ele é composto por uma parte irreversível e outra reversível. Como a entropia é uma função de estado, apesar de o processo $i \rightarrow f$ ser irreversível, é possível retornar ao estado inicial por meio de um processo reversível, a consequência, no entanto, será que a variação da entropia do ciclo completo deixará de ser nula. Utilizando a desigualdade de Clausius (2.25) que é válida para um ciclo irreversível

$$\oint_C \frac{dQ}{T} = \int_{i(I)}^f \frac{dQ}{T} + \int_f^i \frac{dQ_R}{T} < 0 , \quad (2.32)$$

como a porção R é reversível, pode-se inverter os limites de integração da integral reversível da equação (2.32) com o custo da adição de um sinal negativo. Logo,

$$\Delta S > \int_{i(I)}^f \frac{dQ}{T} . \quad (2.33)$$

Incorporando o resultado para um ciclo reversível,

$$\Delta S \geq \int_i^f \frac{dQ}{T} , \quad (2.34)$$

em que a igualdade é válida para um processo reversível e a desigualdade para uma transformação irreversível. Essa é uma das maneiras de representar a segunda lei da termodinâmica.

Para continuar a análise desse resultado, é preciso escolher um sistema adequado. Em outras palavras, é necessário determinar quem desempenha o papel de vizinhança e que objeto está trocando calor com ela, a fim de que o sistema sempre possa ser considerado isolado. Geralmente, uma boa escolha é escolher uma vizinhança de tal forma que seu tamanho seja muito maior que o objeto. Por exemplo, se um recipiente com gás é o objeto de estudo, uma escolha razoável para a vizinhança seria a atmosfera terrestre que atua como um reservatório térmico. Feitas essas considerações, como o sistema a partir de agora sempre será considerado isolado⁴, para um processo adiabático, $dQ = 0$ e, assim,

⁴No entanto, nenhum sistema é verdadeiramente isolado, pois existem forças fracas, de longo alcance, gravitacionais aleatórias, eletromagnéticas que permeiam todo o espaço. Esses campos de força realizam a interação entre corpos e, por si só, fazem também parte das interações. O vácuo se torna uma região complexa onde ocorrem processos de surgimento e reabsorção de partículas. Todos esses processos estão em interação com o sistema termodinâmico. Para um sistema macroscópico, como os níveis de energia entre dois estados quânticos têm um espaçamento muito pequeno, em um conjunto de 10^{23} partículas, cada autoestado quântico de um único átomo pode assumir 10^{23} outros valores, degenerados ou não, e a diferença média entre estados sucessivos é diminuída por um fator 10^{-23} . Uma perturbação muito pequena, gera um estado caótico do sistema. O que a medida no sentido macroscópico representa é, então, uma média das propriedades do sistema, como dito inicialmente [4].

$$\boxed{\Delta S \geq 0}, \quad (2.35)$$

isto é, a entropia aumenta para um processo irreversível em um sistema isolado e se mantém constante para um processo reversível.

A entropia para o estado inicial i e para o estado final f são sempre as mesmas, pois a entropia é uma função de estado. Então qual a diferença entre um processo reversível e outro irreversível? A variação não deveria ser a mesma? A fim de se responder essa pergunta, é preciso tomar um passo para trás e analisar a situação como um todo, lembrando que a variação da entropia total leva em consideração tanto o objeto de estudo quanto a vizinhança. Observe os dois exemplos a seguir.

Exemplo: Máquina de Carnot

Considerando a máquina de Carnot utilizada na seção 2.2.3, observa-se que o reservatório tem uma variação na entropia de $-\dot{d}Q_R/T$, dado que uma quantidade $\dot{d}Q_R$ de calor é retirada dele. Paralelamente, o sistema recebe uma quantidade $\dot{d}Q_R$ de calor, variando a entropia uma quantidade Q_R/T . No total,

$$dS_{total} = dS_{sistema} + dS_{vizinhança} = \frac{\dot{d}Q_R}{T} - \frac{\dot{d}Q_R}{T} = 0,$$

e constata-se que não há variação na entropia total do sistema.

Exemplo: Condução de calor entre um objeto O e a vizinhança

Suponha que um objeto O tenha uma temperatura fixa T_o , e sua vizinhança atue como um reservatório térmico de temperatura $T_v > T_o$. Haverá troca de calor entre os corpos, fluindo do corpo de maior temperatura para o corpo de menor temperatura. Supondo que os corpos trocam um total Q de calor, utilizando a equação (2.27)

$$\Delta S_{total} = \Delta S_{vizinhança} + \Delta S_{objeto} = -\frac{Q}{T_v} + \frac{Q}{T_o} > 0,$$

verifica-se que a variação da entropia é positiva já que $T_v > T_o$. Além disso, a equação para entropia em um processo reversível foi utilizada, pois, como dito anteriormente, a entropia é uma função de estado, dependendo apenas dos estados final e inicial. Observa-se que, como a condução de calor é um processo irreversível, isto é, não é possível que calor flua espontaneamente de um corpo de menor temperatura para um corpo de maior temperatura, a variação da entropia do sistema como um todo necessariamente deve ser positiva. Portanto, a diferença de um processo reversível e outro irreversível está na variação de entropia total que deve ser positiva para um processo irreversível. A quantidade ΔS_{total} , nesse sentido, quantifica o resultado da equação (2.35) e explicita o quão maior a entropia é para um processo irreversível se comparado com a entropia de um processo reversível.

Esse resultado mostra que pode haver uma diminuição local da entropia, como acontece para os reservatórios dos exemplos anteriores. Porém, essa diminuição deve estar ligada a um aumento da entropia em outro lugar, seja na fonte fria do ciclo de Carnot ou para objeto que recebe calor no exemplo da condução. As implicações vão muito além, pois a quantidade de entropia que aumenta num processo reversível deve ser equivalente à quantidade diminuída e, para um processo irreversível, essa quantidade deve ser maior, a fim de que haja um aumento da entropia total.

Logo, apesar da possibilidade de haver quedas locais de entropia, nota-se que a entropia do Universo é crescente, podendo no máximo se manter constante para processos reversíveis. Sem surpresa, a natureza crescente da entropia faz muito sentido, pois ela se mantém constante para processos reversíveis e aumenta para processos irreversíveis, como estes últimos não têm um inverso espontâneo, não pode existir uma diminuição da entropia. Dessa forma, constata-se que a segunda lei da termodinâmica é assimétrica, pois a entropia tende apenas a crescer, diferentemente da primeira lei que, simetricamente, enuncia que a energia do Universo é constante e, assim, toda perda de energia é acompanhada de um ganho equivalente.

O caráter assimétrico da segunda lei da termodinâmica é algo singular, no sentido que as outras leis físicas não indicam a direção em que os eventos ocorrem. Por exemplo, a equação do movimento de Newton,

$$\vec{F} = m \frac{d\vec{v}}{dt} ,$$

é aplicável em ambas as direções temporais. A equação de Schrödinger dependente do tempo,

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\vec{r}, t) = \hat{H} \Psi(\vec{r}, t) ,$$

é válida para tempos $t > 0$ e $t < 0$. A teoria da relatividade de Einstein funciona tanto se o tempo corre em direção ao futuro quanto para o passado, ou seja, essas leis apenas mostram como o sistema se comporta em determinado momento. Essa simetria e reversibilidade em relação ao tempo, está relacionada com a conservação da energia [11].

Um simples exemplo que demonstra a natureza simétrica dessas leis da física é quando se assiste a um vídeo de um pêndulo oscilando dentro de uma câmara de vácuo. Não havendo efeitos dissipativos, o movimento se mantém constante com o tempo. A surpresa surge quando é revelado que o vídeo, na verdade, está sendo exibido ao contrário. Não se pode distinguir presente do passado, pois, para cada maneira que o sistema evolui em uma direção no tempo, existe outra simetricamente oposta que está de acordo com as leis [12]. Os movimentos físicos sem efeitos dissipativos são reversíveis, ou seja, não existe sentido preferencial em relação ao tempo.

Apenas a entropia, por sua característica estritamente crescente, possibilita indicar a direção da seta do tempo, isto é, diferenciar um acontecimento futuro de um acontecimento passado. Por exemplo, a partir da análise da entropia num processo de confecção de um bolo, consegue-se distinguir qual a sequência natural dos acontecimentos. O estado de menor conteúdo entrópico é aquele em que os ingredientes ainda não se misturaram, ou seja, o estado anterior. O estado final é o de maior entropia, quando os ingredientes estão misturados e a massa está assada.

Um sistema isolado estar no estado de máxima entropia em relação à sua energia equivale dizer que não se pode encontrá-lo em nenhum outro estado, visto que isso acarretaria uma diminuição da entropia. Portanto, esse é o estado mais estável em que o sistema pode estar [13]. No caso da condução térmica, o aumento da entropia é correspondente à troca de calor irreversível do corpo de maior temperatura para o corpo de menor temperatura que ocorre até que ambos estejam em equilíbrio térmico, que é o estado mais estável. Dessa maneira, observa-se que existe uma tendência na direção de equalização da energia, de modo que os estados de menor entropia são estados em que a energia está concentrada, e, se houver a possibilidade, ela tende a se espalhar, aumentando o valor da entropia.

Agora, o significado do nome entropia introduzido no começo da seção é bem claro, uma vez que a entropia realmente quantifica a tendência à mudança do sistema. Se seu valor é máximo, a tendência à mudança é nula, caso contrário, o sistema sempre estará à procura de estados mais estáveis.

Se um sistema está em equilíbrio, esse estado é o de entropia máxima, e não consegue se diferenciar o passado do futuro, pois o sistema não muda mais. Hoje, como é possível realizar essa distinção temporal, infere-se que a entropia do Universo ainda não é máxima.

2.2.6 Degradação da Energia - O Significado Físico da Entropia

Depois de entender um pouco mais sobre a importância da natureza crescente da entropia, que permite a distinção entre passado e futuro, a atenção será redirecionada para a interpretação do significado físico da entropia. Com esse objetivo, retoma-se o estudo das máquinas térmicas.

O máximo rendimento que uma máquina térmica pode possuir acontece quando ela opera em um ciclo reversível. O ciclo de Carnot descrito anteriormente preenche esse requisito, e as relações matemáticas que expressam o balanço energético - com auxílio da Figura 2.3 - e o rendimento nesse caso são, respectivamente,

$$W_r = Q_q^r - Q_f^r, \quad (2.36)$$

$$\eta_r = \frac{W_r}{Q_q^r} = 1 - \frac{Q_f^r}{Q_q^r}, \quad (2.37)$$

em que η_r é o rendimento de uma máquina de Carnot, W_r é o trabalho gerado reversivelmente, Q_f^r é a quantidade de calor rejeitada reversivelmente para a fonte fria e Q_q^r é a quantidade de calor extraída reversivelmente da fonte quente. Note que a equação (2.37) é idêntica à (2.2), porém, aqui, destaca-se o fato de que as trocas de calor acontecem reversivelmente com o índice r , porque adiante lidar-se-á com trocas irreversíveis.

Sabe-se que, para um ciclo reversível, a variação da entropia deve ser nula. Portanto, para se entender o significado da entropia, uma análise de uma máquina irreversível deve ser realizada. Em uma máquina irreversível, o trabalho W_i deve ser menor do que o trabalho reversível W_r , pois seu rendimento é menor. Para facilitar a didática, observe a Figura 2.8.

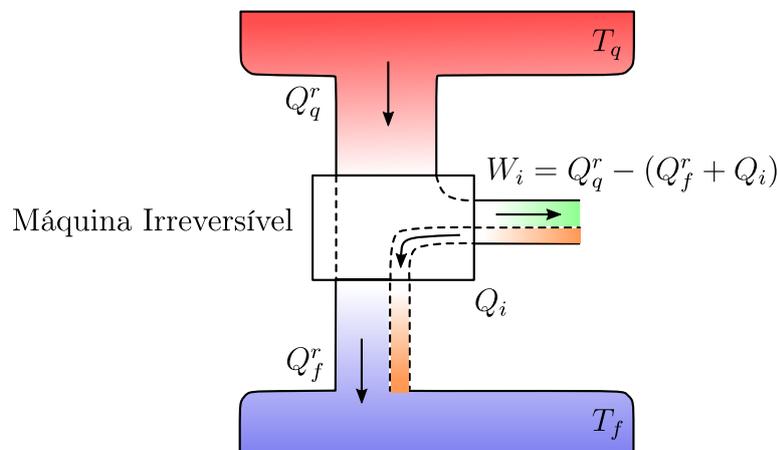


Figura 2.8: Representação esquemática de uma máquina irreversível.

Nota-se que as quantidades de calor das fontes quente e fria permanecem as mesmas, no entanto, a diferença é que uma quantidade adicional Q_i é perdida para a fonte fria, tal que

$$W_i = Q_q^r - (Q_f^r + Q_i) . \quad (2.38)$$

Essa quantidade de calor adicional Q_i representa o calor perdido irreversivelmente. O rendimento η_i de uma máquina irreversível é, assim,

$$\eta_i = \frac{W_i}{Q_q^r} = 1 - \left(\frac{Q_f^r}{Q_q^r} + \frac{Q_i}{Q_q^r} \right) ,$$

$$\eta_i = \eta_r - \frac{Q_i}{Q_q^r} < \eta_r . \quad (2.39)$$

Para qualquer processo irreversível há um aumento de entropia, como a quantidade de entropia rejeitada para a fonte para fonte fria reversivelmente não contribui para o aumento de entropia do ciclo, a quantidade de calor adicional Q_i perdida para a fonte fria está associada com a variação da entropia. Dessa maneira,

$$\boxed{\Delta S^i = \frac{Q_i}{T_f}} , \quad (2.40)$$

em que ΔS^i é a variação da entropia no processo irreversível. Isso significa dizer que parte do trabalho que se conseguiria obter num processo reversível é perdido já que o processo é irreversível. Sendo assim, o aumento da entropia do Universo é equivalente à ideia de que está ocorrendo uma degradação da energia e esse é o significado físico da entropia [2]. Num processo de condução de calor, tendo ele uma característica irreversível, está se perdendo calor que poderia ser transformado em trabalho. Novamente, o papel de uma máquina térmica é transformar o calor que seria degradado em útil.

A tendência é que, no fim da história do Universo, ele esteja em equilíbrio térmico e, por isso, toda energia estará degradada, isto é, como não existirá mais diferenças de temperatura, não será possível realizar trabalho e toda a vida acabará, pois não existirá energia útil para realizar trabalho. Para saber a quantidade de energia disponível para trabalho em processos irreversíveis, serão investigadas algumas técnicas na próxima seção.

2.3 Transformada de Legendre e as Energias Livres

2.3.1 Transformada de Legendre

Na seção 2.2.5, por meio das primeira e segunda leis da termodinâmica, mostrou-se que a entropia é uma função de estado cujas variáveis independentes são a energia interna, o volume e a quantidade de matéria, em um sistema onde há apenas trabalho mecânico e químico. Essas quantidades listadas são grandezas extensivas no sentido de que, se o sistema dobra seu tamanho - mantendo a temperatura, pressão e potencial químico constantes - as grandezas extensivas também tem seus valores duplicados. Em outras palavras, são grandezas que variam com o tamanho do sistema. Em contraste, as grandezas temperatura, pressão e potencial químico são grandezas intensivas, pois permanecem constantes perante uma mudança no tamanho do sistema.

A descrição do sistema pela função de estado entropia ou energia interna é o bastante para se determinar todas as suas características termodinâmicas, porém, do ponto de vista experimental, não só é difícil determiná-las, como também ter o controle sobre elas. Ao substituir a dependência da entropia S pela temperatura T , facilita-se o controle das variáveis experimentais, uma vez que se pode fixar a temperatura e calcular o valor do novo potencial termodinâmico, em que a temperatura passa a ser uma variável independente. A facilidade está no fato de que é muito mais fácil realizar um processo isotérmico do que um processo isentrópico. Além disso, como a temperatura é uma grandeza intensiva, não há mais dependência do tamanho da amostra e, coincidentemente, ela é a variável conjugada da entropia visto que, a partir de (2.28)

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V,N} . \quad (2.41)$$

A mudança de variáveis independentes e a obtenção de uma nova função de estado que descreve totalmente o sistema do ponto de vista termodinâmico é realizada por intermédio da técnica da transformação de Legendre, que é também amplamente utilizada na Mecânica Clássica [14]. Considerando uma função de apenas uma variável X com intuito de facilitar a compreensão,

$$Y = Y(X) , \quad (2.42)$$

representada no plano XY como mostra a Figura 2.9a. A inclinação de (2.42) é dada por

$$P = \frac{dY}{dX} . \quad (2.43)$$

O objetivo é obter uma relação em que a dependência de Y com X seja substituída por P , ou seja, algo do tipo

$$Y = Y(P) . \quad (2.44)$$

Na representação da energia interna, isso seria equivalente a substituir sua dependência com a entropia S por uma dependência com a temperatura T , que, pela equação (2.41), é a inclinação de U em relação a S , o que foi proposto no começo da seção para que haja maior facilidade do ponto de vista experimental. Inicialmente, é comum pensar que, substituindo as equações (2.42) e (2.43) em (2.44), seria suficiente para se obter a relação desejada. Porém, a partir do momento que se obtém $Y(P)$, para retomar $Y(X)$, isto é, todas as informações termodinâmicas que $Y(X)$ possui, é preciso realizar uma integração com o custo do surgimento de uma constante de integração arbitrária. A família de curvas obtidas nesse processo está ilustrada na Figura 2.9b em que todas as curvas correspondem a $Y(X)$ mas permanece a ambiguidade proporcionada pela constante de integração desconhecida que impede a equivalência com $Y(X)$. Portanto, $Y(P)$ não representa uma função de estado já que informações originais foram perdidas.

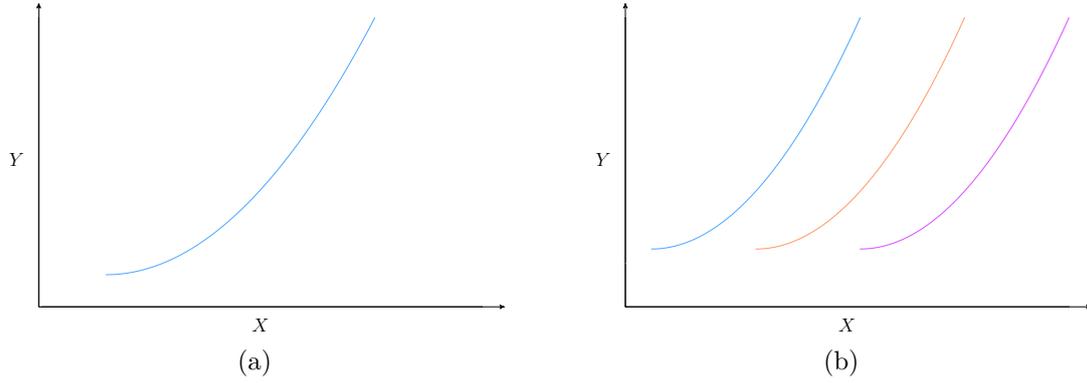


Figura 2.9: (a) Função $Y(X)$; (b) família de funções $Y(X)$ provenientes da integração de $Y(P)$.

Para solucionar esse problema, o conceito de geometria de linha de Pluecker será utilizado [4]. A ideia é utilizar uma interpretação geométrica, representando $Y(X)$ por meio das coordenadas da família de retas tangentes à função original em vez de utilizar as coordenadas cartesianas convencionais [15], como mostra a Figura 2.10. Essa representação é totalmente equivalente à função original. A prova disso é que, sendo a função original é totalmente determinada por um conjunto de pontos (X, Y) , se o envelope da família de tangentes também é definida por um conjunto equivalente de pontos do tipo (P, ψ) , sendo P o valor da tangente em determinado ponto e ψ o intercepto da reta tangente no eixo Y , não se perde nenhuma informação, pois todos os pontos são especificamente descritos, em detrimento da representação em $Y(P)$ que apresentava uma ambiguidade em cada ponto devido à constante de integração arbitrária. O que se procura é, portanto,

$$\psi = \psi(P) , \quad (2.45)$$

e não a função $Y(P)$ que é incompleta do ponto de vista termodinâmico. Ressalta-se, novamente, que tanto a função de estado $Y(X)$ quanto a função $\psi(P)$ são equivalentes. Poderia se realizar toda a análise na representação de Y , porém, faz-se isso para que haja uma facilidade experimental.

Para se obter $\psi(P)$ utiliza-se a antes mencionada técnica da transformação de Legendre. Considerando uma reta tangente que intercepta a curva $Y(X)$ em (X, Y) e tem um intercepto ψ no eixo Y como mostra a Figura 2.11, a equação que descreve a inclinação dessa reta é

$$P = \frac{Y - \psi}{X - 0} , \quad (2.46)$$

ou, equivalentemente,

$$\psi = Y - PX . \quad (2.47)$$

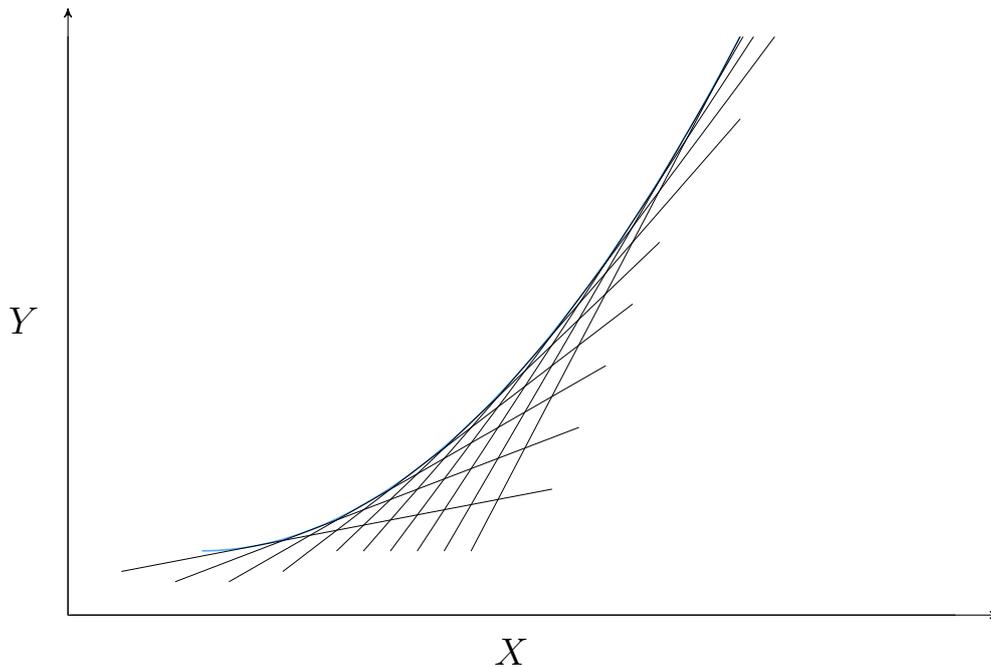


Figura 2.10: Família de curvas tangentes à curva Y .

Tendo em posse a equação em que se quer fazer a mudança de variáveis

$$Y = Y(X) , \quad (2.48)$$

diferenciando-a, consegue se obter a inclinação da curva P no ponto (X, Y) , tal que

$$P = P(X) = \frac{dY}{dX} . \quad (2.49)$$

Com as três equações anteriores (2.47), (2.48) e (2.49), consegue se estabelecer uma relação de ψ em função de P que era o objetivo inicial. A função ψ que foi determinada é denominada transformada de Legendre de Y . Pode se obter a relação diferencial tanto de $Y(X)$ quanto de $\psi(P)$. Primeiramente, a partir da equação (2.49)

$$dY = PdX , \quad (2.50)$$

em seguida, diferenciando a equação (2.47), obtém-se

$$d\psi = -PdX - XdP + dY , \quad (2.51)$$

finalmente, substituindo (2.50) em (2.51),

$$d\psi = -XdP ,$$

que é a representação diferencial de $\psi = \psi(P)$. O processo inverso, partir da representação de ψ até a representação em Y , também pode ser realizado utilizando as equações anteriores de modo análogo.

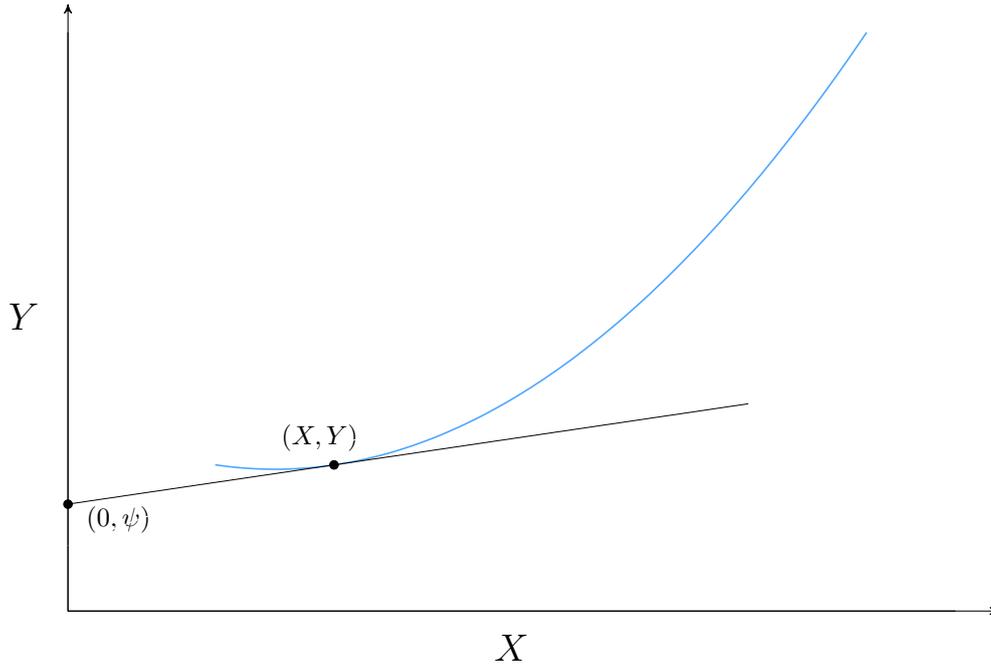


Figura 2.11: Reta tangente à curva Y no ponto (X, Y) com intercepto em ψ .

Esse mesmo método pode ser estendido para uma função de duas variáveis que representa uma superfície num gráfico tridimensional e, similarmente, para dimensionalidades superiores. Dado uma função de estado $Y(X_0, X_1, \dots, X_t)$ que representa uma hipersuperfície em um espaço de dimensão $(t+2)$, com coordenadas Y, X_0, X_1, \dots, X_t , as famílias de retas tangentes à hipersuperfície nas direções em que se quer fazer a mudança de variável determinam a função ψ . A inclinação na direção k é dada por

$$P_k = \frac{\partial Y}{\partial X_k}, \quad (2.52)$$

similarmente, a transformada de Legendre é descrita por

$$\psi = Y - \sum_k P_k X_k, \quad (2.53)$$

na forma diferencial,

$$d\psi = - \sum_k X_k dP_k. \quad (2.54)$$

Na termodinâmica, a transformada de Legendre dá origem aos potenciais termodinâmicos, que não só garantem uma facilidade no controle e determinação das variáveis independentes, mas também possuem um significado físico.

2.3.2 Energia Livre de Helmholtz

Como mencionado anteriormente, não é muito intuitivo, do ponto de vista experimental, lidar com as funções de estado de energia interna e entropia, pois pode existir uma dificuldade em sua mensuração e no controle de suas variáveis independentes. Dessa

maneira, para que seu processo de determinação se facilite e os potenciais termodinâmicos ganhem um significado físico que auxilie em um ponto de vista experimental, se faz necessário a mudança de variáveis da função de estado. De acordo com a primeira lei da termodinâmica,

$$U = U(S, V, N) , \quad (2.55)$$

$$\Delta U = Q + W , \quad (2.56)$$

utilizando as equações (2.53) e (2.54), pode-se fazer a mudança de variáveis independentes $S \rightarrow T$, de tal maneira que o novo potencial termodinâmico será denominado energia livre de Helmholtz, com símbolo F

$$\boxed{F = U - TS} . \quad (2.57)$$

Existem duas perspectivas para se entender a energia livre de Helmholtz, a primeira seria considerar que F é o trabalho necessário para criar o sistema com uma energia interna U e com um volume V previamente disponível, menos o calor absorvido pelo sistema de sua vizinhança a uma temperatura T . A quantidade TS indica que, quanto maior for a entropia do sistema, mais energia da vizinhança será absorvida e menos trabalho precisará ser realizado para confeccioná-lo [16]. Portanto, para dois sistemas com a mesma energia interna, o sistema com maior entropia é o mais provável de ser encontrado, já que é necessário menos trabalho para criá-lo.

A segunda perspectiva seria entender o processo inverso de criação, caso quisesse se aniquilar um sistema com energia interna U , uma quantidade TS seria desperdiçada em forma de calor dissipado com uma quantidade $\Delta S = S$ de entropia associada a esse processo irreversível. A energia livre de Helmholtz seria, assim, a energia disponível do sistema para realizar trabalho, e por isso o nome, energia livre.

Existem duas possibilidades para o cálculo do trabalho disponível em um sistema à temperatura constante⁵, considerando a equação (2.57) e substituindo U pela equação (2.56),

$$\Delta F = Q + W - T\Delta S , \quad (2.58)$$

num processo reversível, utilizando a igualdade em (2.35), $Q = T\Delta S$, e

$$\Delta F = W , \quad (2.59)$$

num processo irreversível a igualdade $Q = T\Delta S$ não é mais verdadeira, tem-se, de acordo com a equação (2.35), $Q > T\Delta S$ e, por isso

$$\Delta F < W , \quad (2.60)$$

menos energia útil está disponível para realizar trabalho, pois parte é degradada na forma de calor. Lembrando que W é geral, pois envolve todos os tipos de trabalho que o sistema pode realizar.

Note que a nova variável independente T foi considerada constante para uma mais fácil análise do significado físico do novo potencial termodinâmico F . Isso geralmente acontece

⁵A temperatura deve ser fixada, pois, caso contrário, um termo remanescente $S\Delta T$ estaria presente na equação (2.57).

para os potenciais provenientes de uma transformação de Legendre: há um ganho em sua interpretação, se a variável modificada for fixada.

2.3.3 Energia Livre de Gibbs

Não só os seres humanos como muitos outros organismos vivos não suportam variações de temperatura muito grande, além de, na maioria dos casos, estarem presentes em ambientes isobáricos. Uma célula humana, por exemplo, pode ser considerada como um sistema que opera a temperatura e pressão constantes, pois a diferença de temperaturas $\Delta T = T_{vizinhança} - T_{célula} \approx 0$, assim como para a pressão [11]. Nesse caso, um potencial termodinâmico que ajudaria a análise em sistemas como esses seria aquele em que as variáveis entropia e volume fossem alteradas, respectivamente, pela temperatura e pela pressão. Dessa maneira, surge a energia livre de Gibbs, cujo símbolo é G

$$\boxed{G = U - TS + PV} . \quad (2.61)$$

A interpretação desse potencial termodinâmico seria equivalente ao anterior, mas com o adicional de que, agora, o sistema é criado a partir do nada. Portanto, é preciso levar em conta o trabalho mecânico necessário para que o sistema preencha um volume V à uma pressão P . A energia livre de Gibbs seria então o trabalho preciso para que o sistema seja criado do nada sabendo que uma quantidade Q de calor é absorvida da vizinhança a uma temperatura T , contribuindo para sua criação.

Analisando a variação do potencial G , assim como foi feito com a energia livre de Helmholtz, a temperatura e pressão constantes,

$$\Delta G = Q + W - T\Delta S + P\Delta V , \quad (2.62)$$

sendo W o trabalho total realizado sobre o sistema, isto é, considerando a parte mecânica, química, elétrica etc, de tal maneira que

$$W = -P\Delta V + W_{outros} , \quad (2.63)$$

tem-se, finalmente, que

$$\Delta G \leq W_{outros} , \quad (2.64)$$

que indica que a variação da energia livre de Gibbs, a energia disponível para um processo a pressão e temperatura constante, deve ser igual ou menor ao trabalho total, desconsiderando a parte do trabalho mecânico realizada pelo ambiente sobre o sistema. Como essas condições estão presentes em muitos sistemas físicos, inclusive os biológicos, a energia de Gibbs é amplamente utilizada. Para se calcular o valor de ΔG , é necessário introduzir um novo potencial químico, denominado entalpia, que é obtido fazendo apenas a transformação de Legendre de $V \rightarrow P$

$$H = U + PV , \quad (2.65)$$

a entalpia seria o trabalho necessário para se criar um sistema com energia interna U do nada, sem que calor seja absorvido da vizinhança. Além disso, a entalpia possui uma característica particular à pressão constante, para um sistema em que se exerce apenas trabalho mecânico,

$$\Delta H = Q + W + P\Delta V + V\Delta P = Q . \quad (2.66)$$

Dessa maneira, relacionando H e G ,

$$G = H - TS , \quad (2.67)$$

de tal forma que, para um processo isotérmico e isobárico,

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S , \quad (2.68)$$

então para se mensurar o valor do trabalho disponível, basta medir o valor da variação de calor no processo, ou seja, $\Delta H = Q$ e diminuir uma quantidade $T\Delta S$, a energia indisponível do sistema, que pode ser obtida calculando as entropias dos estados inicial e final do sistema por meio dos dados de capacidade térmica [16].

2.3.4 Entropia e Natureza⁶

Na seção anterior, pôde se entender melhor como é realizada a mensuração da energia disponível para se realizar trabalho em um sistema, porém, como o processo realmente ocorre na natureza? Sabe-se que o Sol garante a vida na Terra por meio da luz. O que os fótons possuem de tão especial é energia com baixo conteúdo entrópico, isto é, muita energia livre, capaz de realizar trabalho, seja ele mecânico, elétrico etc. De acordo com Schrödinger, os sistemas biológicos aproveitam da energia livre presente no ambiente para continuar vivendo e realizar qualquer tipo de trabalho que seja necessário e possível. Eles absorvem a energia livre, utilizam e a devolvem para a vizinhança em uma forma mais desordenada e entrópica.

Como a Terra e seus habitantes estão em um estado intermediário do ponto de vista entrópico, se vive em uma condição muito longe do equilíbrio, e a consequência disso é que se torna possível aproveitar a energia livre que o Sol dispõe, uma vez que existe uma diferença de entropia e, conseqüentemente, existe energia utilizável por uma das partes. Os fótons são absorvidos por plantas e organismos que conseguem realizar a fotossíntese e, a partir disso, é produzido o ATP, a adenosina trifosfato, que funciona como uma bateria recarregável e participa na produção de açúcares e outros compostos, com o custo de parte da energia útil dos fótons solares ser dissipada em formas mais desordenadas de energia. Com efeito, o mesmo acontece com a energia livre presente no açúcar não podendo ser maior que a energia do ATP, pois parte foi dissipada no seu processo de sintetização.

Nos seres humanos, o ATP é o composto que garante a energia necessária para contração muscular, para o transporte de moléculas pelo corpo, para síntese de DNA, RNA e proteínas, para o envio de sinais nervosos entre os neurônios e outros processos bioquímicos vitais. É claro que, depois de cada uma das ações citadas anteriormente, parte da energia utilizada do ATP também é dissipada em forma de energia desordenada.

Como toda bateria necessita de um combustível para carregá-la, o equivalente à energia elétrica de uma bateria elétrica para as plantas são os fótons, nos humanos e animais, ela seria correspondente aos açúcares. Dessa maneira, para um ser humano sobreviver e realizar as ações que deseja, é necessário ingerir açúcares.

Como pôde se perceber, a cada passo dessa cadeia, a energia se torna mais e mais degradada e inutilizável. A energia livre do fóton é utilizada para se realizar fotossíntese nas plantas que gera o açúcar, nesse processo, energia é degradada. O açúcar, por sua

⁶A discussão nessa seção foi motivada pelo livro “Big Picture” de Sean Carroll [12]

vez, com menos energia livre, serve aos humanos como combustível para o ATP, sendo consumido e parte de sua energia é também degradada. O ATP transforma a energia livre recebida do açúcar em trabalho, mas não toda a energia, apenas parte dela. Essa seria a degradação da energia de um ponto de vista biológico: energia livre pode ser convertida em trabalho, mas com o custo da degradação de parte da energia original.

Num âmbito mais geral, a Terra recebe fótons com muita energia disponível para efetuar trabalho e, após aproveitá-la, os libera novamente, em maior quantidade, mas menos energéticos. Em média, cada fóton recebido do Sol é radiado em forma de vinte outros fótons menos energéticos e com vinte vezes mais entropia de volta para o Universo. O balanço energético se confirma, cada um dos vinte fótons radiados possui em média 1/20 da energia do fóton original, porém, a soma das suas entropias é maior que a inicial, visto que ocorreu a degradação da energia [12]. A vida, assim, depende dessa diferença de entropia, a fim de que energia em formas mais utilizáveis possam ser utilizadas para que haja manutenção da existência dos seres vivos.

2.4 Entropia da Mecânica Estatística

2.4.1 Sistema Isolado

Considere um sistema isolado $A^{(0)}$ com energia interna total constante $E^{(0)}$ composto por dois compartimentos A e A' em contato térmico, com respectivas energias E e E' como mostra a Figura 2.12. As energias de A e A' estão subdivididas em pequenos intervalos de energias com módulo δE e $\delta E'$ respectivamente. A quantidade $\Omega(E)$ é o número de estados acessíveis de A no intervalo $E + \delta E$ e $\Omega(E')$ o número de estados acessíveis de A' no intervalo $E' + \delta E'$. Além disso, a energia total $E^{(0)}$ é constante e as energias dos dois compartimentos E e E' podem variar, sendo assim, o formalismo descrito com essas restrições é denominado *microcanônico*. Como os parâmetros externos são constantes, a troca de energia ocorre necessariamente em forma de calor. O contato térmico permite a troca de energia que acontece por meio de uma interação fraca entre os compartimentos, isto é, na equação

$$E^{(0)} = E + E' + E_{int} = \text{constante} , \quad (2.69)$$

o termo E_{int} representa a energia de interação entre os dois sistemas A e A' , se ele não existisse, não poderia haver interação alguma. A consideração de interação fraca permite dizer que $E + E' \gg E_{int}$, de tal forma que a interação é possível e a energia total pode ser considerada como aditiva

$$E^{(0)} = E + E' = \text{constante} . \quad (2.70)$$

O estudo estatístico de um sistema pode ser realizado por meio de duas abordagens distintas: analisando sua evolução temporal - por exemplo, caso queira se estudar a estatística do lançamento de uma moeda, é possível realizar o seu lançamento n vezes. De maneira alternativa, pode se criar n cópias idênticas da moeda e lançá-las todas de uma vez, ao conjunto de sistemas idênticos se dá o nome de *ensemble*. Se ambas abordagens convergirem para o mesmo resultado, o sistema é dito ergódico.

⁷Estados acessíveis são aqueles consistentes com o conjunto de restrições ou condições a que o sistema está submetido, nesse caso, a restrição é de que a energia do sistema $A^{(0)}$ deve permanecer constante.

Supondo que os sistemas A e A' estão em equilíbrio entre si, para um ensemble ergódico do sistema A , sabe-se que A pode assumir uma variedade de valores de energia, porém, a probabilidade de que cada um aconteça é diferente. Se A possui energia entre E e $E + \delta E$, a energia de A' será

$$E' = E^{(0)} - E . \quad (2.71)$$

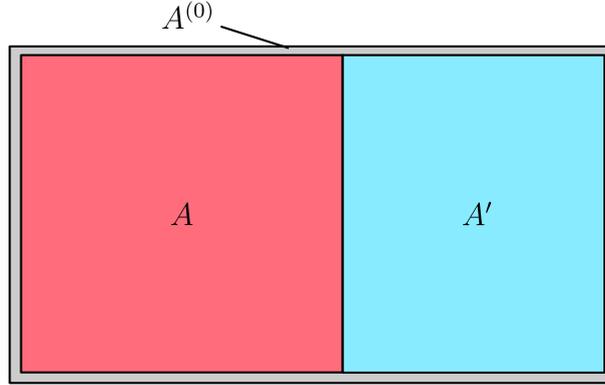


Figura 2.12: O sistema isolado $A^{(0)}$ composto pelos dois compartimentos macroscópicos A e A' em contato térmico.

Dessa maneira, o número de estados acessíveis do sistema total $A^{(0)}$ denominado $\Omega^{(0)}(E)$ depende apenas da energia E do sistema A , uma vez que ele é dado pelo produto dos estados acessíveis de A e A' ,

$$\Omega^{(0)}(E) = \Omega(E)\Omega'(E^{(0)} - E) . \quad (2.72)$$

No equilíbrio, o sistema total $A^{(0)}$ deve ter igual probabilidade de estar em qualquer um dos estados acessíveis, já que não há distinção entre eles [17]. Dessa maneira, pode-se estimar a probabilidade $P(E)$ de se estar no estado com energia $E + \delta E$, utilizando a equação (2.72)

$$P(E) = \frac{\Omega(E)\Omega'(E^{(0)} - E)}{\sum_E \Omega^{(0)}(E)} , \quad (2.73)$$

em que a somatória representa todos os estados acessíveis somados em todas as energias E , sendo, assim, uma constante. Considerando o termo constante, a equação (2.73) pode ser reescrita como

$$P(E) = C\Omega(E)\Omega'(E^{(0)} - E) , \quad (2.74)$$

com $C = 1/\sum_E \Omega^{(0)}(E)$. Para continuar a análise de $P(E)$, é preciso lembrar que a quantidade de estados acessíveis obedece a proporcionalidade

$$\Omega \propto E^f \quad \text{com } E > 0 , \quad (2.75)$$

em que f é o número de graus de liberdade do sistema de tal modo que f números quânticos são necessários para se especificar cada um dos possíveis estados [17].

O sistema termodinâmico em questão é macroscópico e tem um número de partículas da ordem de $\sim 10^{23}$. Nesse caso, o número de graus de liberdade é muito grande, e

as funções $\Omega(E)$ e $\Omega'(E')$ são rapidamente crescentes em relação aos seus argumentos. Porém, de acordo com a equação (2.71),

$$\Omega(E') = \Omega'(E^{(0)} - E) ,$$

por isso, a função de E' deve ser rapidamente decrescente em relação a E .

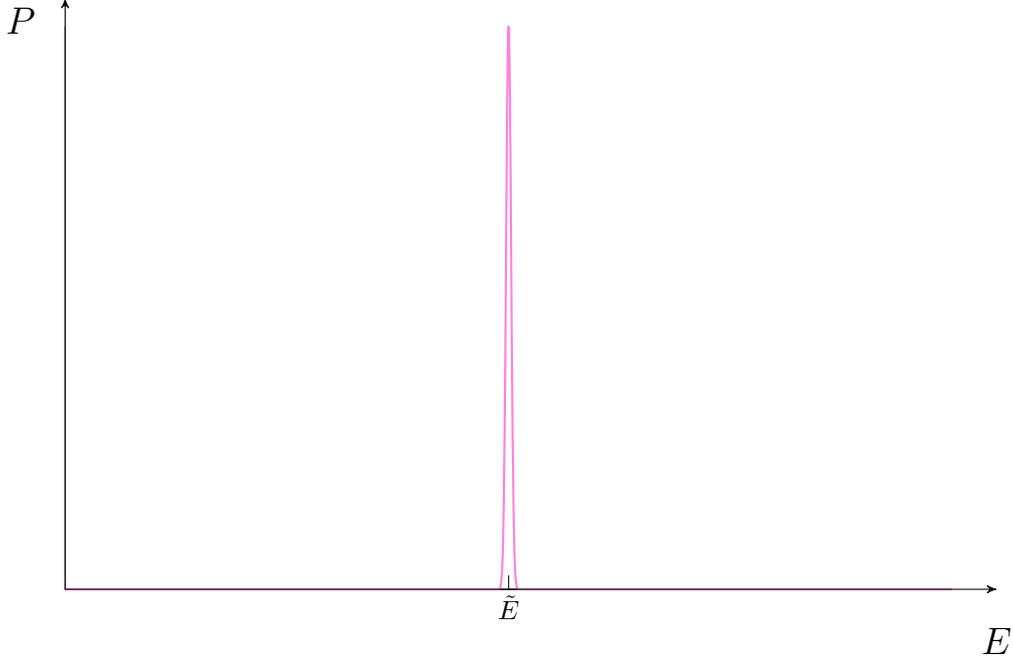


Figura 2.13: Representação da dependência de $P(E)$ com E .

Combinando as duas características, e analisando a equação (2.74), nota-se que deve existir um máximo pronunciado para um valor $E = \tilde{E}$ como mostra a Figura 2.13. O valor de E nesse ponto pode ser calculado sabendo que ele ocorre quando $P(E)$ é máximo. Por motivos que serão explicados mais tarde, a determinação será realizada utilizando a função $\ln P(E)$ em vez de $P(E)$, o que não gera mudança no valor de \tilde{E} . Para satisfazer a condição de máximo, a derivada de $\ln P(E)$ em relação a E nesse ponto deve ser nula

$$\frac{\partial \ln P}{\partial E} = \frac{1}{P} \frac{\partial P}{\partial E} = 0 . \quad (2.76)$$

Por meio da equação (2.74), pode se reescrever

$$\ln P(E) = \ln C + \ln \Omega(E) + \ln \Omega'(E') . \quad (2.77)$$

Dessa forma, sabendo que E' obedece a relação (2.71), utilizando (2.76)

$$\left. \frac{\partial \ln \Omega(E)}{\partial E} \right|_{E=\tilde{E}} + \left. \frac{\partial \ln \Omega'(E')}{\partial E'} \right|_{E'=\tilde{E}'} (-1) = 0 . \quad (2.78)$$

Aqui, se faz necessário a criação de uma nova quantidade $\beta(E)$,

$$\beta(E) = \frac{\partial \ln \Omega}{\partial E} , \quad (2.79)$$

e, no ponto em que $\ln P(E)$ é máximo, tem-se que

$$\beta(\tilde{E}) = \beta(\tilde{E}') , \quad (2.80)$$

a equação (2.80) define o valor de \tilde{E} no máximo de $P(E)$. Além disso, fazendo a análise dimensional da equação (2.79), observa-se que β deve possuir dimensão do inverso da energia, por isso, define-se

$$\beta = \frac{1}{k_B T} , \quad (2.81)$$

e se faz a ligação da mecânica estatística com a termodinâmica clássica, pois k_B é a constante de Boltzmann e o parâmetro T é a temperatura, definida por meio da equação (2.30)

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E} . \quad (2.82)$$

Consequentemente, relacionando as equações (2.79), (2.81) e (2.82), surge a definição da entropia na mecânica estatística,

$$\boxed{S = k_B \ln \Omega} . \quad (2.83)$$

Portanto, a entropia, em um sistema isolado, depende exclusivamente do número de estados acessíveis do sistema. Quando o sistema está no estado mais provável, ou seja, quando $\ln P(E)$ é máximo, vale a relação (2.80)

$$T = T' . \quad (2.84)$$

A equação (2.84) indica que o estado de equilíbrio mais provável para um sistema em que a energia total é constante e são permitidas trocas de calor entre os compartimentos acontece quando ele está em equilíbrio térmico. Para esse estado ($E = \tilde{E}$), utilizando a equação (2.77),

$$S + S' = \text{máximo} , \quad (2.85)$$

observa-se que a entropia é máxima assim como se previu nas seções anteriores, quando se provou que os sistemas de máxima entropia são aqueles em equilíbrio. Isso acontece porque se associou a entropia à probabilidade de o sistema ser encontrado em um estado de energia arbitrária E sujeita à restrição de $E^{(0)}$ constante, então a entropia vai ser máxima, quando a probabilidade $P(E)$ também o for. A entropia, nesse sentido, é uma medida de probabilidade termodinâmica [2]. Dessa maneira, entende-se que existe a probabilidade de, por exemplo, encontrar as moléculas de um gás em um recipiente totalmente reclusas a uma parte dele, porém, para um sistema macroscópico a probabilidade de isso acontecer é quase remota, pois a quantidade de estados nessa configuração é mínima.

Conclui-se, assim, que qualquer sistema termodinâmico isolado em equilíbrio vai ser encontrado no seu macroestado de maior multiplicidade, desconsiderando as variações aleatórias. De modo geral, quanto mais partículas estão presentes no sistema, mais energia ele contém, maior sua multiplicidade e maior sua entropia. Outros modos de aumentar a entropia, isto é, a quantidade de possíveis arranjos, seriam: sua expansão em um volume maior; a mistura de substâncias antes separadas; decompondo moléculas em porções menores etc [16]. Em todos os casos, há mais graus de liberdade que as moléculas podem assumir e, consequentemente, maior número de estados acessíveis.

Essa entropia ainda se relaciona com a entropia da termodinâmica (2.27). Tomando o exemplo de uma mesma quantidade de água e de gelo, naturalmente por meio da

definição (2.83) da entropia estatística, infere-se que a água deve possuir maior entropia, já que possui mais graus de liberdade, enquanto o gelo, por ser sólido, tem mais restrições. Usando a equação da termodinâmica, para realizar transformação física da água de um estado sólido para o líquido, é necessário fornecer calor, ou seja, aumentando sua entropia.

Além do mais, é possível definir a terceira lei da termodinâmica, pois, no estado de menor energia, o estado fundamental, $\Omega = 1$ e $S \rightarrow 0$ [16]. Esse é o estado de referência da entropia e a terceira lei da termodinâmica.

Houve uma razão por que se escolheu $\ln P(E)$ para se realizar a análise e não simplesmente $P(E)$. Como a contagem de estados totais envolve relacionar cada um dos estados do sistema A com todos os estados de A' por meio de um produto dessas duas quantidades, a fim de que se garanta o caráter aditivo da entropia, é necessário a utilização de $\ln P(E)$ em vez de $P(E)$

$$\begin{aligned} S^{(0)} &= k_B \ln \Omega^{(0)}(E) = k_B \ln \Omega(E)\Omega'(E') \\ &= k_B \ln \Omega(E) + k_B \ln \Omega'(E') = S + S' . \end{aligned} \quad (2.86)$$

2.4.2 Sistema em Contato com um Reservatório Térmico

No formalismo microcanônico, como a energia do sistema é fixada em um valor $E^{(0)}$, o cálculo da entropia é equivalente a determinar de quantas maneiras essa mesma energia pode se distribuir em intervalos de energia δE e cada um dos estados é igualmente provável. Porém, a aplicação desse formalismo é muito difícil na prática. Elimina-se, portanto, a restrição de energia fixa colocando o sistema, agora um subsistema, em contato com um reservatório térmico como mostra a Figura 2.14. Agora, estados de energia podem assumir um valores de zero até um limite superior. Esse formalismo é denominado *canônico*, ou representação de Helmholtz.

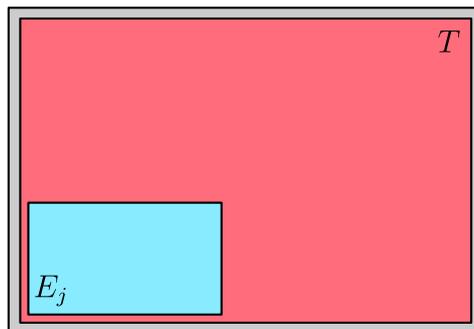


Figura 2.14: O sistema isolado formado pelo subsistema no estado j e o reservatório térmico à temperatura T .

Diferentemente do sistema isolado, agora, cada estado do novo subsistema não possui a mesma probabilidade de ocorrer, em outras palavras, ele não permanece o mesmo tempo em cada estado, existem estados mais prováveis que outros. Para se estudar a probabilidade $P(E_j)$ de que o subsistema esteja no estado j com energia E_j , considera-se o conjunto subsistema-reservatório como isolado, em que pode se aplicar novamente a premissa de igual probabilidade,

$$P(E_j) = \frac{\Omega_{res}(E^{(0)} - E_j)}{\Omega^{(0)}(E^0)} , \quad (2.87)$$

em que $\Omega^{(0)}$ é o número total de estados que o conjunto subsistema-reservatório pode assumir, Ω_{res} é o número de estados acessíveis para o reservatório quando o subsistema se encontra no estado j . Utilizando a equação (2.83), como o conjunto subsistema-reservatório se comporta como um sistema isolado, pode se reescrever (2.87)

$$P(E_j) = \frac{\exp[k_B^{-1}S_{res}(E^{(0)} - E_j)]}{\exp[k_B^{-1}S^{(0)}(E^{(0)})]} , \quad (2.88)$$

levando em consideração a natureza aditiva da entropia e que U é a energia média do subsistema,

$$S^{(0)}(E^{(0)}) = S(U) + S_{res}(E^{(0)} - U) , \quad (2.89)$$

$$\begin{aligned} S_{res}(E^{(0)} - E_j) &= S_{res}(E^{(0)} - U + U - E_j) \\ &= S_{res}(E^{(0)} - U) + (U - E_j)/T , \end{aligned} \quad (2.90)$$

em que $S(U)$ é a entropia do subsistema. Substituindo em (2.88),

$$P(E_j) = e^{(1/k_B T)[U - TS(U)]} e^{-(1/k_B T)E_j} , \quad (2.91)$$

lembrando da definição de β por meio de (2.79) e da energia livre de Helmholtz (2.57)

$$P(E_j) = e^{\beta F} e^{-\beta E_j} . \quad (2.92)$$

A função $P(E_j)$ diferentemente do sistema isolado agora é uma função, ou melhor dizendo, uma distribuição de probabilidades. A soma de todas as probabilidades $P(E_j)$ para uma distribuição normalizada deve ser igual à unidade

$$\sum_j P(E_j) = e^{\beta F} \sum_j e^{-\beta E_j} = 1 , \quad (2.93)$$

da equação (2.93), é introduzida a ideia de função de partição Z tal que

$$Z = \sum_f e^{-\beta E_f} , \quad (2.94)$$

dessa maneira, $e^{\beta F}$ atua como se fosse uma constante de normalização de $P(E_j)$

$$Z = e^{-\beta F} . \quad (2.95)$$

Substituindo (2.95) em (2.92),

$$P(E_j) = \frac{e^{-\beta E_j}}{Z} , \quad (2.96)$$

em que a função de partição Z é análoga a $\sum_E \Omega^{(0)}(E)$ do formalismo microcanônico, sendo uma soma sobre todos os estados. A probabilidade agora possui um peso definido pela função $e^{-E_j/k_B T}$. Sendo assim, estados mais próximos do valor $k_B T$ serão mais representativos, o que realmente comprova que os estados do subsistema não são igualmente prováveis.

A energia média do subsistema pode ser calculada por

$$U = \sum_j E_j P(E_j) = \frac{\sum_j E_j e^{-\beta E_j}}{\sum_j e^{-\beta E_j}} = -\frac{d \ln Z}{d\beta} . \quad (2.97)$$

O cálculo da energia livre de Helmholtz F é realizado por (2.95)

$$F = -\frac{1}{\beta} \ln Z . \quad (2.98)$$

E a entropia, por meio da relação (2.57),

$$S = k_B \beta \sum_j E_j P(E_j) + k_B \ln Z , \quad (2.99)$$

como a variável U foi substituída pela variável conjugada T (ou β), esse formalismo é denominado representação de Helmholtz. Nota-se que mais formalismos podem ser derivados, assim como foi removida a condição de energia constante, retirando-se mais restrições.

2.4.3 Desordem e Entropia

O conceito de desordem pode ser quantificado por meio da equação derivada por Claude Shannon no final da década de 40 [18]

$$\text{Desordem} = -k \sum_j P_j \ln P_j , \quad (2.100)$$

em que k é uma constante arbitrária e P_j é a probabilidade de encontrar o sistema no estado j .

A equação (2.100) esconde alguns conceitos qualitativos e, para entendê-los, considere o exemplo de uma criança que foi deixada em casa e a “ordem” foi para que ela ficasse sentada em qualquer quarto até que seus pais voltassem. Ela acaba não obedecendo e começa a andar pela casa⁸. A quantidade P_j agora representa a fração de tempo que a criança fica em cada quarto j . O conjunto $\{P_j\}$ representa uma distribuição de todas as frações P_j . As características que deve se levar em consideração para se analisar a desordem são [4]:

- (i) A medida de desordem deve ser definida impreterivelmente em termos de $\{P_j\}$;
- (ii) Se a criança passa o tempo todo num dos quartos, a fração P_j correspondente deve ser igual à unidade. Como ela obedece completamente as ordens, o sistema é ordenado, sendo a medida de desordem nula;
- (iii) A máxima desordem seria equivalente à criança passar a mesma quantidade de tempo em cada um dos quartos, ou seja, ela não tem preferência por nenhum e suas escolhas são totalmente aleatórias. Nesse caso, cada $P_j = 1/\Omega$;

⁸Esse exemplo foi retirado do livro “Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics” de Herbert B. Callen [4].

- (iv) O grau de desordem máximo deve ser uma função crescente de Ω , ou seja, quanto mais quartos houver na casa, maior vai ser o número de estados possíveis e maior a desordem;
- (v) A desordem deve ser aditiva sobre as “desordens parciais”, isto é, sendo $P^{(1)}$ a fração de tempo que a criança passa no primeiro andar e $Desordem^{(1)}$ a desordem respectiva, e da mesma maneira para segundo andar com $P^{(2)}$ e $Desordem^{(2)}$. A desordem total deve obedecer

$$\text{Desordem} = P^{(1)}\text{Desordem}^{(1)} + P^{(2)}\text{Desordem}^{(2)} . \quad (2.101)$$

A equação (2.100) obedece todas essas características, desde a ordem total para algum $P_j = 1$, quanto a desordem total para $P_j = 1/\Omega$. Em especial, para o caso da desordem total, tem-se que

$$\text{Desordem} = k \ln \Omega , \quad (2.102)$$

sendo estritamente crescente como requerido por (iv). A equação (2.102) possui uma similaridade muito grande com a equação (2.83) derivada na seção anterior para um sistema isolado. De fato, com a substituição de k por k_B , observa-se que a entropia de um sistema isolado corresponde à medida de Shannon de máxima possível desordem para uma distribuição $\{P_j\}$. Caso seja feita a substituição

$$P_j = \frac{e^{-\beta E_j}}{Z} ,$$

a equação (2.100) resulta em

$$\text{Desordem} = k\beta \sum_j P_j E_j + k \ln Z , \quad (2.103)$$

que é idêntica à equação da entropia no formalismo canônico feita a substituição $k \rightarrow k_B$. Da mesma maneira, o resultado deve ser o mesmo para outras representações da entropia, seja o sistema contato com um reservatório de partículas, de pressão etc. A entropia, portanto, é uma medida de desordem do sistema, dado uma distribuição de probabilidades P_j [4].

2.5 Entropia e Complexidade

É comum relacionar o conceito de entropia com grau de desordem de um sistema, no entanto, é contra-intuitivo imaginar como estruturas tão complexas quanto os humanos puderam surgir, se a tendência do Universo é de aumentar a entropia. Primeiramente, é necessário fazer uma distinção entre os termos “desordem” e “complexidade” para evitar desentendimentos futuros.

Desordem é uma medida de quantas maneiras o sistema pode se arranjar sem que haja distinção de uma maneira para a outra. Por exemplo, considerando uma estante de livros, sendo imposta a condição de que os livros precisam estar em ordem alfabética, se não há livros repetidos, só existe uma possibilidade de que isso aconteça. Porém, se não houver essa restrição, isto é, os livros podem estar dispostos em qualquer ordem, existem mais maneiras de se dispor os livros e a desordem do sistema é maior.

Por outro lado, complexidade está relacionado com a dificuldade de se descrever um sistema. No exemplo anterior, isso seria equivalente a acrescentar mais livros à estante,

pois, assim, seria mais difícil de descrever o sistema. Dessa maneira, um aumento na complexidade intuitivamente acarreta um aumento da desordem, já que haveria mais maneira de se arranjar os livros, mas isso nem sempre é verdadeiro.

Considere um copo contendo café e creme em uma solução bifásica como demonstrado pela Figura 2.15a. O sistema é simples, pois pode ser descrito de maneira clara como café embaixo e creme em cima, e o grau de desordem, ou melhor dizendo, a entropia é definida por quantas maneiras distintas as partículas de café e de creme podem ser arranjadas sem que haja distinção do ponto de vista macroscópico.

A Figura 2.15b mostra uma perturbação realizada por uma colher, e as duas fases começam a se misturar. O grau de desordem aumenta, uma vez que não existe mais a restrição espacial de que o café deve estar embaixo e o creme em cima, e passam a existir regiões em que há tanto café quanto creme. O grau de complexidade do sistema também aumenta, pois as regiões em que existe mistura são muito difíceis de serem descritas.

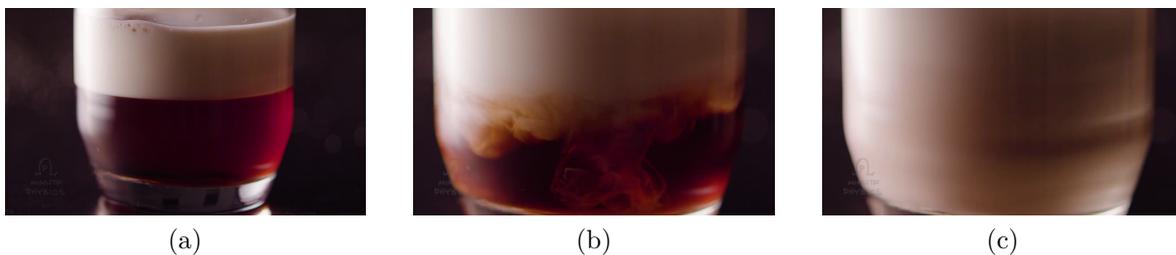


Figura 2.15: As imagens acima são instantâneos de um sistema composto por café e creme. **(a)** A primeira foto foi tirada quando o sistema ainda era bifásico, com uma fase de café e outra de creme; **(b)** Em um segundo momento, inicia-se a mistura entre as duas fases por uma colher; **(c)** O estado final é uma mistura homogênea monofásica de café e creme [19].

O estado final do sistema, representado pela Figura 2.15c, é de equilíbrio e, conseqüentemente, de máxima entropia. As partículas de café e creme estão misturadas em toda extensão da mistura, correspondendo dizer que todas as restrições foram eliminadas, então o número de maneiras em que o sistema pode ser arranjado sem que haja distinção macroscópica também é máximo. Isso é verdade para qualquer sistema, já que quanto mais graus de liberdade existem, de mais maneira distintas o sistema pode se arranjar permanecendo com o mesmo aspecto macroscópico. Sem surpresa, a entropia é crescente no processo de mistura e naturalmente consegue distinguir qual a ordem temporal das fotos, pois a entropia indica a seta do tempo para processos espontâneos. Por isso, sabe-se que o perfume se difunde e não se concentra em uma região espontaneamente; o gelo em um copo com água tende a derreter em um processo espontâneo e não o contrário.

Para o exemplo da solução de café e creme, aumentando a desordem do sistema ao causar a mistura entre as duas fases, há um aumento da complexidade, no entanto, em contraste com o exemplo dos livros organizados em uma estante, o estado final é muito simples de ser descrito e, portanto, tem complexidade muito baixa, uma vez que a descrição é realizada apenas dizendo que a solução é uma mistura homogênea de café e creme.

A complexidade pode ser mensurada de diversas maneiras, além do aspecto abordado anteriormente, a facilidade com que o sistema pode ser descrito, outras perspectivas podem ser adotadas: qual o grau de organização do sistema; quão difícil foi sua criação. O fato é que não existe um consenso, ou melhor dizendo, uma teoria geral sobre como a complexidade pode ser quantificada. Existem maneiras, mas nenhuma tem um aspecto universal, no sentido de que pode ser aplicado a qualquer sistema [20]. A complexidade

do conjunto café e creme foi mensurada a partir de uma simulação computacional que representa um automato desse sistema. O conceito de complexidade aparente foi escolhida, uma grandeza similar à entropia, mas que, de alguma maneira, elimina o ruído, ou seja, as variações aleatórias. No caso do automato, as imagens geradas foram tratadas de maneira que, para cada sítio, que pode conter café, creme ou uma mistura dos dois, foi feita uma média em relação aos primeiros vizinhos e, conseqüentemente, ocorre um processo de suavização, eliminando as flutuações aleatórias. Para avaliar o quão complexo o sistema é, utilizou-se um *software* de compressão comum e, assim, quanto mais simples a imagem, melhor seria a compressão e menor seria seu tamanho final, já que os padrões da imagem seriam descritos por algoritmos mais simples. Assim sendo, consegue-se distinguir um sistema complexo de um sistema simples independentemente do valor da entropia. A descrição mais detalhada da abordagem de complexidade aparente utilizada no automato café e creme, bem como a técnica para mensuração da entropia nesse caso podem ser encontradas nas referências [21]. O resultado obtido está representado na Figura 2.16.

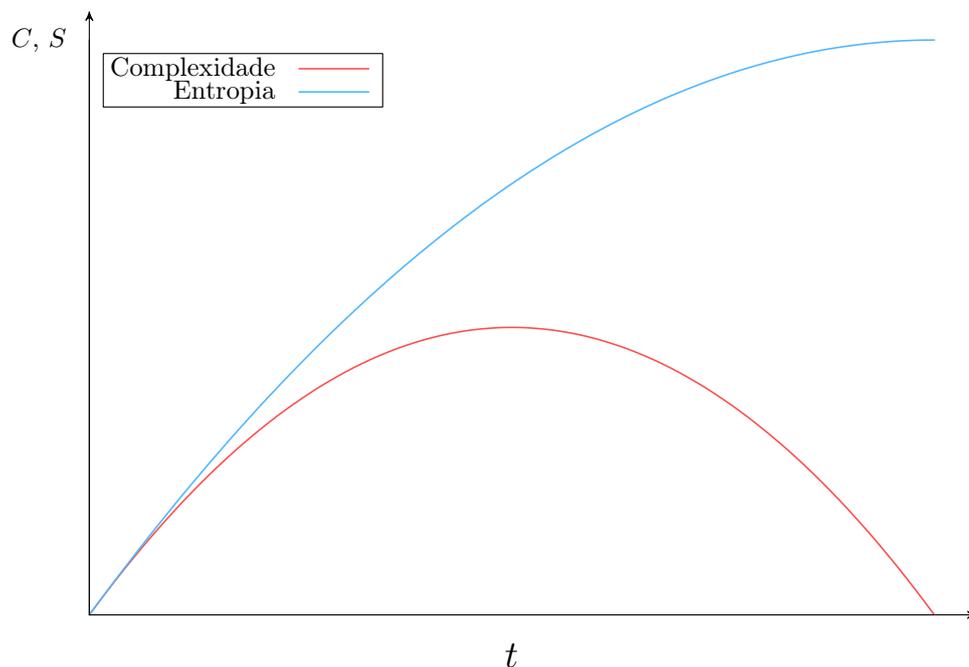


Figura 2.16: Representação da evolução temporal das grandezas entropia e complexidade de um automato que reproduz uma solução de creme e café inicialmente disposta como uma solução bifásica e que, ao final, se torna uma solução homogênea - a reprodução do resultado foi confeccionada através do *software* gnuplot.

Como se pode inferir a partir da Figura 2.16, e, como já exposto anteriormente, o comportamento da entropia do sistema de café e creme é estritamente crescente, até chegar a um valor de equilíbrio onde se mantém constante, como prediz a segunda lei da termodinâmica. A complexidade, no entanto, tem um comportamento diferente: inicia, assim como a entropia, com um valor de referência nulo e cresce, mas não indefinidamente, retornando a zero novamente para o estado correspondente ao equilíbrio. Esse simples sistema de café e creme esconde similaridades muito grandes com o Universo. Analisando a história do Universo, observa-se que, perto do Big Bang, a entropia era muito baixa e o estado era considerado muito simples: quente, denso, homogêneo e em rápida expansão. O estágio final também será simples, a energia se tornará cada vez mais degradada e,

assim, não existirá mais energia útil, sendo esse estado de equilíbrio com entropia máxima, restará apenas vazio e frio. Em ambos os estados, a complexidade é muito baixa. Porém, hoje, presencia-se um estado intermediário onde a complexidade é muito alta, comprovado simplesmente observando organismos vivos, estruturas muito complexas. Nesse sentido, pode-se dizer que o comportamento do Universo está presente num copo de café com creme.

Retorna-se à pergunta inicial, como surgiram os humanos, estruturas tão complexas, se a tendência é de a desordem aumentar? O segredo está nas regiões intermediárias de entropia. Não existe uma lei que afirma que a complexidade surge em sistemas de baixa entropia, mas ela *pode* surgir. Se complexidade surge num simples sistema de café e creme, por que não surgiria também num sistema muito mais elaborado como o Universo? A desordem está aumentando e isso é o que possibilita o surgimento da complexidade. Então a complexidade não apenas é compatível com o aumento da entropia, ela depende disso. Assim como as estruturas complexas do café são efêmeras, a vida como se conhece hoje também é, não em uma escala temporal de uma mistura, mas tudo isso que existe hoje vai acabar, o destino final é simples e certo [12].

Conclusões

Neste trabalho, pôde-se investigar sobre aspectos da termodinâmica e mecânica estatística tanto do ponto de vista quantitativo, aprendendo algumas técnicas e ferramentas matemáticas utilizadas na física, quanto do ponto de vista qualitativo, compreendendo o significado físico dessas mesmas técnicas e das equações obtidas, o que era o intuito inicial deste trabalho.

O trabalho envolveu uma pesquisa da história por de trás do desenvolvimento científico. Observou-se que tanto no caso do termômetro, quanto no caso da entropia, a motivação foi a necessidade prática do aprimoramento científico. No caso do termômetro, a necessidade de se estabelecer uma escala absoluta, e da entropia a necessidade de um melhoramento no rendimento das máquinas térmicas.

A análise do termômetro a gás a volume constante revelou um ganho do ponto de vista de discernimento das grandezas envolvidas em sua operação. Além disso, explicitar o motivo por que a temperatura do ponto triplo da água é de $273,16\text{ K}$ motivou a busca pela explicação de fatos que são corriqueiros, mas que possuem um porquê. Com o estudo da entropia, percebeu-se que ela possui várias interpretações físicas e consequências que vão além da termodinâmica: como a explicação da diferenciação do passado e do futuro devido à natureza crescente da entropia; como a tendência dos sistemas em atingir o estado de equilíbrio que, coincidentemente, é o de máxima entropia.

Entre as perspectivas de trabalhos futuros, pretende-se aprofundar o estudo de sistemas complexos que foi abordado de maneira superficial neste trabalho.

Referências Bibliográficas

- [1] C. Adkins, *An Introduction to Thermal Physics*. Cambridge University Press, 1987.
- [2] H. M. Nussenzevig, *Curso de Física Básica 2 - Fluidos, Oscilações, Calor e Ondas*. Editora Blucher, 2002.
- [3] L. R. Evangelista, *Perspectivas em História da Física: Da física dos gases à mecânica estatística*. Editora Livraria da Física, 2014.
- [4] H. Callen, *Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics*. Wiley, 1985.
- [5] L. Reichl, *A Modern Course in Statistical Physics*. Wiley, 2009.
- [6] J. Lienhard, *A heat transfer textbook*. Phlogiston Press, 2003.
- [7] Y. Ben-Dov, *Convite à Física*. Ciência e Cultura, Jorge Zahar Editor Ltda, 1996.
- [8] A. B. H. Ferreira, *Dicionário Aurélio da Língua Portuguesa*. Positivo, 5 ed., 2010.
- [9] V. Capek and D. Sheehan, *Challenges to The Second Law of Thermodynamics: Theory and Experiment*. Springer, 2005.
- [10] W. Greiner, D. Rischke, L. Neise, and H. Stöcker, *Thermodynamics and Statistical Mechanics*. Springer New York, 2000.
- [11] D. Haynie, *Biological Thermodynamics*. Cambridge University Press, 2008.
- [12] S. Carroll, *The Big Picture: On the Origins of Life, Meaning, and the Universe Itself*. Penguin Publishing Group, 2016.
- [13] E. Fermi, *Thermodynamics*. Dover Publications, 1956.
- [14] M. Boas, *Mathematical Methods in the Physical Sciences*. Wiley, 2005.
- [15] R. Courant and D. Hilbert, *Methods of Mathematical Physics*, vol. 2. Interscience Publishers, 1962.
- [16] D. Schroeder, *An Introduction to Thermal Physics*. Addison Wesley, 2000.
- [17] F. Reif, *Fundamentals of statistical and thermal physics*. McGraw-Hill, 1965.
- [18] T. Cover and J. Thomas, *Elements of Information Theory*. Wiley, 2006.
- [19] “The Big Picture (Time and Entropy, feat. Sean Carroll).” Disponível em <https://youtu.be/MTFY0H4EZx4>, último acesso em 29/09/2017.

- [20] M. Mitchell, *Complexity: A Guided Tour*. Oxford University Press, 2009.
- [21] S. Aaronson, S. M. Carroll, and L. Ouellette, “Quantifying the Rise and Fall of Complexity in Closed Systems: The Coffee Automaton,” May 2014, arXiv:1405.6903 [cond-mat.stat-mech].