

O Ponto de Vista Estatístico

Joecir Palandi¹

Sob o ponto de vista da Termodinâmica, definimos os estados de um sistema por variáveis macroscópicas como pressão, temperatura e volume. A partir dessas variáveis, procuramos descrever, fenomenologicamente, o comportamento do sistema nos processos pelos quais troca energia com a vizinhança através de trabalho e de calor.

Sob o ponto de vista da Mecânica Estatística, definimos os estados de um sistema por variáveis microscópicas como massa, velocidade e energia, associadas às partículas que formam o sistema. Por meio de cálculos estatísticos envolvendo grandes números, procuramos relacionar estas variáveis microscópicas às propriedades macroscópicas do sistema.

Microestados e Macroestados

Vamos considerar um sistema macroscópico isolado do resto do universo, com uma dada energia interna. A energia interna do sistema é a soma das energias cinéticas associadas aos movimentos microscópicos das partículas e das energias potenciais associadas às interações mútuas entre essas mesmas partículas.

A energia interna está distribuída entre as partículas do sistema. O número de partículas de um sistema macroscópico é extremamente grande e cada partícula pode ter, em princípio, qualquer fração da energia interna. Desse modo, esta energia pode estar distribuída de um imenso número de modos entre as partículas do sistema.

Cada um desses modos em que se distribui a energia interna entre as partículas do sistema é um microestado do sistema.

Existe um número muito grande de microestados para os quais os valores das variáveis termodinâmicas do sistema são os mesmos. Em outras palavras, cada estado macroscópico do sistema está associado a um número muito grande de microestados.

Se o sistema está isolado e em equilíbrio, todos os microestados têm igual probabilidade de ocorrência. Pelas interações das partículas umas com as outras, o modo como a energia interna se distribui entre elas muda continuamente e o microestado em que se encontra o sistema muda continuamente.

O estado macroscópico ao qual está associado o número máximo de microestados é o estado mais provável do sistema e também o seu estado de equilíbrio.

Quando mudamos as condições às quais o sistema está submetido, mudamos, indiretamente, os modos como a energia interna pode estar distribuída entre as partículas. Desta forma, o estado macroscópico ao qual está associado o número máximo de microestados, isto é, o estado de equilíbrio do sistema, passa a ser outro.

Entropia

Vamos representar por Ω o número de microestados de um sistema associados ao mesmo estado termodinâmico. Este número define a tendência desse sistema passar a outros estados termodinâmicos.

A entropia do sistema, quando ele se encontra nesse estado macroscópico, é definida pela expressão:

$$S = k_B \ln \Omega$$

em que k_B é a constante de Boltzmann:

$$k_B \approx 1,38 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$$

¹ Grupo de Ensino de Física - UFSM

Um sistema abandonado a si próprio num estado qualquer evolui para outro estado, para o qual Ω é maior. Isso se repete de um estado para outro, até que o sistema alcança o estado de equilíbrio, para o qual Ω tem o valor máximo. Desta forma, a evolução do sistema é no sentido do aumento de sua entropia.

O estado de equilíbrio termodinâmico do sistema é o estado de máxima entropia compatível com as restrições a que o sistema está submetido.

Um sistema qualquer pode ser imaginado como composto de dois subsistemas arbitrários. Assim, o número de modos microscópicos com que se pode realizar o estado de um sistema composto de dois subsistemas é dado por:

$$\Omega = \Omega_1 \Omega_2$$

em que Ω_1 e Ω_2 são os números de modos microscópicos com que se pode realizar os estados dos dois subsistemas. Então:

$$S = k_B \ln [\Omega_1 \Omega_2] = k_B \ln \Omega_1 + k_B \ln \Omega_2 = S_1 + S_2$$

Assim, a entropia de um sistema é a soma das entropias de suas partes.

Por outro lado, se um sistema passa de um estado para outro muito próximo, absorvendo ou perdendo uma pequena quantidade de energia ΔQ por calor, sua entropia tem uma pequena variação ΔS dada por:

$$\Delta S \geq \frac{\Delta Q}{T}$$

Nesta expressão, a igualdade vale se a mudança de estado do sistema é reversível e a desigualdade vale se a mudança é irreversível.

Fisicamente, essa relação se justifica do seguinte modo.

A energia absorvida pelo sistema por calor vai se somar à energia interna, que já está distribuída nos movimentos microscópicos das partículas do sistema e nas suas interações mútuas. Desta forma, aumenta o número dos modos microscópicos pelos quais a energia pode se distribuir e aumenta o número de microestados associados ao novo estado do sistema. Por isso, a variação da entropia do sistema é proporcional à quantidade de energia absorvida por calor: $\Delta S \sim \Delta Q$. Além disso, para certa quantidade de energia ΔQ absorvida por calor, o aumento no número de modos microscópicos pelos quais a energia pode se distribuir nos movimentos microscópicos das partículas do sistema e nas interações entre elas deve ser tanto menor quanto maior for a energia interna que o sistema já possui. Como a temperatura do sistema é proporcional à sua energia interna, o aumento do número de microestados associados ao novo estado do sistema, isto é, o aumento da entropia do sistema, deve ser tanto menor quanto maior for a sua temperatura: $\Delta S \sim T^{-1}$.

O Sentido da Evolução dos Processos

A segunda lei da Termodinâmica indica o sentido da evolução dos processos termodinâmicos. A relação:

$$\Delta S \geq \frac{\Delta Q}{T}$$

pode ser considerada como a expressão matemática da segunda lei da Termodinâmica em termos da entropia. Em palavras:

A entropia de um sistema isolado nunca decresce, ela não se altera nos processos reversíveis e aumenta nos processos irreversíveis pelos quais passa o sistema.

A propriedade de conservação da energia é inerente a um sistema isolado, quaisquer

que sejam os processos, reversíveis ou não, pelos quais ele passa. Por isso, a energia não pode indicar o sentido da evolução dos processos.

Por outro lado, em qualquer estágio de um processo reversível, o sistema deve estar em um estado de equilíbrio termodinâmico. Desse modo, como leva certo tempo para que o sistema, uma vez perturbado, atinja um novo estado de equilíbrio termodinâmico, um processo só pode ser reversível caso se desenvolva muito lentamente. Isso não acontece na Natureza. A entropia aumenta nos processos irreversíveis que ocorrem num sistema isolado. Esse aumento da entropia é também inerente a um sistema isolado. Por isso, a entropia pode indicar o sentido da evolução dos processos: o estado inicial pode ser diferenciado do estado final, nos processos irreversíveis, porque o estado final tem entropia maior. O aumento da entropia em processos irreversíveis é, na verdade, a propriedade que dá sentido ao próprio conceito de entropia.

Irreversibilidade Termodinâmica

Segundo as leis de Newton, para cada movimento possível de um corpo, sempre existe outro movimento, inverso. Em outras palavras, se um corpo pode se deslocar no espaço segundo um movimento direto, digamos, do ponto A ao ponto B, ele também pode se deslocar do ponto B ao ponto A, passando pelos mesmos pontos do espaço e tendo, em cada ponto, a mesma velocidade que no movimento direto, só que em sentido oposto.

Como exemplo, consideremos um projétil lançado do ponto A da superfície da Terra com uma velocidade de módulo v , fazendo um ângulo θ com a horizontal. Se a resistência do ar pode ser desprezada, esse projétil atinge o ponto B da superfície da Terra com uma velocidade de módulo v , fazendo um ângulo $\pi-\theta$ com a horizontal. Então, se o mesmo projétil é lançado do ponto B com uma velocidade de módulo v , fazendo um ângulo $\pi-\theta$ com a horizontal, ele percorre a mesma trajetória, só que em sentido inverso, e atinge o ponto A com uma velocidade de módulo v , fazendo um ângulo θ com a horizontal.

Os fenômenos termodinâmicos, por outro lado, são irreversíveis. Para discutir essa irreversibilidade, vamos considerar um sistema isolado que passa de um estado de não equilíbrio a um estado de equilíbrio por um processo espontâneo. Uma vez atingido o estado de equilíbrio, o sistema permanece nele e não retorna espontaneamente ao estado de não equilíbrio original.

O processo espontâneo é irreversível porque não é quase-estático. Esta irreversibilidade é de caráter probabilístico. Em outras palavras, o retorno ao estado original de não equilíbrio, estritamente falando, não é impossível, mas é tanto mais improvável quanto maior o número de partículas que constituem o sistema. Podemos discutir isso do seguinte modo.

Vamos considerar um recipiente dividido em duas partes iguais por uma parede. Uma das metades contém certa quantidade de gás e a outra está vazia. Então, removemos a parede de separação. O gás passa a ocupar as duas metades igualmente. A probabilidade do processo inverso, do esvaziamento espontâneo de uma das metades, pode ser calculada como segue.

Em média, cada partícula do gás permanece o mesmo intervalo de tempo em cada uma das metades do recipiente. Por isso, a probabilidade de encontrar uma partícula qualquer em uma destas metades é $p(1) = 1/2$. Se o gás tem comportamento ideal, cada partícula se move independentemente das demais e a probabilidade de encontrar N partículas na mesma metade do recipiente é:

$$p(N) = (1/2)^N$$

Se existissem apenas 10 partículas no recipiente, a probabilidade de encontrar todas elas na mesma metade seria:

$$p(10) = (1/2)^{10} \approx 9,77 \times 10^{-4}$$

Caso fosse possível medir as posições dessas 10 partículas a cada segundo, existiria uma chance a cada $(1/2)^{-10}$ segundos de encontrar todas elas na mesma metade do recipiente, ou seja, uma chance a cada 2^{10} segundos. Isto significa uma chance a cada 17 minutos.

Se existissem 100 partículas no recipiente, a probabilidade de encontrar todas elas na mesma metade seria:

$$p(100) = (1/2)^{100} \approx 7,89 \times 10^{-31}$$

Caso também fosse possível medir as posições dessas 100 partículas a cada segundo, existiria uma chance a cada $(1/2)^{-100}$ segundos de encontrar todas elas na mesma metade do recipiente, ou seja, uma chance a cada $1,27 \times 10^{30}$ segundos. Isto significa uma chance a cada $4,03 \times 10^{22}$ anos.

Para 10 partículas, o tempo que devemos esperar para que todas elas fiquem na mesma metade do recipiente é pequeno. Para 100 partículas, o tempo de espera está muito além da própria idade do Universo.

O número de partículas de qualquer sistema macroscópico é da ordem do número de Avogadro, ou seja, da ordem de 10^{23} . Portanto, a afirmativa de que não é impossível a passagem espontânea do sistema de um estado de equilíbrio a um estado de não equilíbrio, embora verdadeira, é apenas formal.