

Irreversibilidade: Teoria Probabilista da Entropia

Questão: Como explicar que um mundo reversível pode parecer macroscopicamente irreversível?

1. Teoria Probabilista da Entropia

Em parte devido aos problemas do teorema-H, Boltzmann procurou uma outra maneira de exprimir a entropia de maneira nanoscópica, chegando em 1877 à sua *interpretação probabilista da entropia*. A ideia básica é a seguinte.

Dado um estado macroscópico m_i , definido pelos valores de grandezas termodinâmicas como pressão e temperatura, considere o número Ω_i de estados nanoscópicos distintos (“configurações”, na terminologia de Boltzmann, ou “complexões”, para Planck), definidos pelas posições e velocidades de cada molécula do gás, que são consistentes com o estado macroscópico m_i (Fig. XXV.1). O termo “superveniência” (seção II.4) pode ser usado aqui: os estados macroscópicos supervêm sobre os estados nanoscópicos, no sentido que estes fixam univocamente aqueles.

Boltzmann concluiu que a probabilidade de o sistema estar em um dado macroestado m_i é igual a Ω_i dividido pelo número total de nanoestados do sistema. Para garantir que a entropia seja uma grandeza aditiva (ao passo que as probabilidades são multiplicativas), Boltzmann propôs que a entropia S seja dada por:

$$S_i = k \log \Omega_i \quad . \quad (\text{XXV.1})$$

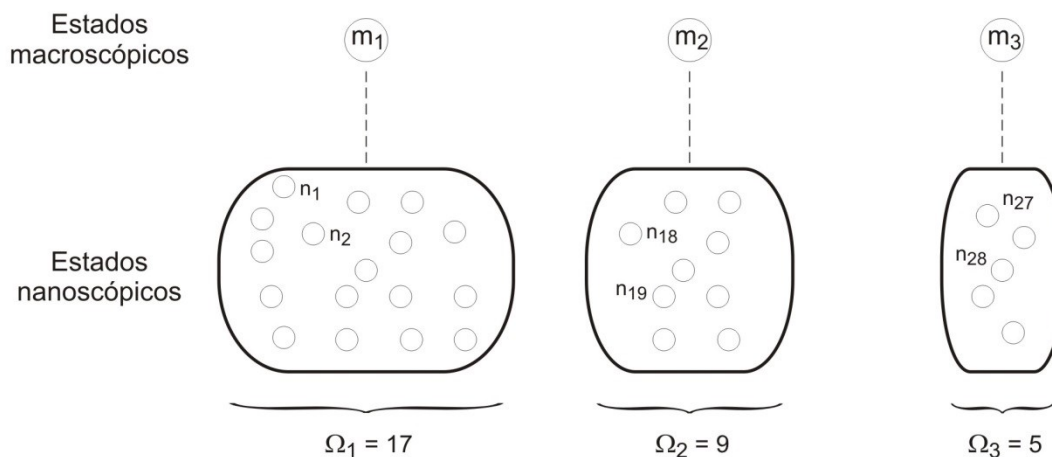


Figura XXV.1: A complexão Ω_i de cada macroestado m_i é o número de estados nanoscópicos que correspondem ao macroestado m_i .

O macroestado que possui o maior número de nanoestados associados – ou seja, o que tem maior entropia – é o macroestado mais *provável*. Este é o macroestado de maior entropia, S_i . Esta associação do conceito de entropia com o de probabilidade é notável: esta associação está ausente na definição puramente termodinâmica. Nesta, a irreversibilidade leva o sistema inexoravelmente para um único estado final de equilíbrio; na definição probabilista de Boltzmann, no entanto, é possível que haja diferentes estados finais, com diferentes probabilidades. Haveria uma contradição entre estas duas definições? Na prática não, por duas razões.

Primeiro, em sistemas físicos macroscópicos, que envolvem um número imenso de moléculas – heptilhões de partículas, ou seja, $N=10^{24}$ – o macroestado mais provável é *multíssimo* mais provável que qualquer outro macroestado. Este fato foge à nossa intuição primeira, mas podemos nos convencer disso examinando um exemplo, como faremos na seção seguinte.

Segundo, mesmo que um macroestado menos provável subsista por alguns instantes, nossa observação de sistemas macroscópicos envolve um intervalo de tempo relativamente grande (digamos da ordem de milissegundos) em comparação com essas flutuações para fora do estado mais provável. Ou seja, nossa observação faz uma média das propriedades macroscópicas do sistema, algo que matematicamente é representado por um procedimento chamado *grão grosso* (“*coarse graining*”).

Para fundamentar apropriadamente a definição probabilista de entropia, dois pontos tiveram que ser salientados por Boltzmann. Primeiro, para “contar” o número de nanoestados associados a cada macroestado, é preciso introduzir uma maneira de *discretizar* os nanoestados, que são tratados pela física clássica de maneira contínua. Isso pode ser feito considerando células finitas no espaço de fase, ou considerando que a energia é discretizada em múltiplos de um quantum fundamental. Este último procedimento, que Boltzmann usara já em 1868, foi fundamental na descoberta de Planck (1900) da quantização de energia, que levaria à Teoria Quântica Velha e posteriormente à Mecânica Quântica.

O segundo ponto a ser salientado envolve a suposição de Boltzmann de que cada nanoestado diferente tem a mesma probabilidade de ocorrer. Para justificar esta suposição Maxwell e Boltzmann introduziram a *hipótese ergódica*: “um sistema físico passa por todos os nanoestados possíveis”. Às vezes um sistema mecânico (uma bolinha elástica ricocheteando em uma caixa) percorre trajetórias cíclicas que não passam por todos os pontos. Mas se houver algum fator que introduza leves desvios desta trajetória, como flutuações externas (como as postuladas por Burbury, que vimos acima²²⁸) ou perturbações ocasionadas pelos choques com as paredes do recipiente, então tais trajetórias não ocorrem.

2. O Efeito de Grandes Números

Examinaremos agora um exemplo que ilustra a definição probabilista de entropia, mostrando que a *probabilidade do macroestado mais provável aumenta exponencialmente (ou mais) com o número de partículas*.

Considere um gás em um recipiente dividido por um pistão (parede) leve e móvel. O observador macroscópico não consegue distinguir partículas, mas apenas a posição do pistão. Qual é o estado de equilíbrio (o de maior entropia)? Neste exemplo, não estamos analisando a

²²⁸ Esta hipótese de que “perturbações aleatórias do ambiente garantem ocupação fracional igual de todos os microestados de um sistema fechado – ou seja, *desordem máxima*” é adotada no livro-texto de CALLEN, H.B. (1985), *Thermodynamics and an introduction to thermostatics*, 2ª ed., Wiley, Nova Iorque, pp. 379-82.

distribuição de velocidades das moléculas, mas sua distribuição espacial; o conceito de entropia se aplica aos dois casos.

Para realizar nossos cálculos, consideremos um exemplo simples²²⁹. O recipiente é dividido em dez células dispostas conforme a Fig. XXV.2. Do lado esquerdo do pistão há duas partículas, e do direito há três. Há apenas quatro macroestados, dependendo da posição do pistão.

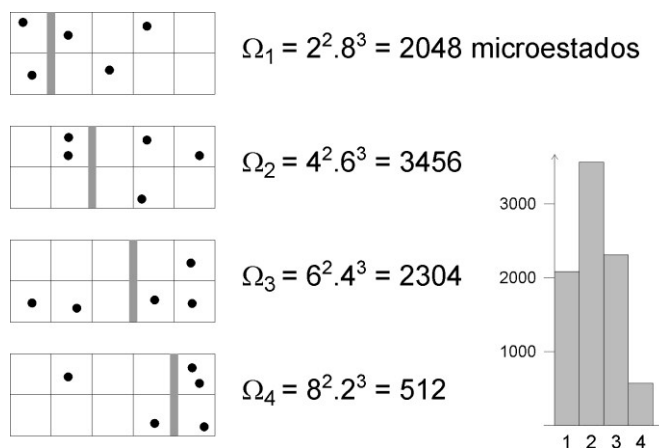


Figura XXV.2: Quatro macroestados do gás separado por pistão.

Para o macroestado 1, o número de casas à esquerda é $M_E = 2$ e à direita é $M_D = 8$. Cada partícula à esquerda tem duas casas à sua disposição, e cada uma à direita tem oito. Multiplicando todas estas possibilidades temos: $\Omega_1 = 2^2 \cdot 8^3 = 2048$ microestados. Seguindo a fórmula $\Omega_i = M_E^2 \cdot M_D^3$, obtemos para os outros macroestados indicados na figura: $\Omega_2 = 4^2 \cdot 6^3 = 3456$; $\Omega_3 = 6^2 \cdot 4^3 = 2304$; $\Omega_4 = 8^2 \cdot 2^3 = 512$. Vemos claramente que o estado mais provável é Ω_2 (supondo-se a hipótese ergódica, vista no final da seção anterior). Este é exatamente o estado em que a razão dos volumes de cada lado do recipiente é igual à razão do número de partículas, 2:3. E, de fato, esta conclusão se verifica em amostras reais de gases, onde o efeito de grandes números faz com que o pistão fique imóvel, dentro da resolução de nossas observações.

Para ilustrar o efeito dos grandes números, consideramos na Fig. XXV.3 sistemas com 40 e 400 partículas, que indicam como os desvios do estado de entropia máxima são cada vez mais raros à medida que cresce o número de partículas.

Uma regra prática que pode ser usado para as flutuações em torno do estado de equilíbrio é a seguinte. Consideremos o recipiente com gás dividido em duas partes. O número de partículas em cada lado será *em média* $N/2$, ao passo que as flutuações serão da ordem de \sqrt{N} . O lado esquerdo, assim, terá um máximo de número de partículas em torno de $N/2 + \sqrt{N}$, e um mínimo em torno de $N/2 - \sqrt{N}$. Para $N = 10^{24}$, tais flutuações são da ordem de 10^{12} , ou seja, uma parte em um trilhão! Nossos equipamentos não distinguem macroestados com tal resolução. Isso explica porque observamos um gás atingir de maneira irreversível o macroestado de equilíbrio e de lá não sair. Não explica?

²²⁹ Este exemplo se baseia em REIF, F. (1967), *Fundamentos de física estatística e térmica*, McGraw-Hill, São Paulo, Apêndice B, pp. 315-20.

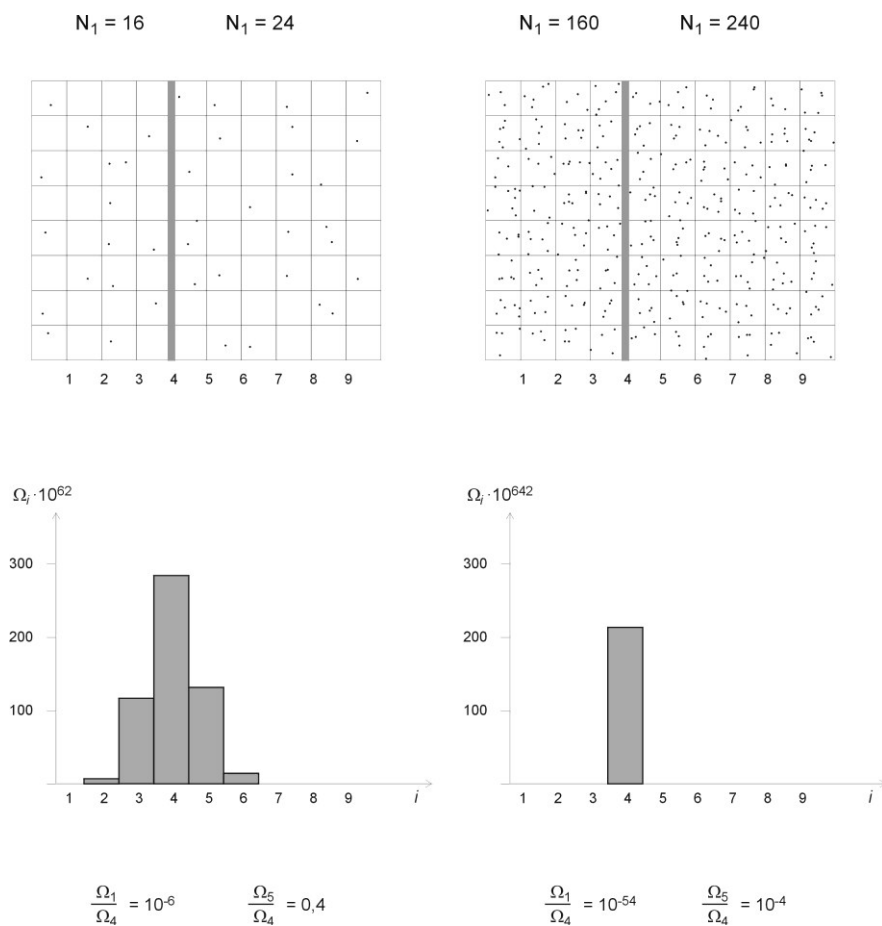


Figura XXV.3: Ilustração do efeito dos grandes números, comparando sistemas de pistão com 40 e 400 partículas. No primeiro, o macroestado mais provável corresponde a $\Omega_4 \approx 300 \cdot 10^{62}$ microestados, e a razão $\Omega_5/\Omega_4 = 0,4$. Já no segundo caso, para 400 partículas, $\Omega_4 \approx 200 \cdot 10^{642}$, e $\Omega_5/\Omega_4 = 10^{-4}$. Ou seja, à medida que o número de partículas cresce, as flutuações para fora do estado de maior entropia diminuem.

Para finalizar, podemos apresentar um gráfico qualitativo da entropia de um sistema em função do tempo, supondo um estado inicial fora do equilíbrio (Fig. XXV.3). Segundo a concepção probabilista de entropia, formulada por Boltzmann, haverá pequenos desvios do estado de entropia máxima, mas após intervalos de tempo tão grandes que na prática não são observados (além do fato de que nossas observações introduzem um “grão grosso”). Esta flutuação do valor da entropia foi observada no modelo do vento e árvores, da seção XXIV.5.

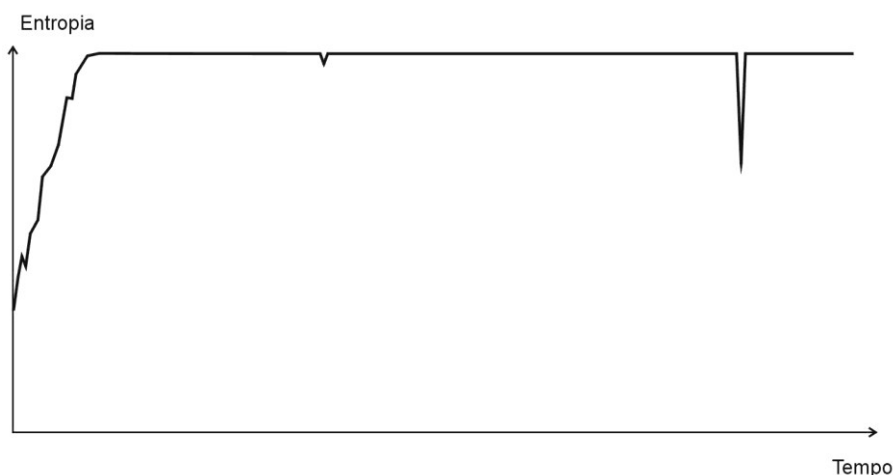


Figura XXV.3: Segundo a concepção probabilista de entropia, flutuações para fora do estado de equilíbrio ocorrem muito raramente.

3. Entropia e desordem

O que é *ordem*? Os físicos²³⁰ em geral chamam um fenômeno de “ordenado” quando:

- a) Há *regularidades* no espaço, como as listras da zebra.
- b) Há regularidades temporais, como as batidas de nosso coração.
- c) Há *padrões* que permitem a descrição de um sistema complicado em termos de poucas variáveis. Esta “ordem escondida” aparece claramente no caos determinístico.

A partir dessa definição, vamos acompanhar diferentes momentos da associação do conceito de entropia com o de desordem.

(1) A definição termodinâmica de entropia (seção XXIII.2) é essencialmente macroscópica, e esta entropia se maximiza quando a temperatura (ou outra variável) se distribui homogênea entre as partes de um corpo. Nesta acepção, desordem é identificada com a ausência de regularidade espacial, temporal ou de outro tipo. Esta desordem é máxima para um estado homogêneo, sem padrões, o que sugere que *a entropia seja uma medida da desordem*. Em outras palavras, a ordem de um sistema termodinâmico pode ser medida por sua “neguentropia” termodinâmica, onde a neguentropia é a entropia com sinal trocado.

(2) Quando a definição probabilista de entropia já tinha sido proposta por Boltzmann, e ele discutia com Loschmidt o paradoxo da reversibilidade, em torno de 1876, ele aceitou o argumento de Kelvin e Loschmidt de que as colisões específicas que levam a um estado de máxima entropia tem igual probabilidade que o processo com velocidades invertidas. No entanto, raciocinou que o estado de máxima entropia é muito mais provável do que um estado mais ordenado, e que a entropia deveria ser interpretada como uma medida de desordem.²³¹ Por exemplo, o estado macroscópico em que um gás está todo contido num canto de um recipiente é intuitivamente mais ordenado do que o estado de distribuição homogênea por todo o recipiente, que possui entropia máxima e, como argumentado pela interpretação probabilista de entropia, um número muito maior de nanoestados associados. Ao que parece, Boltzmann associou ao conceito de desordem de (1) uma interpretação em termos de estados nanoscópicos.

(3) Segundo o item (2), um estado de entropia máxima, e portanto máxima desordem (de acordo com 1), possui um número muito maior de nanoestados associados. Assim, pode-se inferir que o estado macroscópico de *máxima desordem* é aquele no qual temos *ignorância máxima* a respeito de qual é o nanoestado real (num dado instante).

Esta caracterização pode ser tomada como uma terceira definição de entropia, que pode ser chamada de *definição epistêmica de entropia*. Esta definição epistêmica reapareceu de maneira mais clara ainda com a Teoria da Comunicação de Shannon. A entropia da fonte mede a incerteza que o receptor tem (no caso sem ruído) com relação a qual mensagem teria sido enviada. Como sabemos, o termo “epistêmico” se refere a conhecimento, e ele se contrapõe a “ontológico”, que se refere à coisa real, independente da presença de um observador. A entropia termodinâmica é claramente objetiva (corresponde a uma definição de tipo ontológico), pois sua definição independe do observador.

(4) Há ainda uma definição de ordem que faz referência ao conhecimento do observador, podendo por isso ser chamada de definição “epistêmica” de ordem. Considere um gás, e suponha que conheçamos a posição exata de um pequeno número de moléculas. O que sabemos sobre o estado nanoscópico das outras moléculas? Nada, salvo que estão contidas no recipiente.

²³⁰ ARECCHI, F.T. (1986), “Introduction”, in SERRA, R.; ANDRETTA, M.; COMPIANI, M. & ZANARINI, G. (orgs.), *Introduction to the physics of complex systems*, Pergamon, Oxford, pp. i-xi (tradução de *Introduzione alle fisica dei sistemi complessi*, CLUEB, Bologna, 1984); ver p. xi.

²³¹ BRUSH (1976), op. cit. (nota 81), vol. I, p. 83. Este conceito de “desordem” estava imbricado também com a hipótese do caos molecular (às vezes chamado de “desordem molecular”), que seria um mecanismo de gerar desordem por meio de flutuações de origem ambiental (ou provindas do éter luminífero).

Isto então caracterizaria a desordem máxima. Por outro lado, considere um cristal perfeito. Se conhecermos as posições dos átomos que formam uma célula básica do cristal, o que sabemos sobre as posições dos outros átomos? Tudo! Podemos determinar com exatidão essas posições, pois o cristal repete espacialmente sua célula básica de maneira periódica. Esta é uma ilustração corriqueira do que pode ser chamada a *definição epistêmica de ordem*, relacionado com o conhecimento do todo a partir da parte, de maneira que o cristal é ordenado enquanto que o gás é desordenado. Outra maneira de exprimir isto é dizendo que a ordem é a *correlação* entre os elementos do sistema²³². Esta definição também captura a noção de que ordem está relacionada com padrões regulares.

²³² Na Física, esta definição, medida por “funções de correlação”, é comum. Ver por exemplo CARERI, G. (1984), *Order and disorder in matter*, Benjamin/Cummings, Menlo Park (CA), p. 36.