



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO
Instituto de Física
Programa de Pós-Graduação em Ensino de Física
Mestrado Profissional em Ensino de Física
Mestrado Nacional Profissional em Ensino de Física



Entropia e a Segunda Lei da Termodinâmica

I. A Seta do Tempo

Marcos Moura
&
Carlos Eduardo Aguiar

Material instrucional associado à dissertação de mestrado de Marcos Moura, apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ensino de Física da Universidade Federal do Rio de Janeiro.

Rio de Janeiro
Fevereiro de 2016

Entropia e a Segunda Lei da Termodinâmica

I. A Seta do Tempo

Marcos Moura

Carlos Eduardo Aguiar

A origem da segunda lei da termodinâmica esteve relacionada ao estudo das máquinas térmicas. No entanto, essa lei possui aplicação muito mais ampla do que problemas de engenharia. Veremos a seguir como a segunda lei da termodinâmica e uma grandeza chamada entropia estão relacionados à “seta do tempo”, a ideia de que o fluxo do tempo não pode ser revertido.

1 Irreversibilidade e a Seta do Tempo

A cada dia que passa ficamos um pouco mais velhos. Nunca voltamos ao passado para repetir exatamente um dia que já vivemos. Sabemos que o tempo segue um sentido, ele sempre vai do passado para o futuro. Mas, por que isso ocorre? Quais leis da física explicam essa “propriedade” do tempo? Há alguma explicação para isso?

A figura 1 é uma fotografia estroboscópica. Olhando para a imagem, qualquer pessoa pode identificar a sequência cronológica do movimento. Sabemos intuitivamente que o movimento se inicia no trampolim e termina na piscina; é altamente improvável que nessa sequência de imagens a pessoa tenha saído da água e finalizado seu movimento em pé sobre o trampolim.

Muitos fenômenos do nosso dia a dia nos permitem reconhecer facilmente o sentido da passagem do tempo. Esse fenômenos são chamados de *irreversíveis*. Através deles somos capazes de perceber que do presente seguiremos



Figura 1: Imagem estroboscópica de um salto de trampolim.

para o futuro e não para o passado. Se não fosse assim, pipoca viraria milho e galinhas virariam pintinhos. O tempo segue um sentido único, do passado para o futuro. Sendo a irreversibilidade um aspecto tão geral do nosso dia a dia, seria de se esperar que existisse uma lei fundamental da física, válida para qualquer tipo de sistema, que explicasse isso. Entretanto, as leis físicas mais fundamentais, aquelas que descrevem as interações entre as partículas e campos que conhecemos, não distinguem passado de futuro.

Tomemos como exemplo o movimento de um planeta em torno de uma estrela, que é bem descrito pelas leis de Newton da mecânica e gravitação universal. Considerando o planeta e a estrela como partículas, não há nenhum sentido privilegiado para a passagem do tempo. Uma foto estroboscópica da órbita do planeta não permitiria identificar o sentido da rotação deste em torno da estrela.

Podemos pensar também na colisão elástica de dois átomos. Se pudessemos filmar essa colisão e passássemos o filme de trás para frente, ainda assim a cena faria sentido, sem nenhuma estranheza que permitisse identificar a troca. Entretanto, quando um copo de vidro quebra após cair no chão a natureza irreversível desse processo fica evidente, embora ele seja o resultado de colisões atômicas em princípio reversíveis. Mesmo a primeira

lei da termodinâmica não ajuda nesse caso. Podemos nos basear no princípio da conservação de energia para afirmar que ao longo da queda o copo perdeu energia potencial gravitacional e ganhou energia cinética até que, no impacto, essa energia cinética foi convertida em energia dos fragmentos e corpos vizinhos. Não há nada na primeira lei que impeça esses processos de ocorrerem no sentido contrário, desde que a energia seja conservada. A lei não contempla a dificuldade de se juntar os cacos de vidro e torná-los novamente copo sobre a pia.

A seta do tempo coloca, portanto, duas questões que devem ser respondidas:

- Por que os fenômenos à nossa volta são irreversíveis?
- Porque essa irreversibilidade não aparece em sistemas “pequenos” (com poucas partículas)?

Para entender melhor essas questões é preciso conhecer os conceitos de microestado, macroestado e multiplicidade, que serão apresentados nas próximas seções.

2 Macroestado e Microestado: Jogo de Dados

Os conceitos de microestado e macroestado estão relacionados com a diferenciação ou não cada elemento que compõe um sistema. Para compreender de forma mais simples o significado de microestado e macroestado, vamos considerar o lançamento de dois dados de seis lados.

Para um único dado temos seis resultados possíveis e igualmente prováveis, considerando que os dados não são viciados. Somando os resultados dos dois dados, teremos 11 valores possíveis, de 2 a 12. Entretanto, esses valores não são equiprováveis. A figura 2 mostra isso; alguns resultados são mais facilmente obtidos do que outros, pois existem mais formas de se chegar a eles. Por exemplo, existem 6 diferentes maneiras da soma resultar em 7 e apenas uma maneira desse resultado ser 12.

Temos então 36 (6×6) maneiras diferentes dos dois dados caírem, ilustradas pelos pares mostrados na figura 2. Cada uma dessas maneiras representa

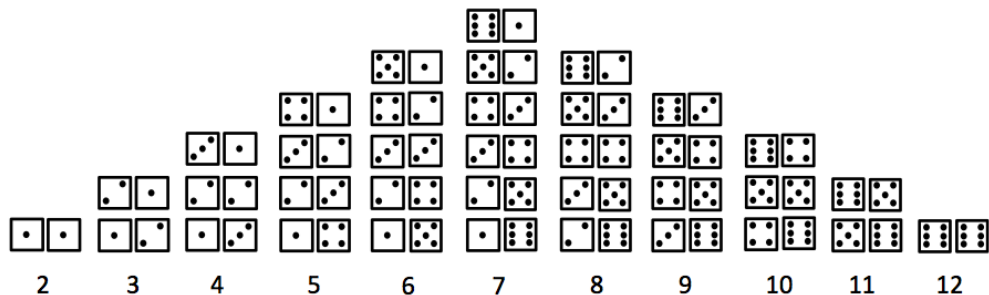


Figura 2: Possíveis resultados de jogo com dois dados. Os pares de dados representam microestados e os números (somadas) são os macroestados.

o que chamaremos de um *microestado*, ou seja, a descrição mais detalhada possível do resultado de um lançamento dos dois dados: qual o resultado do primeiro dado e qual o do segundo dado. No jogo de dados normalmente não estamos interessados no resultado individual de cada dado, só precisamos conhecer a soma deles. Nesse caso, o valor da soma especifica o *macroestado* do sistema. Por exemplo, o macroestado correspondente ao valor 10 da soma pode ser obtido com três microestados diferentes: 6 e 4, 5 e 5, e 4 e 6 (veja a coluna 10 na figura 2). Note que a descrição do microestado envolve a identificação do primeiro e segundo dados: 6 e 4 é um microestado diferente de 4 e 6.

Uma representação equivalente à da figura 2 está mostrada na figura 3 (esta representação parece ser a preferida pelos professores de matemática). A figura mostra os 36 microestados possíveis e equiprováveis, etiquetados pelo macroestado correspondente. Vemos novamente que alguns macroestados aparecem mais frequentemente do que outros. Por exemplo, o macroestado correspondente à soma 10 aparece 3 vezes, com já vimos.

Num sistema físico mais típico, como um objeto macroscópico composto por muitas partículas, o microestado especificaria a posição e velocidade de cada partícula individualmente. Já o macroestado seria dado pelo volume, temperatura e outras grandezas macroscópicas necessárias para descrever a situação desse objeto.

+	•	• •	• • •	• • • •	• • • • •	• • • • • •
•	2	3	4	5	6	7
• •	3	4	5	6	7	8
• • •	4	5	6	7	8	9
• • • •	5	6	7	8	9	10
• • • • •	6	7	8	9	10	11
• • • • • •	7	8	9	10	11	12

Figura 3: Possíveis resultados de jogo com dois dados. Cada quadro identifica um microestado, etiquetado pelo macroestado correspondente. As três maneiras diferentes de se obter soma igual a 10 estão destacadas.

3 Cara ou Coroa?

Microestados e macroestados também aparecem num jogo de cara ou coroa. Se a moeda não é viciada, ao jogá-la teremos iguais probabilidades de obter cara ou coroa (50% de chance para cada um dos resultados, desprezando a possibilidade de a moeda equilibrar-se na posição vertical). Podemos dizer que a moeda é um sistema de dois estados (cara ou coroa) e que eles são igualmente prováveis. Da mesma forma, se utilizarmos uma segunda moeda, esta também terá dois estados equiprováveis (cara ou coroa). Jogando as duas moedas teremos quatro resultados possíveis: cara e cara, cara e coroa, coroa e cara, coroa e coroa. Como esses resultados são igualmente prováveis, teremos uma probabilidade de 25% para cada um deles, como apresentado na tabela 1.

Os microestados do sistema de duas moedas são as quatro configurações mencionadas acima e mostradas na tabela 1. Conhecendo o microestado sabemos qual é a face visível de cada uma das moedas. Mas, vamos supor que não nos interessa ter uma descrição tão detalhada das moedas e que precisamos saber apenas quantas delas deram coroa. Nesse caso, teríamos apenas três resultados possíveis para uma jogada: nenhuma coroa, uma coroa e duas coroas. Esses são os nossos macroestados, e eles não seriam equiprováveis.

Moeda 1	Moeda 2	Probabilidade
Cara	Cara	1/4
Cara	Coroa	1/4
Coroa	Cara	1/4
Coroa	Coroa	1/4

Tabela 1: Resultados de cara ou coroa jogado com duas moedas: as quatro configurações são igualmente prováveis.

A probabilidade de obter duas coroas é 25%, pois a esse macroestado só corresponde um microestado dos quatro possíveis. Pelo mesmo raciocínio, a probabilidade do resultado ser nenhuma coroa (ou seja, duas caras) também é 25%. Já a probabilidade de encontrar apenas uma coroa é 50%, pois a esse macroestado correspondem dois microestados (cara e coroa, coroa e cara). A tabela 2 mostra os macroestados e suas respectivas probabilidades.

Macroestado	Probabilidade
Nenhuma coroa	1/4
Uma coroa	$1/4 + 1/4 = 1/2$
Duas coroas	1/4

Tabela 2: Resultados de cara ou coroa com duas moedas, num jogo em que apenas o número de coroas é relevante. As probabilidades dos resultados (os macroestados) não são iguais.

4 Multiplicidade

Quando discutimos o jogo de dados, vimos que é mais provável encontrar a soma igual a 7 do que 12. A explicação para isso foi a de que existem seis maneiras diferentes de se obter a soma 7 e apenas uma forma de se chegar a 12. Encontramos algo semelhante no jogo de cara e coroa com duas moedas. É mais provável encontrar uma coroa do que nenhuma porque existem duas maneiras de se chegar ao primeiro resultado e apenas uma de se obter o segundo. Nos dois exemplos é fácil perceber que probabilidade

de se encontrar um determinado macroestado é proporcional ao número de microestados que podem ser associados a esse macroestado. A esse número de microestados chamamos de *multiplicidade* do macroestado. Representaremos a multiplicidade pela letra grega Ω .

Falar em duas moedas, ou dois dados, para introduzir as ideias de microestado, macroestado e multiplicidade pode ser conveniente, mas esses não são sistemas físicos muito interessantes. Entretanto, eles fornecem uma base para a discussão de sistemas mais importantes do ponto de vista termodinâmico.

Dando um passo nesse sentido vamos estudar um modelo simplificado de gás ideal. Vamos considerar um sistema de partículas de dimensões desprezíveis no interior de um recipiente que tem dois lados, “esquerdo” e “direito”, de igual volume. A probabilidade de uma das partículas ser encontrada na metade da direita desse recipiente é igual à probabilidade dela ser encontrada no lado esquerdo. No modelo que discutiremos cada partícula tem apenas duas “posições”: esquerda ou direita. Iremos ignorar por enquanto a variação contínua das posições e as velocidades que deveriam ser consideradas em uma descrição mais realista. Nessa análise cada partícula se comporta como se fosse uma moeda; em vez de cara ou coroa temos esquerda ou direita.

Da mesma forma que nos exemplos anteriores, um microestado desse gás é determinado pela especificação do lado do recipiente em que se encontra cada partícula, ou seja, pela descrição mais detalhada possível (dentro do modelo) da configuração do sistema. Já o macroestado será dado pelo número de partículas que está de cada lado, uma descrição menos detalhada do que a de um microestado porém mais útil do ponto de vista macroscópico.

Por exemplo, em um recipiente com apenas uma partícula há dois microestados igualmente prováveis: partícula do lado esquerdo ou partícula do lado direito. A figura 4 ilustra essas configurações. Note que não há uma barreira física entre os dois lados do recipiente; na figura, a linha divisória marca apenas a fronteira entre as duas metades. Nesse caso (não muito interessante do ponto de visto termodinâmico), os macroestados coincidem com os microestados e portando também são equiprováveis.

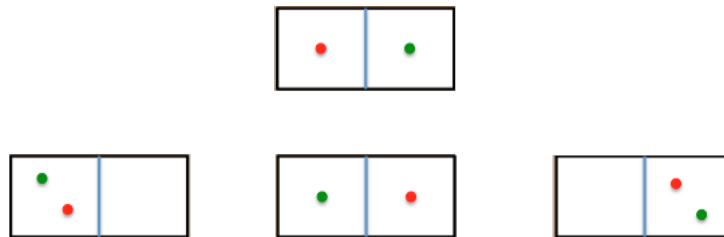
Com duas partículas, temos uma situação um pouco mais interessante que a anterior. Como no caso das duas moedas, temos quatro microestados



Figura 4: Microestados de uma única partícula num recipiente. Nesse caso os macroestados (se insistirmos em falar neles) coincidem com os microestados.

igualmente prováveis e três macroestados que ocorrem com diferentes probabilidades. As configurações correspondentes a esses microestados e macroestados estão mostradas na figura 5. Acima de cada macroestado estão os microestados associados a ele. A figura 5 também mostra as multiplicidades dos macroestados, facilmente encontradas contando as “caixinhas” sobre o cada um desses estados.

Microestados:



Macroestados:

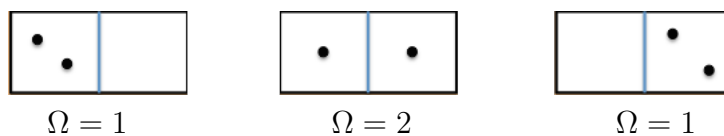


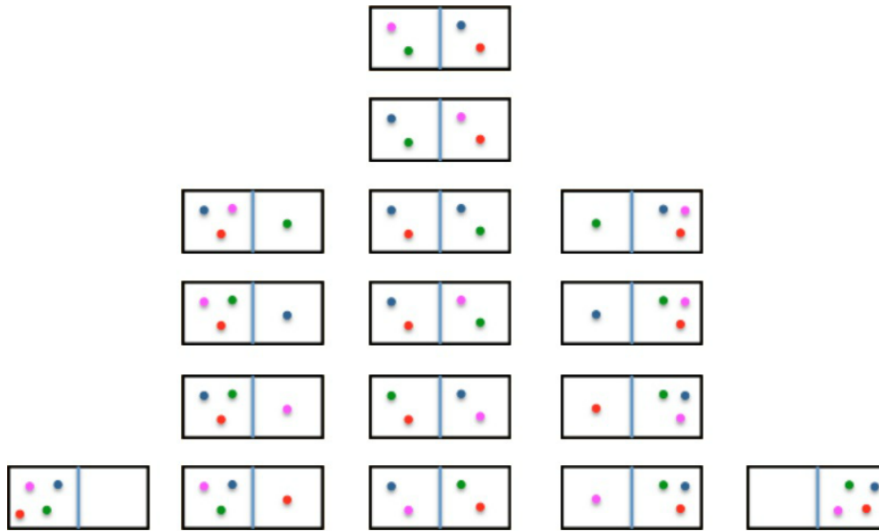
Figura 5: Microestados e macroestados de um sistema de duas partículas. As multiplicidades Ω dos macroestados estão indicadas.

A multiplicidade do macroestado com uma partícula de cada lado é $\Omega = 2$, enquanto a dos macroestados com as duas partículas do mesmo lado é $\Omega = 1$. Por essa razão, nesse caso é duas vezes mais provável encontrar as partículas uniformemente distribuídas do que concentradas em um determinado lado.

No caso de quatro partículas, os microestados, macroestados e multipli-

idades estão mostrados na figura 6. A situação é semelhante à encontrada com duas partículas, com uma diferença importante: agora a multiplicidade do macroestado em que as partículas estão uniformemente distribuídas é seis vezes maior (não apenas duas vezes maior) que a do macroestado com todas as partículas de um certo lado.

Microestados:



Macroestados:

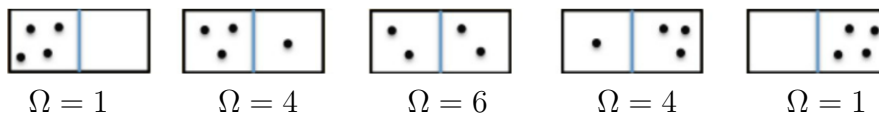


Figura 6: Microestados, macroestados e multiplicidades para um sistema de quatro partículas.

Vimos nesses exemplos que a multiplicidade depende do número total de partículas e de quantas estão em cada parte do recipiente. A multiplicidade nada mais é que o número de maneiras diferentes de escolher n partículas (as que ficarão do lado esquerdo) de um total de N partículas, ou seja, é a combinação de N elementos agrupados n a n , $C(N,n) = \frac{N!}{n!(N-n)!}$. Portanto, a multiplicidade de um macroestado de um sistema de N partículas em que

n estão num dos lados (como mostrado na figura 7) é dada por

$$\Omega(N,n) = \frac{N!}{n!(N-n)!}. \quad (1)$$

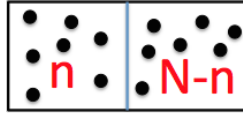


Figura 7: N partículas, das quais n ocupam o lado esquerdo do recipiente e $N - n$ o lado direito.

Uma forma simples de se calcular as multiplicidades dadas pela equação (1) é construindo o triângulo de Pascal. Um triângulo de Pascal com N indo de 1 a 18 está mostrado na figura 8 (o número n varia ao longo de uma das linhas e N aumenta do topo para a base do triângulo). Analisando o triângulo linha a linha vemos que, à medida que N aumenta, a multiplicidade dos macroestados em que as partículas estão uniformemente distribuídas pelo recipiente ($n \approx N/2$ torna-se muitíssimo maior que a multiplicidade dos macroestados em que as partículas concentram-se em um dos lados ($n \approx 0$ ou $n \approx N$). Por exemplo, para $N = 18$, a última linha mostrada na figura 8, a multiplicidade do macroestado com $n = N/2$ é $\Omega = 48.620$, quase 50 mil vezes maior que a multiplicidade do macroestado correspondente a $n = 0$. Se somarmos a esse número a multiplicidade dos estados com $n = N/2 \pm 1$ e $n = N/2 \pm 2$ encontraremos cerca de 200 mil microestados. O número total de microestados de um sistema de N partículas é 2^N , o que dá cerca de 260 mil. Portanto, para $N = 18$ os macroestados próximos à distribuição uniforme de partículas correspondem à grande maioria dos microestados acessíveis ao sistema.

É importante notar que $N = 18$ não é um número grande, pelo menos se comparado ao número de moléculas encontradas em uma quantidade típica de gás, que é da ordem de 10^{23} . O triângulo de Pascal não é uma grande ajuda em casos dessa magnitude, mas é possível mostrar que para esses números a imensa maioria (na verdade, a quase totalidade) dos microestados acessíveis

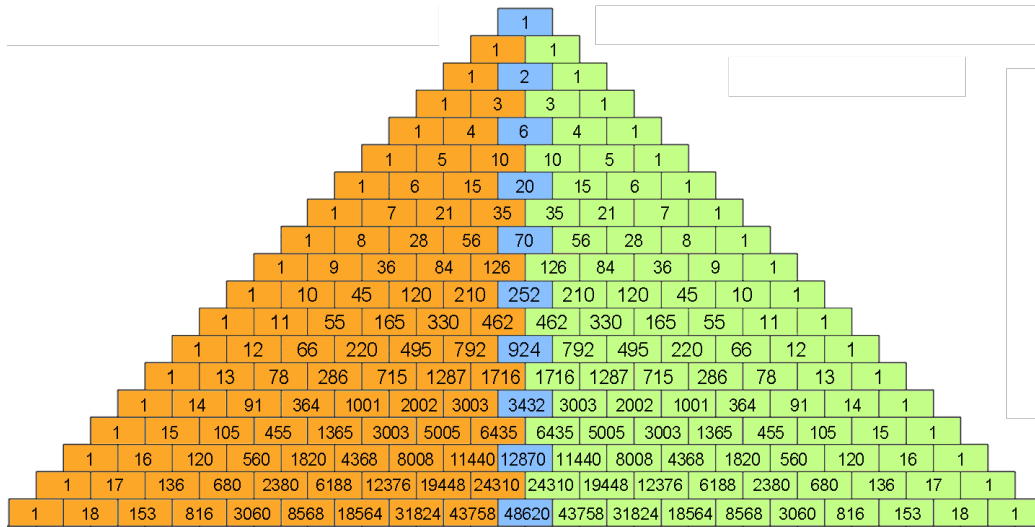


Figura 8: Triângulo de Pascal

correspondem à uma distribuição praticamente homogênea de partículas pelo recipiente.

5 A Origem da Irreversibilidade

O estudo sobre microestados, macroestados e multiplicidade nos permite agora compreender a origem da seta do tempo. Um exemplo tradicional de processo irreversível é a chamada expansão livre de um gás. Imaginemos um recipiente dividido em duas partes iguais por uma parede. Um gás ocupa uma dessas partes e a outra está vazia. Se a divisória entre os dois lados for removida, todos sabemos que o gás fluirá para a metade vazia até ocupar uniformemente todo o recipiente, atingindo o que chamamos de estado de *equilíbrio*. Esse é um exemplo padrão de irreversibilidade porque, afinal, ninguém diria que o gás pode voltar espontaneamente a ocupar uma metade do recipiente deixando um vácuo na outra.

Para entender a causa dessa irreversibilidade, vamos retornar ao modelo simples de gás da seção anterior. O estado inicial do sistema, no momento da retirada da parede, corresponde a todas as partículas em um dos lados do recipiente. A multiplicidade desse macroestado é $\Omega = 1$, como vimos

nos exemplos que discutimos. Já o estado de equilíbrio, que corresponde a macroestados com distribuição homogênea de partículas, tem multiplicidade imensamente maior ($\Omega \gg 1$). A irreversibilidade surge porque é muito mais fácil ir de um macroestado de baixa multiplicidade (e portanto pouco provável) para um de alta multiplicidade (muito provável) do que realizar espontaneamente o caminho inverso. Se o número de partículas for muito grande, ou seja, se o sistema for macroscópico, será praticamente obrigatório ir para o estado de equilíbrio e praticamente impossível sair dele. A figura 9 ilustra essa relação entre a seta do tempo e o aumento da multiplicidade em sistemas macroscópicos. É importante notar que nossa explicação mostra que a seta do tempo é um efeito estatístico, causado pelo fato de vivermos num mundo com muitas partículas. Num mundo microscópico, com poucas partículas, é possível e comum encontrarmos processos reversíveis.

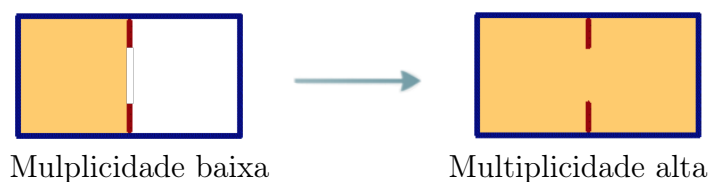


Figura 9: Expansão livre de um gás. Em um sistema com muitas partículas, é muitíssimo provável (obrigatório) a evolução de baixa multiplicidade para alta multiplicidade e pouquíssimo provável (impossível) uma evolução de alta multiplicidade para baixa multiplicidade. A seta do tempo está indicada na figura.

Desse ponto de vista estatístico, o estado de equilíbrio corresponderá ao macroestado de maior multiplicidade do sistema. Chegamos com isso a um enunciado da segunda lei da termodinâmica: *a multiplicidade de um sistema isolado nunca diminui*. Nas palavras de Ludwig Boltzmann, o responsável pela solução estatística da questão da seta do tempo:

“Na maioria dos casos o estado inicial será um estado muito improvável. A partir dele o sistema evolui rapidamente para estados mais prováveis até finalmente atingir o estado mais provável, isto é, o estado de equilíbrio térmico. [...] O sistema de partículas

sempre evolui de um estado improvável para um estado provável.”

6 Entropia

Uma característica da multiplicidade é que para um sistema composto por dois subsistemas (1 e 2) de multiplicidades Ω_1 e Ω_2 , a multiplicidade é determinada pelo produto $\Omega_1 \times \Omega_2$. Ou seja, a multiplicidade não é uma grandeza aditiva. Esse “problema” é resolvido pela introdução de uma nova grandeza, a *entropia*, representada pela letra S e definida como

$$S = k \ln \Omega, \quad (2)$$

onde k é a constante de Boltzmann, introduzida nessa definição por razões históricas ($k \approx 1,38 \times 10^{-23}$ J/K).

O logaritmo torna a entropia uma grandeza aditiva (ou extensiva, como se diz na termodinâmica). Para um sistema composto por dois subsistemas de entropias $S_1 = k \ln \Omega_1$ e $S_2 = k \ln \Omega_2$ (figura 10), a entropia total é a soma das entropias de cada parte:

$$\begin{aligned} S_{Total} &= k \ln \Omega_{Total} \\ &= k \ln(\Omega_1 \times \Omega_2) \\ &= k(\ln \Omega_1 + \ln \Omega_2) \\ &= S_1 + S_2 \end{aligned}$$

Além dessa propriedade, é importante ressaltar que a entropia é sempre positiva, já que $\Omega \geq 1$. Ela também é uma função crescente da multiplicidade, ou seja, se a multiplicidade nunca é reduzida num sistema isolado, o mesmo ocorre para entropia. Isso nos leva a reescrever a segunda lei da termodinâmica da seguinte forma:

A entropia de um sistema isolado nunca diminui.

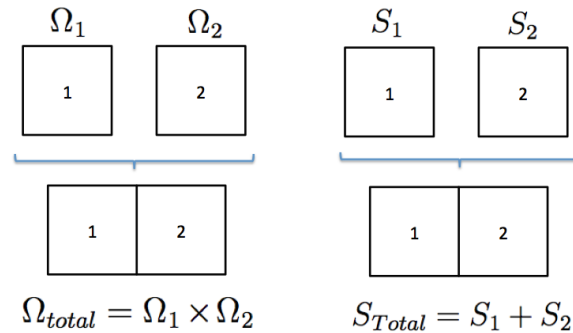


Figura 10: A multiplicidade e entropia de um sistema composto. A entropia é uma grandeza aditiva (extensiva), ao contrário da multiplicidade.

Esta é uma das formulações canônicas da segunda lei da termodinâmica. Nenhuma outra lei física define um sentido para a passagem do tempo como a segunda lei. Como vimos, as leis microscópicas da física não distinguem passado de futuro. Dizer que a entropia de um sistema isolado nunca diminui significa afirmar que ela aumenta ou permanece constante. Se a entropia aumentar durante o processo, este não pode ser revertido, pois isso violaria a segunda lei. Processos desse tipo são ditos *irreversíveis*, caracterizados por $\Delta S > 0$. Se a entropia permanecer constante no processo ($\Delta S = 0$), esse pode ser revertido sem violar a segunda lei. Muito naturalmente, processos como esse são ditos *reversíveis*.