



Entropia e Energias de Helmholtz e de Gibbs

Adalberto B. M. S. Bassi *

bassi@iqm.unicamp.br

Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química

Informações do Artigo

Histórico do Artigo
Criado em Novembro de 2005

Palavras-Chaves

Entropia
Energia de Helmholtz
Energia de Gibbs
Segunda lei da termodinâmica
Estabilidade
Equilíbrio

Resumo

Tradicionalmente, o conceito de entropia só existe para o equilíbrio, o que exige o mesmo para as energias de Helmholtz e de Gibbs, porque estas são definidas a partir dele. Como consequência, toda a termodinâmica acaba restrita ao equilíbrio, embora ela inclua grandezas costumeiramente chamadas mecânicas, como o volume e a energia interna, as quais são consideradas existentes mesmo fora do equilíbrio. Por esta razão, a termodinâmica é a única ciência natural que é proclamada atemporal. Porém, desde que esta imposição foi colocada, ainda no século XIX, alguns pesquisadores contra ela se rebelaram. A moderna termodinâmica dos meios contínuos, da qual a termodinâmica dos meios homogêneos é a teoria introdutória, traz nova luz sobre esta antiga polêmica. No presente trabalho, a interpretação dada por Boltzman e Planck, que jamais aceitaram restringir o conceito de entropia a estados de equilíbrio, é defendida por meio de idéias atuais.

Chemkeys. Licenciado sob Creative Commons (BY-NC-SA)

Objetivo

Rediscutir os conceitos de entropia e de energias de Helmholtz e de Gibbs, de modo a não restringir estas propriedades a estados de equilíbrio. Apresentar um conceito geral de estabilidade, no qual a segunda lei da termodinâmica se possa basear. Comentar a equação de Boltzman para a entropia e a sua generalização, ressaltando que, de acordo com o seu próprio autor e com Planck, o campo de aplicação delas não se limita ao equilíbrio. Focar a atenção nas características intrínsecas do sistema, ao invés de basear a teoria nas energias que, porventura, o sistema troque com o seu exterior.

Introdução

Suponha-se uma esfera com um plano diametral imaginário que a separe nos compartimentos de igual volume A e B, em cujo interior movimentem-se ao acaso dois pontos matemáticos x e y. Considere-se que a probabilidade de acontecer qualquer um entre os quatro subestados “x em A, y em B”, “y em A, x em B”, “x e y em A, nem x, nem y em B” e “nem x, nem y em A, x e y em B”, seja a mesma. Entretanto, como os dois primeiros subestados são indistinguíveis entre si, existem os três superestados “1 em A, 1 em B”, “2 em A, 0 em B” e “0 em A, 2 em B”, tendo o primeiro, em cada instante, duas vezes mais probabilidade de ocorrência do que cada um dos outros dois.

Suponha-se, agora, que os $52! = 8,066 \times 10^{67}$ possíveis ordenamentos de um baralho de 52 cartas sejam os subestados, enquanto que os superestados sejam o baralho ordenado (antes de tirado o lacre que indica

* Autor para contato

baralho novo) e desordenado [qualquer um dos outros $(52! - 1)$ ordenamentos possíveis]. Considere-se, também, que todos os subestados tenham igual probabilidade de serem encontrados, após as cartas serem embaralhadas. A probabilidade de o superestado ordenado ocorrer, após isto, será $(52! - 1)$ vezes menor do que a de aparecer o desordenado.

A razão entre as duas probabilidades favorece de forma tão exagerada ao superestado desordenado, que se pode afirmar ser quase impossível que o superestado ordenado seja encontrado, após as cartas serem embaralhadas. A impossibilidade absoluta, porém, não ocorre em qualquer baralho real, porque ela exige que o número de cartas tenda para infinito. Mas a probabilidade de que o superestado ordenado seja encontrado é menor do que a do teclado, no qual este texto está sendo digitado, espontaneamente pule para o lado durante a digitação. Logo, trata-se de situação radicalmente distinta, sob o aspecto físico, daquela imaginada no primeiro parágrafo, onde uma probabilidade era apenas o dobro das outras duas. Como se considera que uma lei física impede que o teclado pule para o lado, *pode-se afirmar que uma lei física exige que o superestado desordenado seja aquele encontrado, após as cartas serem embaralhadas.*

A Analogia Mecânica

Como terceira suposição, seja um conjunto de $2J$ elementos, onde J é um número inteiro positivo. Seja cada um destes elementos absolutamente idêntico a todos os outros, a não ser por duas especificidades:

1. Cada elemento é marcado com um único inteiro positivo diferente dos outros, desde 1 até $2J$.
2. Cada elemento apresenta uma velocidade, cujo módulo e direção são os mesmos para todos eles, mas cujo sentido pode ser direto ou reverso. Sendo x um inteiro que assuma qualquer um dos valores $-J, -J + 1, \dots, -1, 0, 1, \dots, J - 1, J$, se $J - x$ for o número de elementos com velocidade direta, $J + x$ será o número deles com velocidade reversa e vice-versa.

A informação sobre se a velocidade de cada elemento é direta ou reversa pode ser transmitida através de uma seqüência de $2J$ informações individuais. Como existem $(2J)!$ seqüências diferentes, então existem $(2J)!$ modos diferentes de transmitir a informação completa, a qual é o conjunto formado pelas $2J$ informações individuais. A

informação completa inclui a informação sobre quantos elementos apresentam velocidade direta e quantos mostram velocidade reversa, ou seja, inclui a informação sobre os inteiros $J - x$ e $J + x$, mas é muito mais detalhada do que a informação agora mencionada, porque especifica o sentido da velocidade de cada elemento em particular.

Suponha-se, agora, que a numeração dos elementos se tornasse imperceptível. Neste caso, pareceriam idênticas todas as seqüências obtidas por permutação entre elementos que apresentam velocidade direta, uma vez que a distinção entre elas só podia ser notada por meio da percepção do número marcado em cada elemento. Analogamente aconteceria com todas as seqüências obtidas por permutação entre elementos que apresentam velocidade reversa. De fato, se a numeração dos elementos se tornasse imperceptível, apenas se notaria diferença entre seqüências obtidas, uma de outra, por meio de alteração que incluísse permutação entre elementos com velocidade direta e elementos com velocidade reversa.

O número de possíveis seqüências diferentes, ou seja, o número de possíveis modos diferentes de transmitir informação, deixaria de ser $(2J)!$. Ele diminuiria até atingir o inteiro positivo y e, conjuntamente, a quantidade de informação transmitida também seria bem menor porque, com a indistinguibilidade dos elementos, o máximo que se poderia saber é quantos deles apresentam velocidade direta e quantos velocidade reversa, logo somente seriam informados os inteiros não negativos $J - x$ e $J + x$. Tem-se:

$$y = (2J)! / [(J-x)! (J+x)!],$$

$$\text{onde } J = 1, 2, 3, \dots \text{ e } x = -J, -J+1, \dots, -1, 0, 1, \dots, J-1, J$$

Um superestado corresponderia a cada $|x|$, ou seja, a $J - x$ elementos com velocidade direta e $J + x$ com velocidade reversa ou vice-versa, enquanto que o número de subestados relativo a cada superestado seria $2y$ para $|x| \neq 0$ (y não se alteraria quando mudasse o sinal de x sem que se modificasse seu módulo) e y para $|x| = 0$. Assim como nos dois exemplos anteriores, supondo-se que todos os subestados tenham igual probabilidade de ocorrer, a razão entre os números de subestados respectivamente referentes a dois superestados forneceria a probabilidade de um superestado acontecer, em relação ao outro.

A equação antes destacada, porém, não é conveniente para manipulação matemática. Mas, de acordo com a p. 74 da referência [1], tem-se:

$$\lim_{i \rightarrow \infty} [i! / (i^{i+0,5} e^{-i})] = (2\pi)^{0,5}, \quad \text{onde } i = 1, 2, 3, \dots$$

Pode-se então supor que, para valores i suficientemente elevados para satisfazer o nível de precisão desejado:

$$i! \approx (2\pi i)^{0,5} (i/e)^i$$

Os erros em que esta expressão implica, para alguns valores de i escolhidos, podem ser verificados na tabela abaixo:

i	$i!$	$(2\pi i)^{0,5}(i/e)^i$	Erro %
0	1	0	100
1	1	0,92214	7,8
2	2	1,9190	4,0
5	120	118,2	1,6
10	$3,6288 \times 10^6$	$3,5992 \times 10^6$	0,81
20	$2,4329 \times 10^{18}$	$2,4231 \times 10^{18}$	0,40
100	$9,3326 \times 10^{157}$	$9,3249 \times 10^{157}$	0,083

Substituindo-se esta aproximação na expressão de y , para $i = 2J$, $i = J - x$ e $i = J + x$, obtém-se:

$$y \approx (2J)^{2J+0,5} [2\pi (J^2-x^2)]^{-0,5} (J-x)^{-xJ} (J+x)^{-xJ} = z, \text{ se } |x| < J$$

Nesta expressão, ao contrário do que ocorre na equação que fornece y em termos de fatoriais, tanto x quanto z variam continuamente. A última equação tem a forma $z = z(x)$, sendo diferenciáveis ambas as funções z_x e Dz_x , logo existindo as equações $Dz = Dz(x)$ e $D^2z = D^2z(x)$. Para $z = 0$, obtém-se:

$$z(0) = 2^{2J+0,5} / (2\pi J)^{0,5}, Dz(0) = 0 \text{ e } D^2z(0) = -\pi^{-0,5} 2^{2J+1} / J^{1,5}$$

Isto indica que o ponto $\langle 0, z(0) \rangle$ é um máximo da curva zx , qualquer que seja J . Mas alguns comentários precisam ser feitos, com relação às equações mostradas:

1. Aplicando-se a função logarítmica à expressão que produz um valor aproximado para $i!$, obtém-se $\ln(i!) \approx \ln[(2\pi i)^{0,5}] + (i \ln i - i)$. Por exemplo, para $i = 100$ tem-se $\ln[(200\pi)^{0,5}] = 3,22$ e $(100 \ln 100 - 100) = 360,52$, logo $\ln(100!) \approx 363,74$. Logo, enquanto o valor aproximado de $100!$ apresenta um erro de 0,083% em relação ao seu valor real (veja a tabela anterior), a parcela $(i \ln i - i)$ apresenta um erro de $(36.374 - 36.052) / 363,74 = 0,89\%$ em relação ao valor aproximado de $\ln(100!)$. Portanto, para fatoriais como os que foram incluídos na tabela, a parcela $\ln[(2\pi i)^{0,5}]$ é significativa. Entretanto, para fatoriais de números muito maiores, a contribuição da parcela $\ln[(2\pi i)^{0,5}]$ torna-se desprezível, chegando-se assim à expressão $\ln(i!) \approx (i \ln i - i)$, muito usada em livros de mecânica e termodinâmica estatística, sob o nome de

fórmula de Stirling.

2. Não obstante a função z_x seja contínua, o valor $z(x)$ apenas pode ser comparado com o valor $y(x)$ quando $x = -J+1, \dots, -1, 0, 1, \dots, J-1$, sendo $J = 1, 2, 3, \dots$. De fato, para $x = \pm J$ a comparação não pode ser efetuada, porque a expressão exata de y , em termos de fatoriais, produz um valor bem definido, enquanto que diverge a imagem z da função z_x . Isto acontece porque aparece o valor 0! no denominador da expressão de y , mas a expressão aproximada de $i!$ fornece valor nulo para o fatorial de zero, ao invés de valor unitário. Por exemplo, para $J=1$ a comparação apenas pode ser feita para $x = 0$, para $J = 2$ pode-se considerar $x = -1, 0, 1$ etc....
3. Embora, qualquer que seja J , no ponto $\langle 0, z(0) \rangle$ sem dúvida ocorra um máximo da curva z_x , nada impede que máximos também aconteçam para outros valores de x . A investigação da existência de tais extremos e, caso existam, a comparação dos valores z a eles correspondentes com $z(0)$, por simplicidade foi omitida. Entretanto, mesmo sem demonstração informa-se que, ao passo que J aumentar, tornar-se-á mais alto e mais agudo o pico que corresponde ao máximo da curva zx no ponto $\langle 0, z(0) \rangle$, prevalecendo $z(0)$, cada vez mais, sobre a altura $z(x)$ de qualquer outro ponto da curva. Para confirmar a ocorrência destes fatos, apresentam-se as seguintes duas tabelas:

y	$D^2z(0)$	$z(0)$	$y(0)$
1	-4,51	2,26	2,00
5	-103	258	252
10	$-3,74 \times 10^4$	$1,87 \times 10^5$	$1,85 \times 10^5$
50	$-4,05 \times 10^{27}$	$1,01 \times 10^{29}$	$1,01 \times 10^{29}$

e

J	$y(0)$	$y(J/3)$	$y(2J/3)$	$y(J)$
1	2			1
3	20	15	6	1
9	$4,86 \times 10^4$	$1,86 \times 10^4$	$8,16 \times 10^2$	1
27	$1,95 \times 10^{15}$	$9,69 \times 10^{13}$	$5,32 \times 10^9$	1
81	$3,66 \times 10^{47}$	$4,02 \times 10^{43}$	$4,20 \times 10^{30}$	1

A primeira tabela mostra que, à medida que J aumenta, $z(0)$ aproxima-se do valor correto $y(0)$. Indica, também, que quando o conjunto passa de conter 2 elementos a apresentar 100 (J passa de 1 para 50), a altura do pico em $x = 0$ aumenta 5×10^{28} vezes, enquanto que a sua curvatura [o módulo de $D^2z(0)$] aumenta 10^{27} vezes. A segunda tabela, adotando as primeiras 5 potências de 3 como possíveis valores J , lista o número y de possíveis

seqüências diferentes para metade dos elementos com velocidade reversa [$x = 0$, $\log_0 (J+x)/2J = 1/2$], dois terços com velocidade reversa [$x = J/3$, $\log_0 (J+x)/2J = 2/3$], cinco sextos com velocidade reversa [$x = 2J/3$, $\log_0 (J+x)/2J = 5/6$] e todos os elementos com velocidade reversa [$x = J$, $\log_0 (J+x)/2J = 1$]. Note-se que, como $x = -J+1, \dots, -1, 0, 1, \dots, J-1$, para $J = 1$ as colunas $y(J/3)$ e $y(2J/3)$ devem permanecer vagas.

Na segunda tabela, para se ter os números de possíveis seqüências diferentes para velocidades diretas ou reversas, que são os números de subestados dos superestados, basta dobrar os valores nas colunas correspondentes a $y(J/3)$, $y(2J/3)$ e $y(J)$, mas aqueles na coluna referente a $y(0)$ devem ser mantidos. Nota-se então que, quando o número de elementos do conjunto mudar de 2 para 162, a razão entre o número de subestados para metade dos elementos em cada um dos dois sentidos e o número de subestados para todos os elementos movendo-se no mesmo sentido, passará de 1 para $1,83 \times 10^{47}$.

Na segunda tabela percebe-se também que, tendo-se 6 elementos, a possibilidade de se ter 4 deles num sentido e 2 no outro, corresponde a 30 subestados, enquanto que a possibilidade de 3 em cada sentido corresponde a 20 subestados. Mas, se as mesmas duas colunas forem de novo examinadas, agora para 162 elementos, o número de subestados referente à metade dos elementos em cada sentido será $4,55 \times 10^3$ vezes maior do que para 108 elementos num sentido e 54 no outro. Aliás, se $x = \pm j/j$ e $j > 1$, tem-se:

$$\begin{aligned} y(0) / [2y (J/j)] &\approx z(0) / [2z (J/j)] = \\ &= [(j^2-1)^{0,5} / 2j] [(j-1)^{(j-1)/j} (j+1)^{(j+1)/j} / j^2]^J \end{aligned}$$

Esta expressão, para $j = 3$ e $J = 81$, já reproduz o valor $4,55 \times 10^3$, obtido a partir da segunda tabela, portanto exato nos três significativos que contém. Como

$$(j-1)^{(j-1)/j} (j+1)^{(j+1)/j} / j^2 > 1,$$

$$\text{tem-se } \lim_{j \rightarrow \infty} \{ y(0) / [2y (J/j)] \} = \infty$$

Ambas as tabelas, portanto, confirmam a tendência

anunciada, sem demonstração, imediatamente antes da apresentação das mesmas.

Suponha-se, agora, que os 2J elementos do conjunto sejam partículas mássicas idênticas entre si. Considere-se, por exemplo, duas idênticas esferas de aço com 1 mm de diâmetro cada uma e seja lembrado que a conservação do momento linear ocorrerá sempre que for nula a força total agindo sobre o conjunto formado pelas duas esferas. Se cada esfera for um dos elementos do conjunto para $J = 1$ e se for nula a força total agindo sobre o conjunto, a segunda tabela, ao indicar igual número de subestados para duas esferas movendo-se em sentidos opostos ou no mesmo sentido, levará a uma conclusão fisicamente falsa. Mas esta *aparente* inconsistência deve-se ao fato de que o desenvolvimento matemático que conduz à segunda tabela considera que todos os subestados têm igual probabilidade de acontecer, enquanto que a conservação do momento linear nega esta premissa.

Mas, se o conjunto de duas esferas for considerado um corpo¹, a massa de cada uma das partículas que constituem as duas esferas tenderá a zero quando este for transformado em sistema, o número J de elementos do conjunto tenderá a infinito e a premissa de igual probabilidade para os subestados passará a ser fisicamente válida, porque o momento linear de cada partícula será nulo por definição. Neste caso, será a extrapolação da segunda tabela, para $J \rightarrow \infty$, que indicará obediência à lei da conservação do momento linear porque, conforme já afirmado, quando J aumentar $z(0)$ prevalecerá, cada vez mais, sobre a altura $z(x)$ de qualquer outro ponto da curva z_x .

Logo, para que os dois modelos (cada esfera é um elemento do conjunto ou cada esfera contém infinitos elementos do conjunto) satisfaçam à mesma lei mecânica, no primeiro esta lei deve ser previamente imposta, o que causa subestados com diferentes probabilidades de ocorrência, enquanto que no segundo ela é uma consequência de tendência estatística revelada por subestados com igual probabilidade de ocorrência, portanto livres de imposições prévias².

¹ O corpo (objeto macroscópico como, por exemplo, as duas esferas citadas), no modelo descontínuo da natureza, corresponde ao sistema do modelo contínuo. A termodinâmica, assim como toda teoria clássica, pressupõe o modelo contínuo, logo todas as suas propriedades obrigatoriamente variam de forma contínua.

² As leis da mecânica sempre são aplicáveis a corpos, mas também podem ser aplicadas em outras circunstâncias. Por exemplo, a conservação dos momentos linear e angular permite o cálculo correto dos modos normais de vibração de uma molécula (que, ao contrário de um corpo, não é um objeto macroscópico). A interface entre a mecânica e outras teorias não é assunto abrangido por este texto.

O Conceito Estatístico de Estabilidade

Mas, antes de se discutir a transformação de um corpo em sistema, deve-se lembrar que nenhum dos três exemplos fornecidos (esfera, baralho e analogia mecânica) refere-se aos superestados de um corpo, porque tais superestados não formam um conjunto contável³, mas sim um conjunto contínuo, já que as posições e as velocidades de translação das partículas que constituem o corpo variam de modo contínuo, independentemente do fato da teoria utilizada para descrever tais partículas envolver meio contínuo ou descontínuo. Além disto, o conceito de subestado a partir daqui adotado pretende ser o mais genérico possível. Pode-se, então, tanto associar os subestados a estados quânticos das partículas do corpo, como costumam fazer os livros de mecânica e termodinâmica estatísticas (veja as referências [2, 3], por exemplo), quanto a estados dinâmicos descritos por um número de variáveis igual ao sêxtuplo do número de partículas do corpo (veja as referências [4, 5], por exemplo).

Supondo que a expressão “número de” se refira a um inteiro positivo, quando os superestados variarem de forma contínua cada superestado não mais poderá corresponder a um número de subestados, porque o menor acréscimo a tal número é unitário, mas este acréscimo mínimo produziria uma variação finita entre os dois superestados correspondentes a estes dois números de subestados. Por isto, quando o conjunto de superestados for contínuo, a cada superestado associa-se não mais um número de subestados, mas sim uma densidade de subestados γ , que é um adimensional não necessariamente inteiro e não inferior à unidade, logo $\gamma \geq 1$.

Para melhor entender este conceito, considere-se um espaço n-dimensional e suponha-se que o conjunto contínuo de superestados de um corpo seja representado por um conjunto de pontos deste espaço, cada ponto correspondendo a um superestado, logo a cada ponto sendo

atribuída uma densidade de subestados. Integrando-se a densidade de subestados sobre um volume n-dimensional pertencente ao citado conjunto de pontos, obtém-se a quantidade (não o número) de subestados contida no correspondente conjunto de superestados. Tal quantidade é um real não necessariamente inteiro.

Esta idéia de densidade, como um análogo num conjunto contínuo para o conceito de número de eventos referentes a cada elemento de um conjunto descontínuo, sob diversos nomes (densidade de níveis, de estados, de distribuição em espaço de fases, de autovalores, de autofunções etc.) e correspondentes definições alternativas, aparece em livros de teoria quântica (veja, por exemplo, a tradicional referência [6], p. 734 da reimpressão), de métodos matemáticos (veja, por exemplo, a referência [7], p. 728 e 762) e até de química do estado sólido (veja, por exemplo, a recente referência [8], p. 142). Assim como ocorre com o próprio conceito de subestado, pretende-se que neste texto a idéia de densidade de subestados seja a mais genérica possível.

Conforme exemplificado, leis bem estabelecidas, dos sistemas que nas teorias clássicas representam os corpos, são coerentes com a extrapolação de enormes densidades relativas de subestados igualmente prováveis, sendo cada densidade referente ao superestado em que se encontre cada um destes corpos. A cada sistema em determinado estado⁴, corresponde um corpo em determinado superestado, cuja densidade de subestados é o equivalente em meio descontínuo⁵ de uma propriedade do sistema. Mas a decisão sobre qual é a propriedade cujo equivalente em meio descontínuo é a densidade de subestados do superestado em que se encontre o corpo correspondente ao sistema, esta decisão depende das condições às quais o sistema se encontre submetido. Portanto, *dependendo de tais condições, diferentes propriedades do sistema podem ter γ como sendo o valor do seu equivalente em meio descontínuo.*

Isto pode ser notado em qualquer livro de mecânica

³ Para exemplificar os conceitos de contável, não contável (ou contínuo) e delimitado, considere que o conjunto dos inteiros entre 1 e 10 é contável e delimitado (no caso, delimitado indica delimitado acima, porque não contém inteiros superiores a 10 e abaixo, porque não contém inteiros inferiores a 1), logo uma quantidade finita de elementos pertence ao conjunto (no caso, dez elementos). Por outro lado, o conjunto de todos os inteiros positivos é contável e não delimitado (no caso, porque é delimitado somente abaixo), a ele pertencendo infinitos elementos. Já o conjunto dos reais entre 0 e 1 é delimitado e não contável, a ele também pertencendo infinitos elementos.

⁴ O conceito de estado é matematicamente bem definido, sendo o menor conjunto de valores de propriedades do sistema, no instante τ , suficiente para que os valores de todas as propriedades do sistema, admitidas pela teoria termodinâmica considerada, sejam conhecidos naquele momento. Já a idéia de superestado foi apresentada de modo vago, apenas através de exemplos.

⁵ Enquanto que no passado considerava-se que a natureza é contínua e Boltzmann [9] precisava justificar sua teoria cinética dos gases como um modelo matemático que funcionava corretamente, embora adotasse a então polêmica hipótese da descontinuidade, hoje em dia considera-se que a natureza é descontínua, logo é necessário justificar porque modelos contínuos produzem resultados experimentalmente corretos. Dentro da atual cultura científica, freqüentemente a melhor interpretação do significado físico de uma propriedade que varia de forma contínua é obtida explicando-se qual seria o equivalente, em meio descontínuo, desta propriedade.

ou termodinâmica estatísticas. Mas a referência [3] apresenta, na p. 58, um sumário de fórmulas para diversos tipos de “ensemble”, onde facilmente percebe-se que, por exemplo, as propriedades S , $-A/T$, PV/T e $-G/T$ têm, como equivalente em meio descontínuo, a densidade de subestados do superestado do corpo correspondente ao sistema. O valor desta densidade, naquele sumário, é respectivamente simbolizado⁶ por $\gamma = \Omega$, $\gamma = Q$, $\gamma = \Xi$ e $\gamma = \Delta$. A relação entre γ e o valor da propriedade reflete, sempre, exatamente a mesma alteração de escala, conforme pode ser verificado nos quatro casos exemplificados no mencionado sumário. Este assunto será retomado na seção referente a sistemas não isolados.

Coerentemente com o apresentado nesta seção, tem-se o conceito estatístico de estabilidade:

“Todo sistema altera-se, no tempo, até atingir o estado correspondente ao corpo no superestado com maior densidade de subestados igualmente prováveis, entre todos os estados alcançáveis a partir do estado inicial e permitidos pelas condições às quais o sistema esteja submetido. Tal estado especial é denominado estado estável do sistema, *para o estado inicial e as condições dadas*. Uma vez atingido o estado estável, este não se modificará com o passar do tempo, enquanto não mudarem as condições às quais o sistema se encontrava submetido, ao alcançar tal estado”.

O conceito estatístico de estabilidade é válido em todas as teorias clássicas. Na seção anterior mostrou-se uma aplicação deste princípio à mecânica, enquanto que o primeiro e segundo exemplos foram uma introdução a essa analogia mecânica. A partir da próxima seção, o conceito estatístico de estabilidade será aplicado à termodinâmica.

O Sistema Isolado

Qualquer alteração que ocorra num sistema e que não envolva mudança no valor da sua massa, do seu volume e da sua energia interna, será adjetivada estrutural. As alterações estruturais de um sistema são o reflexo de alterações que, no corpo correspondente ao sistema considerado, ocorrem tanto internamente nas partículas que o constituem, por exemplo, como resultado de reações químicas, quanto nas posições médias relativas destas partículas. A informação estrutural faltante, representada

por φ , é a propriedade cuja mudança de valor mede, num sistema, as alterações estruturais do mesmo. Trata-se de uma propriedade extensiva aditiva positiva e, como em sistemas muito diminutos os valores destas propriedades são obtidos por extrapolações matemáticas efetuadas em corpos, a cota inferior máxima dos valores assumidos pela informação estrutural faltante é igual a zero, logo $\varphi \geq 0$.

Num sistema isolado⁷, as únicas alterações possíveis são estruturais. De fato, um observador no interior de um sistema isolado conhece os valores fixos da massa, do volume e da energia interna do sistema, mas, em cada instante τ , falta-lhe conhecer uma quantidade de informação estrutural específica daquele momento, $\varphi = \varphi(\tau)$. Caso o observador soubesse esta informação estrutural faltante, ele conheceria tudo sobre o sistema isolado. Sublinhe-se que, apenas para um sistema isolado, conhecer adicionalmente a quantidade de informação representada pelo valor φ implicaria em conhecimento total sobre o sistema. Tal conhecimento total, por sua vez, para qualquer sistema coincide com o conhecimento do subestado do corpo correspondente ao sistema.

Logo, num sistema isolado φ é a informação estrutural faltante para que a grandeza adimensional densidade de subestados diminua, desde o seu valor γ referente ao superestado do corpo que corresponde ao sistema isolado no instante τ , até à cota inferior máxima desta densidade, a qual é a unidade. Mas, se um corpo fosse arbitrariamente dividido em corpos que o constituíssem, a densidade de subestados do corpo seria o produto das densidades de subestados dos corpos constituintes, enquanto que a informação estrutural faltante para que fosse conhecido o subestado do corpo seria a soma das informações estruturais faltantes para que fossem conhecidos os subestados dos corpos constituintes. Esta exigência, junto com o fato de que $\gamma \geq 1$ embora $\varphi \geq 0$, implica na igualdade:

$$\varphi = c \ln \gamma$$

Nela, c é uma arbitrária constante de proporcionalidade que define a unidade de medida da informação.

Geralmente, prefere-se medir informação em dígitos binários, ou bits (veja a referência [10], p. 2 da reimpressão). Neste caso, a dimensão de φ será o bit. Note-se que, por meio do uso de φ bit, pode-se representar adimensionais inteiros positivos até $2^{\varphi/\text{bit}}$. Mas, por causa do altíssimo valor que φ apresenta, em qualquer corpo será uma

⁶ Ω , Q , Ξ e Δ são, respectivamente, as funções de partição dos “ensembles” micro-canônico, canônico, grande-canônico e isotérmico-isobárico.

aproximação numericamente válida supor inteiro o adimensional φ e, ainda, considerar $2^{\varphi/\text{bit}} = \varphi$. Ter-se-á $\varphi / \text{bit} = (c / \text{bit}) \ln(2^{\varphi/\text{bit}})$ e $c / \text{bit} = 1 / \ln 2$, logo:

$$\varphi / \text{bit} = \ln \gamma / \ln 2$$

Entropia, simbolizada S , é um sinônimo da informação estrutural faltante φ , embora a unidade utilizada para entropia, em geral, não seja o bit. Por isto, $S = c \ln \gamma$, onde c é uma arbitraria constante de proporcionalidade que define a unidade de medida da entropia, ou seja:

$$S = c \ln \gamma = c (\varphi / \text{bit}) \ln 2$$

Assim como φ , evidentemente S também é uma propriedade extensiva aditiva positiva do sistema, logo $S \geq 0$.

Note-se que, num sistema isolado, o equivalente em meio descontínuo das propriedades entropia e informação estrutural faltante é a densidade γ de subestados igualmente prováveis, do superestado em que se encontre o corpo correspondente ao sistema. Portanto, existe uma escala adimensional que reflete o ordenamento dos corpos correspondentes aos sistemas isolados, conforme o valor da densidade de subestados referente ao superestado em que o corpo se encontre (tal escala é o semi-eixo positivo dos reais, excluídos aqueles menores do que 1). Note-se ainda que, como para este caso específico o equivalente em meio descontínuo apresenta variação contínua, ele se relaciona com as propriedades φ e S por meio de uma simples alteração de escala.

A última expressão destacada tem a mesma forma de uma equação deduzida por Boltzmann, usando teoria cinética dos gases. Neste caso, $c = k$, sendo $k = 1,38066 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1} = R / N_A$, onde $R = 8,31451 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ é a constante dos gases perfeitos, $N_A = 6,0221367 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ é a constante de Avogadro e k é a constante de Boltzmann. Tem-se, então:

$$S = k \ln \gamma$$

Esta é a famosa equação de Boltzmann para sistema isolado. Na escala definida por $c = k$, o valor 1 indica que o sistema a ele correspondente apresenta entropia igual a 1 J K^{-1} . Esta é, portanto, a unidade de entropia. Logo, para se transformar um valor φ , dado em bit, num valor de entropia S , dado em J K^{-1} , deve-se multiplicar o primeiro por $1,38066 \times 10^{-23} \ln 2 = 9,57 \times 10^{-24}$. Tem-se,

portanto:

$$S / \text{J K}^{-1} = 9,57 \times 10^{-24} \varphi / \text{bit}$$

Por causa da existência desta constante de proporcionalidade entre φ / bit e $S / \text{J K}^{-1}$, a partir deste ponto do texto apenas a propriedade entropia será citada.

De acordo com o conceito estatístico de estabilidade, num sistema isolado o valor do equivalente em meio descontínuo da entropia jamais diminui com o passar do tempo, logo o mesmo acontece com a entropia⁸. Tem-se, assim, a segunda lei da termodinâmica:

“Num sistema isolado, a entropia jamais diminui com o passar do tempo”.

Mas, como as duas leis da termodinâmica se referem a um sistema isolado, elas podem ser condensadas no enunciado único:

“Em sistema isolado a energia interna, com o passar do tempo, se redistribui sem alterar sua quantidade total, mas de modo a aumentar a entropia, até que esta última atinja um máximo, a partir do qual o sistema entra em processo constante”.

A cota inferior máxima de entropia

Não existem, na natureza, quantidades de substância menores do que a contida numa partícula, embora em termodinâmica, que é uma teoria para meio contínuo, a cota inferior máxima da quantidade de substância seja nula, porque esta propriedade é extensiva aditiva positiva [11]. Analogamente, o fato da cota inferior máxima da entropia ser zero não garante que exista, na natureza, entropia zero ou entropia tão próxima de zero quanto se queira. Cabe, porém, ressaltar que a entropia diminuirá quando a temperatura absoluta T puder ser considerada espacialmente homogênea no sistema e também diminuir, enquanto forem mantidos constantes o volume, a composição e a massa do sistema. Isto ocorrerá porque uma propriedade, denominada capacidade térmica a volume constante, não pode ser negativa.

Alguns livros denominam “teorema de Nernst para o calor” à afirmação de que a entropia tenderá para

⁸ Evidentemente, alterando-se as condições às quais um sistema se encontre submetido, pode-se atingir um estado estável referente a um superestado que apresente menos subestados do que o superestado correspondente ao estado inicial do corpo. Isto, porém, jamais acontecerá num sistema isolado, porque por hipótese é impossível que seu exterior interfira sobre ele.

zero quando a temperatura tender para zero (veja, por exemplo, a referência [12], p. 66), mas outros fornecem um significado diferente e mais exato às pesquisas efetuadas por Nernst (veja, por exemplo, a referência [13], p. 140). Neste último caso, considera-se que Nernst apenas afirmou que a variação de entropia, em qualquer transformação física ou química, tenderá a zero quando T tender a zero. Juntando-se isto ao fato de que entropia diminuirá quando a temperatura absoluta T puder ser considerada espacialmente homogênea no sistema e também diminuir, chega-se à conclusão de que, quando T tender a zero, a entropia tenderá a uma constante universal, cujo valor não precisa ser zero.

É polêmica a afirmação de que a entropia de toda substância pura é exatamente nula, no zero absoluto. Alega-se, por exemplo, que no zero absoluto ainda existe movimento residual, o que exigiria entropia não nula. Mas, se este movimento correspondesse a um único estado quântico, ainda assim teríamos $\gamma \rightarrow 1$ quando $T \rightarrow 0$. Considera-se também que, à medida que a temperatura abaixar, as partículas que constituem o cristal podem ficar imóveis bem antes do cristal estar perfeitamente ordenado, o que sem dúvida é experimentalmente correto. Mas a associação entre entropia e ordenamento é imperfeita⁹.

Conforme afirmado, num sistema isolado é exata a associação entre entropia e a informação estrutural faltante. Evidentemente, se for incompleta a informação sobre a estrutura cristalina que ficará imobilizada, não será nula a entropia no zero absoluto. Em outras palavras, não será nula a entropia no zero absoluto se o processo de resfriamento necessariamente levar a mais do que uma única estrutura cristalina (o advérbio reflete a exigência de que diferenças estruturais não sejam causadas por falta de precisão no controle ou na reprodução do processo experimental).

Além disto, nem toda substância é cristalina nas proximidades do zero absoluto. Algumas são sólidos vítreos, enquanto que o hélio é a única substância elementar que é líquida nestas condições (trata-se de um líquido onde efeitos macroscópicos de origem quântica são muito intensos). Esta polêmica, porém, não afeta a

termodinâmica, porque não há dúvida de que o valor residual da entropia de qualquer substância, quando T tender para zero, será desprezível se comparado com os valores referentes aos sistemas nas condições normais. *Por isto, em termodinâmica considera-se que, no zero absoluto, a entropia é nula.*

A unidade de entropia

A unidade de entropia implica em previamente se escolher padrões naturais para determinar as unidades de massa, comprimento, tempo e temperatura. Porém, caso se tivesse $R = 1$ (adimensional), logo $k = N_A^{-1}$, a unidade de entropia seria o mol. Sob o aspecto puramente conceitual, a unidade de entropia poderia ser o mol, porque este não se restringe à quantidade de substância, podendo ser usado para medir qualquer propriedade cujo equivalente em meio descontínuo seja uma quantidade adimensional de entes, varie tal quantidade de modo descontínuo (como acontece com o número de partículas) ou de modo contínuo (como acontece com a densidade de subestados). *Mas, neste caso, a unidade de temperatura absoluta obrigatoriamente seria $J mol^{-1}$.*

Aliás, a equação dos gases perfeitos¹⁰, $pV/n = RT$, mostra que:

$$T/(J mol^{-1}) = [R/(J mol^{-1}/K)] [T/K]$$

Isto evidencia que a constante dos gases perfeitos, R, não é uma constante universal como, por exemplo, a velocidade da luz no vácuo. Esta última é uma realidade física que pode ser expressa por meio de diversas unidades, variando o seu valor numérico de acordo com as unidades escolhidas, enquanto que R é apenas um fator de transformação entre unidades, assim como o fator que transforma quilômetros em metros. Evidentemente, nada impediria que se criasse um nome e um símbolo específicos para a unidade $J mol^{-1}$ (assim como acontece, por exemplo, com $J = Pa m^{-3}$). Poder-se-ia inclusive manter a denominação e o símbolo

⁹ O cristal perfeitamente ordenado corresponderia a $\gamma \rightarrow 1$, quando $T \rightarrow 0$. Analogamente, no exemplo do baralho, o superestado ordenado continha um só microestado. Mas o significado do vocábulo ordenado não exige que haja apenas uma única forma de ordenar, ao contrário do que foi pressuposto nestes dois casos. A imperfeição, na associação entre entropia e ordenamento, é agravada pelo fato de que tal pressuposto não costuma ser esclarecido, nos textos didáticos tradicionais.

¹⁰ A equação dos gases perfeitos somente será aplicável com exatidão quando a pressão do gás tender para zero. Será aproximadamente aplicável quando a pressão do gás for suficientemente baixa, sendo consideravelmente ampliada a faixa de pressões que permite tal aplicação quando a temperatura do gás se encontrar nas proximidades da sua específica temperatura Boyle [13]. Mas, embora ela não seja aplicável para sólidos, líquidos e mesmo gases em pressão moderada, a relação entre as dimensões das propriedades pressão, temperatura, volume e quantidade de substância, por esta equação implicadas, deve ser válida em qualquer meio. Isto acontece porque tal relação não pode mudar de um meio para o outro.

atuais da unidade de temperatura absoluta, ou seja, poder-se-ia definir $1 \text{ K} = 1 \text{ J mol}^{-1}$.

Porém, conforme afirmado no início do penúltimo parágrafo, a verdadeira unidade de temperatura absoluta, denominada kelvin e representada K, é um padrão natural. Ela é definida impondo-se que o ponto tríplice da água ocorra exatamente a $273,16 \text{ K}$, o que por sua vez provém da escala Celsius, que divide a diferença de temperatura entre os equilíbrios sólido-líquido e líquido-gás da água, na pressão normal, em 100 partes iguais, denominadas graus Celsius.

Embora menos conhecida fora dos países de língua inglesa e não pertencente ao sistema internacional de unidades, a unidade de temperatura absoluta denominada rankine é, para a escala Fahrenheit, o que o kelvin é para a escala Celsius. Ambas são tão arbitrárias quanto a divisão da diferença entre as temperaturas de fusão e de vaporização do nitrogênio, numa pressão compatível, por um número inteiro positivo qualquer de unidades denominadas graus nitrogênio (ao invés de Celsius ou Fahrenheit) e, a partir deste grau, a obtenção de uma escala absoluta de temperaturas.

A única unidade de temperatura coerente com as unidades do sistema internacional para massa, espaço, tempo e quantidade de entes é J mol^{-1} , que corresponde à unidade mol para a entropia. Por sua vez, mol é a unidade coerente com o conceito de entropia, ao invés de J K^{-1} , porque o conceito de entropia não exige o de temperatura. Sublinhe-se, ainda, que o fato de se usar um padrão natural para temperatura absoluta, ao invés da unidade J mol^{-1} , de modo algum indica que, na construção da teoria termodinâmica, o conceito primitivo deva ser o de temperatura, ao invés daquele de entropia.

A termodinâmica, porém, não apenas é poluída por inúmeras inexatidões matemáticas [14]. Ela também inclui desnecessários complicadores, somente mantidos por razões históricas. Evidentemente, tal manutenção não provém da justa intenção de homenagear seus fundadores, mas sim da impossibilidade de vencer a tradição. De fato, nas ciências exatas a tradição é muito poderosa. Apenas

cientistas extremamente brilhantes conseguiram vencer o poder da tradição científica (como, por exemplo, Cantor, Boltzmann, Planck, Einstein etc.). Por isto, a manutenção destes complicadores é explicável e aceitável, ao contrário do que se deve afirmar para as inexatidões matemáticas.

O Sistema Não Isolado

Conforme já colocado, a entropia sempre é proporcional à quantidade de informação estrutural faltante no sistema, mas apenas num sistema isolado ela também é proporcional ao logaritmo da densidade γ de subestados igualmente prováveis, do superestado em que se encontra o corpo correspondente ao sistema. Logo, de um modo geral o equivalente em meio descontínuo da entropia não é a densidade γ . Por outro lado, já foi também afirmado que a decisão sobre qual seja a propriedade cujo equivalente em meio descontínuo é a densidade γ , depende das condições às quais o sistema se encontra submetido.

Num sistema não isolado, embora não se espere que γ seja o equivalente em meio descontínuo da entropia, esta densidade de subestados igualmente prováveis¹¹, do superestado em que se encontra o corpo correspondente ao sistema, continua existindo e sendo o equivalente em meio descontínuo de alguma propriedade extensiva aditiva positiva do sistema, simbolizada x . O mesmo raciocínio que anteriormente levou à igualdade $\phi = c \ln \gamma$, agora produz a expressão $x = c \ln \gamma$, onde c é uma arbitrária constante de proporcionalidade que define a unidade de medida da propriedade x . Impondo-se que tal unidade seja a mesma da entropia, tem-se então:

$$x = k \ln \gamma$$

Esta é a equação de Boltzmann generalizada. Mas o importante conceito apresentado é um pouco mais complexo. Para melhor entendê-lo, segue-se um exemplo.

Imagine-se uma fase¹² fechada¹³ contendo uma substância

¹¹ As características dos subestados podem mudar drasticamente ao se passar do sistema isolado para o não isolado, mas já foi afirmado que “o conceito de subestado a partir daqui adotado pretende ser o mais genérico possível” e que “assim como ocorre com o próprio conceito de subestado, pretende-se que neste texto a idéia de densidade de subestados seja a mais genérica possível”.

¹² Uma fase é um sistema que apresenta um valor espacialmente homogêneo para cada uma de suas propriedades intensivas, valor este que, no entanto, pode variar ao longo do tempo. Propriedade intensiva é aquela cujo valor geralmente varia de ponto para ponto do sistema (isto não acontecerá se o sistema for uma fase), como, por exemplo, densidade, pressão, temperatura. Propriedade extensiva se refere ao sistema como um todo (por exemplo, massa, volume).

¹³ Sistema fechado é aquele que não pode trocar massa com o seu exterior. Logo, nada impede que um sistema fechado troque energia com o seu exterior.

pura. Se forem impostos os valores da temperatura espacialmente homogênea T , da pressão espacialmente homogênea p e da quantidade de substância n (conjunto $\langle T, p, n \rangle$), ao invés dos valores da temperatura espacialmente homogênea T , do volume V e da quantidade de substância n (conjunto $\langle T, V, n \rangle$), mudará a propriedade cujo equivalente em meio descontínuo é a densidade γ . Isto parece simples consequência do que foi colocado no parágrafo anterior porque, ao se impor o valor da pressão ao invés do valor do volume, aparentemente alteram-se as condições às quais o sistema se encontra submetido.

Entretanto, supondo-se que o sistema obedecesse à equação dos gases perfeitos, para o conjunto $\langle T, p, n \rangle$ ter-se-ia $V = nRT / p$, mas nada impediria que o volume a que se refere o conjunto $\langle T, V, n \rangle$ fosse exatamente este mesmo valor, ou seja, que nos dois casos o sistema fosse o mesmo, logo que também fosse precisamente o mesmo o corpo a ele correspondente. Na verdade, $\langle T, p, n \rangle$ e $\langle T, V, n \rangle$ são duas possíveis representações matemáticas do mesmo estado de uma fase de substância pura, em sistema fechado, sendo arbitrária a escolha de uma entre estas duas representações. Isto acontece porque existirá uma função constitutiva¹⁴ que produzirá o valor V a partir de $\langle T, p, n \rangle$, mesmo quando tal função não for a dos gases perfeitos e mesmo quando ela for desconhecida. Afirmção análoga pode ser feita para p , em referência a $\langle T, V, n \rangle$.

A termodinâmica estatística mostra (veja, por exemplo, a p. 58 da referência [3]) que, dado o conjunto $\langle T, p, n \rangle$, para uma fase tem-se:

$$\ln \gamma = - G / kT$$

Porém, dado o conjunto $\langle T, V, n \rangle$, ocorre:

$$\ln \gamma = - A / kT$$

A termodinâmica estatística simboliza as densidades γ de modo diferente nos dois casos (são funções de partição diferentes) e justifica de maneira absolutamente lógica a desigualdade entre as duas densidades. Além disto,

qualquer livro de termodinâmica indica que ¹⁵ $G = A + pV$ e, como $V \neq 0$ em qualquer fase e $p > 0$ numa fase gasosa, necessariamente $pV \neq 0$ numa fase que obedeça à equação dos gases perfeitos. Confirma-se assim que, para um mesmo estado, considerar como parâmetros $\langle T, p, n \rangle$ ou $\langle T, V, n \rangle$ corresponde a mudar o valor γ .

Logo, mantendo-se o estado da fase, mas alterando-se a sua representação matemática, modifica-se γ . Isto ocorre porque γ não é uma propriedade do sistema, mas sim o equivalente em meio descontínuo de uma propriedade do mesmo. Tal equivalente pode ser atribuído tanto à entropia quanto a outras propriedades, de acordo com a representação matemática arbitrariamente¹⁶ preferida para descrever sempre um mesmo estado de uma fase. Para melhor explicar estes fatos, serão a seguir retomados os dois primeiros exemplos.

Se, ao invés de um imaginário plano diametral, fosse suposta a existência de 100 planos diametraes na esfera, o número de possíveis superestados e a quantidade de subestados que cada um deles conteria seriam bem diferentes do que foi mencionado na primeira seção, embora a esfera fosse exatamente a mesma. Analogamente, não apenas é totalmente arbitrário classificar como ordenada à seqüência de cartas que um baralho apresenta antes do seu lacre ser tirado, como também este adjetivo poderia, por exemplo, ser usado para 207 possíveis seqüências distintas, ao invés de para uma única, aumentando-se em 207 vezes o número de subestados correspondente ao estado ordenado. Esta última afirmação também ilustra a ambigüidade, já mencionada, inerente ao uso das palavras de ordem e desordem na descrição de conceitos científicos, uso este propositalmente evitado no presente texto.

Na verdade, sempre que se passe de uma teoria para outra, cujos pressupostos básicos sejam muito distintos, encontram-se dificuldades conceituais na interface entre as duas teorias. Por exemplo, isto acontece no caso da quantidade de substância, onde o conceito de número de partículas, sem que o valor deste número seja conhecido, é substituído pelo de uma grandeza contínua [11].

¹⁴ Uma função constitutiva relaciona entre si valores simultâneos de duas ou mais propriedades do sistema. Ela se diferencia da função universal pelo fato de que esta última é suposta válida para todo sistema, enquanto que a primeira apenas é correta para determinado conjunto de sistemas. Por exemplo, a igualdade $V = nRT / p$ é constitutiva, porque se a pressão do gás fosse mais elevada do que a suposta, ela teria que ser substituída por outra (possivelmente pela equação de van der Waals, ou por outra mais precisa).

¹⁵ A e G são, respectivamente, denominadas energias de Helmholtz e de Gibbs.

¹⁶ A representação é arbitrariamente escolhida no sentido de que, para o mesmo estado, outra poderia ser usada, não havendo preferência teórica por alguma representação específica. A escolha, entretanto, será determinada pelas condições às quais o sistema se encontrar submetido. Por exemplo, se a fase de substância pura se encontrar isolada, a representação matemática será tal que $\ln \gamma = S / kT$. Mas se esta fase se encontrar fechada, sua temperatura e seu volume se mantiverem fixos ao longo do tempo e apenas energia térmica e de expansão volumétrica puderem ser trocados entre a fase e o seu exterior, a representação matemática será tal que $\ln \gamma = - A / kT$. Nestas mesmas condições, mas supondo que a pressão, ao invés do volume, se mantenha fixa no tempo, ter-se-á $\ln \gamma = - G / kT$.

Aliás, a idéia de se utilizar um modelo que pareça “não natural” para justificar fatos naturais é, hoje, amplamente aceita pelos cientistas. Não fosse assim, não existiriam as mecânicas quântica e relativística e, menos ainda, as teorias cosmológicas.

Mas o criador deste modo de pensar, na época rotulado de “materialismo científico”, certamente foi Boltzmann (veja p. 13 e 14 da Introdução do Tradutor, na referência [9]), o que causou intensa reação no meio científico de então. Por exemplo, Ernst Mach atacava o modelo atômico da matéria e afirmava que a verdadeira ciência deveria atingir “economia de pensamento”, ou seja, que a verdade científica deveria ser fácil de entender, ao contrário das “complicadas elucubrações” matemáticas de Boltzmann. Gustav Kirchhoff mostrava pontos de vista semelhantes, assim como os “energeticistas” Wilhelm Ostwald, Georg Helm e Pierre Duhem, que pretendiam desenvolver a termodinâmica de forma puramente macroscópica e fenomenológica.

O próprio Boltzmann, porém, estava muito longe de acreditar que a matéria fosse realmente composta por pequenas partículas. Defendia, porém, a teoria cinética dos gases como um modelo mecânico que explicava comportamentos experimentais e podia indicar as melhores direções a serem tomadas pelos experimentalistas. Precisamente nesta assumida contradição consistia o seu “materialismo científico”, em contraste com os “idealistas” citados no parágrafo anterior, os quais procuravam a “verdade”. De acordo com Boltzmann (p. 27, referência [9]):

“It is desirable to distinguish the partial differential equations, which can be subjected to empirical tests, from their mechanical foundations.”

Portanto, se houver uma equação matemática que reflita um comportamento experimentalmente comprovado e se um modelo teórico conseguir interpretar tal equação e prever outras, também experimentalmente comprovadas, tal modelo será extremamente útil, o que absolutamente não significa que ele traduza a “verdade”.

Aparentemente, a especulação sobre esta última Boltzmann preferia deixar para os seus opositores. Mas, ironicamente, o desenvolvimento da ciência mostrou que tal “verdade” muito mais se aproxima do modelo pragmaticamente adotado por Boltzmann, do que dos conceitos que na época se considerava melhor a descrevessem. A Boltzmann também se deve o exemplo histórico mais veemente das já citadas dificuldades conceituais que ocorrem na interface entre as duas teorias, cujos pressupostos básicos sejam

muito distintos: seu famoso e ainda hoje controverso teorema H [9].

Conclusão

Neste texto, chegou-se à equação de Boltzmann considerando que:

1. A cada superestado de um corpo correspondem subestados do mesmo.
2. Porque os superestados do corpo variam de modo contínuo, o conceito de número de subestados referente a cada superestado deve ser substituído pelo de densidade de subestados referente a cada superestado.
3. Assim como o número de subestados é um inteiro não inferior a um, a densidade de subestados é um real não inferior a um.
4. Existe uma propriedade extensiva aditiva positiva do sistema cujo equivalente em meio descontínuo é a densidade de subestados do superestado do corpo correspondente ao sistema.

Jamais se poderia acreditar que este caminho, que envolve conceitos totalmente genéricos, levasse a uma propriedade apenas definível quando o sistema se encontrasse em equilíbrio. Mas um caminho semelhante a este, porém rigorosamente demonstrado, seria inimaginável na época de Boltzmann.

De fato, naquela época nem sequer tinham sido realizadas as famosas experiências que começaram a mostrar a inadequação das teorias clássicas na justificativa de determinados fenômenos, muito menos tinham tais experiências sido aceitas como livres de erros ou tinham sido propostas novas teorias, para explicá-las. A matéria era um meio contínuo imerso no éter. A mecânica analítica já era conhecida, mas não sob a sua bem sistematizada forma atual [15]. Boltzmann inicialmente utilizou, com grande perspicácia, apenas a mecânica newtoniana que hoje se encontra nos livros introdutórios de física para o curso de graduação, para depois envolver a formulação analítica (em 1912, Ehrenfest [16] separou as duas partes em “old formulation” e “modern formulation”).

Mesmo assim, Maxwell [17] e Boltzmann [9, 18] criaram a teoria cinética dos gases. Sem acreditar que a matéria fosse descontínua, conforme já afirmado Boltzmann supôs a descontinuidade como um modelo útil para explicar equações diferenciais que a experiência confirmava. Seu

enfoque das ciências naturais é extremamente atual e sua obra é monumental em qualidade e quantidade, sendo as suas criações mais conhecidas o teorema H, a distribuição de velocidades de Maxwell-Boltzmann e a equação para a entropia. Esta última, de acordo com o seu descobridor, é válida também *fora do equilíbrio* [9, 18].

Por isto, é absolutamente necessário lembrar e homenagear os grandes nomes que, no passado, defenderam este ponto de vista, sempre enfrentando acirrada oposição. Entre outros autores, a existência de uma definição para a entropia que seja válida também fora do equilíbrio foi explicitamente defendida por Enrico Fermi (1901-1954) (segunda nota de rodapé¹⁷, p. 50 e primeiro parágrafo, p. 54, da referência [4]) e por quem é considerado, por muitos, como sendo o pai da mecânica quântica, Max Karl Ernst Ludwig Planck (1858-1947) (p. 89 a 107 ou parágrafos 116 a 136 da referência [19] e autobiografia [20]). Veja, por exemplo, a nota de rodapé ao parágrafo 127, p. 97, da referência [19], a seguir transcrita:

“If the motion of the gas is so tumultuous that neither the temperature nor the density can be defined, naturally the definition of entropy¹⁸ loses its meaning. For this case, as L. Boltzmann has shown, another definition can be given from the standpoint of the kinetic theory of gases. This definition possesses a still more general meaning, and passes into the usual one, when the states are stationary or nearly stationary.”

Existe definição estatística da entropia mais exata do que a deduzida por Boltzmann, mas ambas são válidas fora do equilíbrio. Tal definição pode ser encontrada, por exemplo, em Tolman, cujo livro foi dedicado a Oppenheimer e por ele revisto (para uma discussão resumida, veja p. 560 a 564 da referência [5]; nesta referência pode-se entender, em termos teóricos exatos, qual é a limitação da equação de Boltzmann). Mas a imperfeição, na equação de Boltzmann, não se encontra em sua forma, mas sim na expressão que Boltzmann deduziu para a densidade γ . Tal expressão provém do que é chamado “teoria da equipartição da energia”.

Pode-se afirmar que esta última teoria somente é válida

quando os valores das capacidades térmicas experimentais se aproximarem dos resultados teoricamente previstos (esta teoria e as definições das diferentes capacidades térmicas encontram-se em quase todos os livros tradicionais sobre termodinâmica). A razão principal do erro provém do fato de que os subestados devidos à vibração molecular devem ser calculados por meio da mecânica quântica, inexistente na época de Boltzmann. As funções de partição corretas podem ser encontradas em qualquer livro moderno de termodinâmica estatística e produzem resultados tão precisos quanto se queira, de acordo com o nível de refinamento da função de partição utilizada.

Einstein utilizou a equação de Boltzmann para, a partir de valores experimentais da entropia, calcular parâmetros estatísticos. Ele publicou sobre a não obediência à teoria da equipartição e, inclusive, forneceu uma explicação teórica para este fato, posteriormente comprovada por experimentos efetuados por Nernst (veja p. 75 a 78 da referência [16], onde inclusive são citados os trabalhos de Einstein). Assim como Planck e Fermi, não consta que Einstein restringisse a equação de Boltzmann ao equilíbrio.

Mas a mesma dicotomia existente no passado, persiste ainda hoje. Por exemplo, é realmente incoerente que, enquanto vários autores continuam a adotar o conceito tradicional de entropia, restrito ao equilíbrio, outros já o tenham estendido para muitíssimo além da observação do comportamento de máquinas térmicas, que o originou. Esta extensão é atestada por muitas e variadas publicações envolvendo, por exemplo, estudos da entropia de radiações eletromagnéticas, conceitos de densidade de entropia localmente variável e de fluxo de entropia etc. [21 a 27].

Freqüentemente, em apoio aos seus argumentos, os defensores da atemporalidade citam Gibbs, que é um entre os três famosos pais da termodinâmica estatística (os outros dois são Boltzmann e Maxwell) o qual, como também os outros dois, era um sincero adepto da perfeita lógica matemática, o que fortemente valoriza toda a sua obra. Gibbs é o autor de um dos marcos fundamentais da termodinâmica [28], além de ter muitas outras publicações de grande valor. Ehrenfest dedica um inteiro capítulo do

¹⁷ Nesta nota de rodapé, Fermi supõe que cada parte de um sistema seja uma fase, mas que a temperatura e a pressão variem, de cada uma destas partes do sistema para as outras. Pondera que, se uma imaginária parede rígida termicamente isolante envolvesse cada parte, cada uma delas e o sistema como um todo estariam em equilíbrio, podendo-se portanto calcular a entropia do sistema (de acordo com o ponto de vista tradicional, que exige a existência de equilíbrio para que a entropia exista). Mas, como a retirada das paredes evidentemente não afetaria o valor da entropia no instante exato da retirada, existe entropia num sistema fora do equilíbrio. Nas p. 51 a 54 da mesma referência, entre outras coisas Fermi discute as condições para que a entropia seja uma propriedade extensiva aditiva, fato por simplicidade suposto garantido, no presente texto (fenômenos de superfície não são aqui considerados, nem para a entropia, nem para outras propriedades). Na p. 54, utilizando outras palavras, Fermi repete o que consta na nota de rodapé da p. 50.

¹⁸ A referida definição, dada pela equação (51) da referência [19], supõe temperatura espacialmente constante no sistema.

seu livro ao estudo crítico da obra de Gibbs, comparando-a àquela de Boltzmann (p. 43 a 70 da referência [16]).

A proposta de Gibbs era obter uma termodinâmica estatística livre das contradições internas que, na sua época, ocupavam posição central nesta ciência. Para isto, impôs à termodinâmica a restrição dela se limitar ao equilíbrio. Porém, na verdade, a termodinâmica estatística de Gibbs exige homogeneidade, não equilíbrio. Mas o conceito de processo homogêneo foi trazido pela moderna termodinâmica dos meios contínuos, enquanto que mesmo o conceito de processo quase-estático [29] é bem posterior ao trabalho de Gibbs.

Maxwell e Boltzmann, que antecederam a Gibbs, criaram uma termodinâmica estatística não necessariamente homogênea. Entretanto, conforme já afirmado, o teorema H de Boltzmann ainda hoje é polêmico (veja a opinião de Truesdell, na referência [22]). Sem homogeneidade, as dificuldades teóricas da termodinâmica estatística de fato aumentam muito, como mostram tanto o estudo de Ehrenfest, de 1912 (veja o primeiro parágrafo da conclusão deste estudo, na p. 67 da referência [16]), como a obra de Truesdell e Muncaster [26], de 1980 (Truesdell declara que o estudo deste assunto seria um empreendimento para uma inteira vida científica).

Referências Bibliográficas

- Silberstein, L.**, Synopsis of Applicable Mathematics; Van Nostrand: New York, 1923.
- Hill, T. L.**, An Introduction to Statistical Thermodynamics; Addison Wesley: Reading, 1960.
- McQuarrie, D. A.**, Statistical Mechanics; Harper & Row: New York, 1976.
- Fermi, E.**, Thermodynamics; Prentice-Hall: New York, 1937. Reimpressão pela Dover, em 1956.
- Tolman, R. C.**, The Principles of Statistical Mechanics; Oxford University Press: New York, 1938. Reimpressão pela Dover, em 1979.
- Messiah, A.**, Quantum Mechanics; Wiley: New York, 1958. Publicação em dois volumes, traduzidos para o inglês do original, em francês, intitulado “Mecanique Quantique”. O volume I foi traduzido por G. H. Temmer e o II por J. Potter. Reimpressão dos dois volumes em um único, efetuada pela Dover em 1999.
- Morse, P. M.**; Feshbach, H., Methods in Theoretical Physics; McGraw-Hill: New York, 1953.
- Smart, L.**; Moore, E., Solid State Chemistry, An Introduction; Thornes: Cheltenham, UK, 2a. ed.; 2001.
- Boltzman, L.**, Vorlesungen über Gastheorie, I; Barth: Leipzig, 1896. Tradução para o inglês efetuada por Stephen G. Brush e publicada, em 1964, pela University of Califórnia Press, sob o título “Lectures on Gás Theory, part I”. Reimpressão, em 1995, pela Dover.
- Brillouin, L.**, Science and Information Theory; Academic Press: New York, 2a. ed.; 1962. Reimpressão pela Dover, em 2004.
- Bassi, A. B. M. S.**, Quantidade de Substância, ChemKeys 2005.
- Landau, L. D.; Lifshitz, E. M.**, Statistical Physics (Course of Theoretical Physics vol. 5); Pergamon Press: London, 1958.
- Atkins, P. W.**, Physical Chemistry; Oxford University Press: Oxford, 5a. ed.; 1994.
- Bassi, A. B. M. S.**, Matemática e Termodinâmica, ChemKeys 2005.
- Goldstein, H.**, Classical Mechanics; Addison-Wesley: Reading, 1950.
- Ehrenfest, P.; Ehrenfest, T.**, Begriffliche Grundlagen der statistischen Auffassung in der Mechanik, em Encyklopädie Der Mathematischen Wissenschaften vol. IV: 2: II, n. 6; Teubner: Leipzig, 1912. Tradução para o inglês efetuada por Michael J. Moravcsik e publicada, em 1959, pela The Cornell University Press, sob o título “The Conceptual Foundations of the Statistical Approach in Mechanics”. Reimpressão, em 2002, pela Dover.
- Maxwell, J. C.**, Theory of Heat; Longmans, Green:

- London, 9a. ed.; 1888. Reimpressão pela Dover, em 2001.
18. **Boltzman, L.**, Vorlesungen über Gastheorie, II; Barth: Leipzig, 1898. Tradução para o inglês efetuada por Stephen G. Brush e publicada, em 1964, pela University of Califórnia Press, sob o título "Lectures on Gás Theory, part II". Reimpressão, em 1995, pela Dover.
19. **Planck, M. K. E. L.**, Vorlesungen über Thermodynamik; De Gruyter: Berlin, 7a. ed.; 1922. Livro didático famoso, editado pela primeira vez por Veit, em Leipzig, 1891. A primeira tradução para o inglês foi efetuada por Alexander Ogg, sob o título "Treatise on Thermodynamics", publicada por Longmans, Green em Londres, 1903. A tradução da sétima edição alemã foi publicada em 1926, como terceira edição inglesa. Reimpressão desta, em 1945, pela Dover.
20. **Planck, M. K. E. L.**, Wissenschaftliche Selbstbiographie; Barth: Leipzig, 1948.
21. **Truesdell, C. A.; Toupin, R.**, The Classical Field Theories, em Handbuch der Physik vol. III, part 1; Springer-Verlag: Berlin, 1960.
22. **Truesdell, C. A.**, Rational Thermodynamics; Springer-Verlag: New York, 2a. ed.; 1984.
23. **Day, W. A.**, The Thermodynamics of Simple Materials with Fading Memory; Springer-Verlag: New York, 1972.
24. **Owen, D. R.**, A First Course in the Mathematical Foundations of Thermodynamics; Springer-Verlag: New York, 1984.
25. **Silhavý, M.**, The Mechanics and Thermodynamics of Continuous Media; Springer-Verlag: Berlin, 1997.
26. **Truesdell, C. A.; Muncaster, R. G.**, Fundamentals of Maxwell's Kinetic Theory of a Simple Monatomic Gas - Treated as a Branch of Rational Mechanics; Academic Press: Boston, 1980.
27. **Muller, I.; Ruggeri, T.**, Rational Extended Thermodynamics, em Springer Tracts in Natural Philosophy, vol. 37; Springer-Verlag: New York, 1998.
28. **Gibbs, J. W.**, The Collected Works of Josiah Willard Gibbs; Longmans, Green: New York, 1928.
29. **Callen, H. B.**, Thermodynamics; an introduction to the physical theories of equilibrium thermostatic and irreversible thermodynamics; Wiley: New York, 1960.