

## Mecânica Estatística e Irreversibilidade

**Questão: Como explicar a irreversibilidade do mundo macroscópico ?**

### 1. Reversível vs. Irreversível

A *reversibilidade* é uma propriedade de sistemas físicos cujas leis são invariantes ante mudança de sinal do tempo. Como exemplo, considere um sistema conservativo de bolas de bilhar que obedecem às leis do choque elástico (Fig. XXIV.1). Após evoluir deterministicamente a partir de um estado inicial, por um tempo  $\Delta t$ , imagine que um “demônio reversor” inverta instantânea e simultaneamente os vetores velocidade de todas as bolas de bilhar. Deixando este sistema evoluir pelo mesmo intervalo  $\Delta t$ , considere que o demônio reversor inverta novamente os vetores velocidade de todas as bolas. Se retornarmos exatamente ao estado inicial, o sistema é *reversível*.

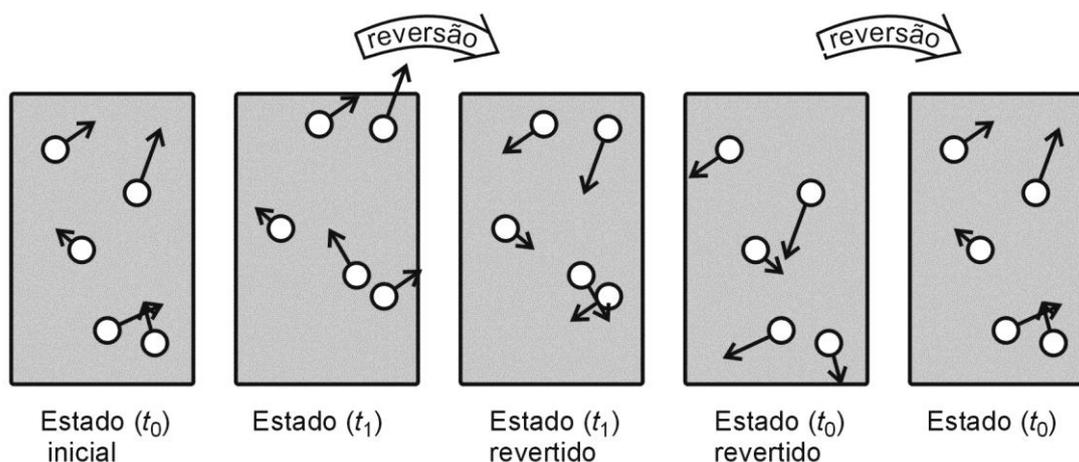


Figura XXIV.1: Duas reversões separadas pelo mesmo intervalo  $\Delta t = t_1 - t_0$  levam o sistema de volta ao estado inicial, no caso de sistemas reversíveis.

Um exemplo de sistema *irreversível* são as bolas de bilhar sobre uma mesa *com atrito*. Aplicando o procedimento descrito acima, com o demônio reversor, não se retorna ao estado inicial, dado que a energia cinética das bolas é dissipada de maneira constante.

A reversibilidade *não* deve ser explicada com o exemplo de “um filme que seja rodado ao contrário, para ver se ocorre algo estranho”, como vidros estilhaçado que pulam para o topo da mesa e adquirem a forma de um copo. Pois há situações “estranhas” que ocorrem mesmo em sistemas reversíveis, como o das bolas de bilhar sem atrito: dezesseis bolas podem (mesmo que com probabilidade baixa) colidir e quinze delas terminarem paradas na forma do triângulo, com apenas a bola branca em movimento.

Na Termodinâmica, uma máquina ideal que realiza trabalho segundo o ciclo de Carnot também é reversível (a variação de entropia é  $\Delta S=0$ ): se o demônio reversor congelar o sistema e inverter o sentido de movimento do motor, ele se transforma num refrigerador ideal, e o sistema volta ao seu estado inicial. Na prática, porém, tal sistema não retornaria exatamente ao seu estado inicial, pois parte da energia térmica fornecida ao motor é perdida em turbulência e outros processos que não envolvem geração de trabalho ( $\Delta S>0$ ). Este então é

um exemplo de irreversibilidade, que está presente em praticamente todos os processos macroscópicos à temperatura ambiente.

O problema da irreversibilidade é como conciliar a irreversibilidade dos processos macroscópicos com a dinâmica reversível dos processos nanoscópicos<sup>181</sup> subjacentes.

## 2. Teorema-H: Prova Mecânica da Irreversibilidade Estrita

Após o estabelecimento da Termodinâmica, diversos autores passaram a estudar como relacionar grandezas macroscópicas, como temperatura e pressão, com grandezas *nanoscópicas* que descrevem o movimento mecânico de átomos. A energia cinética média de translação  $\langle E_i \rangle$  das moléculas monoatômicas de um gás é proporcional à temperatura:  $\langle E_i \rangle = \frac{1}{2}m\langle v^2 \rangle = (3/2)kT$ , de forma que a temperatura é uma medida macroscópica da média do quadrado das velocidades das moléculas:  $T = m\langle v^2 \rangle / (3k)$ , conforme obtiveram (sem indicar médias) Daniel Bernoulli (1738) e James Waterston (1845).

Esta Teoria Cinética dos Gases viria a se desenvolver bastante na segunda metade do séc. XIX, nas mãos de Clausius, Maxwell e Boltzmann. Um dos problemas mais interessantes foi o de descrever a *entropia* de maneira nanoscópica.

Em 1860, Maxwell havia derivado a fórmula estatística para a *distribuição de velocidades*  $f_M(v)$  em um gás a pressão constante, em equilíbrio termodinâmico:

$$f_M(v) = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left( \frac{m}{2kT} \right) v^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}}, \quad (\text{eq. XXIV.1})$$

onde a energia mais provável é  $kT$ . Em 1866, ele rederivou esta fórmula, considerando colisões entre duas moléculas com certas velocidades, e como estas velocidades se modificam após a colisão. Supôs que a velocidade de uma molécula antes do choque era independente da velocidade da outra molécula, suposição conhecida como *independência estatística*:  $F(v_1, v_2) = f(v_1) \cdot f(v_2)$ . Em outros termos, supôs que os estados das moléculas que se chocam em um gás não têm correlação, ou seja, não se chocaram previamente.

Já em 1866, Boltzmann procurou relacionar a segunda lei da termodinâmica com o princípio mecânico da mínima ação. A partir de 1868, incorporou as idéias estatísticas de Maxwell. Tendo tratado da situação no equilíbrio térmico, tanto Maxwell quanto Boltzmann se interessaram por mostrar que um gás fora do equilíbrio tenderia à situação de equilíbrio expressa por  $f_M(v)$ . Boltzmann se dedicou mais a este problema, obtendo em 1872 um derivação conhecida como *teorema-H*.

Nesta derivação, considerou os diferentes tipos de choque entre pares de moléculas do gás<sup>182</sup>, usando a hipótese de Maxwell da independência estatística (que se mostraria problemática, como veremos). Outra característica deste modelo é que as probabilidades de colisão direta e inversa são as mesmas, ou seja, as colisões são tratadas como perfeitamente *reversíveis*, o que é consistente com a mecânica clássica. Supôs uma hipótese estatística de probabilidades iguais “a priori” no espaço de fase. Finalmente, chegou a uma equação que exprime como a distribuição  $f(v)$  varia com o tempo, mostrando que o sistema tende à

<sup>181</sup> Substituiremos o tradicional termo “microscópico”, associado estritamente à escala de micra ( $10^{-6}$  m), pelo termo da moda, “nanoscópico” ( $10^{-9}$  m), que se aplica melhor à escala das moléculas, e tem menos semelhanças fonéticas com “macro” (especialmente em inglês).

<sup>182</sup> Uma exposição detalhada dos mecanismos de colisão e do teorema-H é fornecida por TOLMAN, R.C. (1938), *The principles of statistical mechanics*, Oxford U. Press (relançado pela Dover), caps. V e VI.

distribuição de velocidades de Maxwell  $f_M(v)$ . Boltzmann propôs então este modelo como uma explicação mecânica para a irreversibilidade expressa pela segunda lei da termodinâmica. Para isso, definiu uma grandeza  $E$  (que nos anos 1890 se tornaria  $H$ , a letra grega *eta* maiúscula, ou simplesmente *agá* maiúsculo) que representaria a entropia termodinâmica (com o sinal trocado) mesmo para situações fora do equilíbrio, e que nunca aumentaria. Ou seja, segundo seu teorema, a entropia do sistema aumentaria monotonicamente até atingir o estado de equilíbrio, com entropia máxima.<sup>183</sup>

Neste mesmo trabalho, Boltzmann derivou uma equação geral de transporte, que hoje recebe seu nome, e a partir da qual pode-se derivar os coeficientes de difusão, viscosidade e condução térmica de um gás. Esta equação íntegro-diferencial é de difícil solução, salvo para o caso em que as moléculas interagem com forças proporcionais a  $r^{-5}$ , caso já tratado por Maxwell. Boltzmann faria várias tentativas na década de 1880 de obter soluções aproximadas, problema este que só seria resolvido satisfatoriamente por Chapman e Enskog, em 1916-17.

A discussão sobre o teorema-H foi muito intensa. Kelvin (1874) e Loschmidt (1876) levantaram o “paradoxo da reversibilidade”<sup>184</sup>: como colisões *reversíveis* entre pares de moléculas podem levar a uma *irreversibilidade* para o comportamento de um sistema de muitas moléculas? Por exemplo, considere um nanoestado do gás que atingiu o valor máximo de entropia a partir de um estado de entropia menor. A probabilidade de ocorrência deste estado é igual ao do estado com velocidades invertidas, e a entropia dos dois estados é a mesma ( $H$  só depende da distribuição dos módulos das velocidades). Ora, se este estado revertido ocorrer, é certo que o sistema retornará para o estado de baixa entropia, já que o sistema mecânico é considerado determinista e isolado do ambiente. Isso violaria o teorema-H, que não permitia que o sistema sofresse uma transição para um estado de menor entropia.

Foi só na década de 1890, em discussões com físicos escoceses, que Boltzmann reconheceu que a hipótese de independência estatística das velocidades antes dos choques (*Stosszahlansatz*, em alemão) é contraditória com a mecânica clássica, sendo responsável pela irreversibilidade. Esta hipótese acaba neutralizando o paradoxo da reversibilidade. Para justificar fisicamente esta hipótese de independência estatística, ter-se-ia que introduzir uma “hipótese de caos molecular”, ou seja, algum mecanismo físico que equivalesse à suposição matemática de independência estatística.

Outro ponto controverso relacionado ao teorema-H foi o “paradoxo da recorrência”, levantado por Zermelo em 1896. Em 1889, Poincaré mostrara que qualquer sistema mecânico restrito a se mover em um volume finito com energia constante necessariamente retorna o quão próximo que se queira de sua configuração inicial. Sendo assim, este resultado estaria em contradição com o teorema-H: se o estado nanoscópico inicial do sistema for de baixa entropia, e o sistema tiver atingido seu estado macroscópico de equilíbrio, com entropia máxima, o teorema exige que a entropia do sistema não pode mais diminuir. Ora, quando a recorrência ocorrer, a entropia necessariamente terá que diminuir, em contradição com o teorema-H.

<sup>183</sup> Uma boa referência histórica é BRUSH (1976), op. cit. (nota 67). Em português, pode-se consultar: BRUSH, S.G. (2007), “Boltzmann, Ludwig”, in *Dicionário de biografias científicas*, vol. I, trad. C.A. Pereira, Contraponto, Rio de Janeiro, pp. 306-14 (orig. 1970).

<sup>184</sup> Este termo foi introduzido no célebre livro de EHRENFEST, PAUL & EHRENFEST, TATIANA (1959), *The conceptual foundations of the statistical approach in mechanics*, trad. M.J. Moravcsik, Cornell U. Press, Ithaca (orig. em alemão, 1912).

### 3. Hipótese do Caos Molecular

Vimos que o “caos molecular” é um fenômeno físico hipotético que teria a função de justificar o uso matemático da independência estatística no teorema-H. Que fenômeno poderia ser este?

Uma primeira proposta foi dada pelo escocês S.H. Burbury (1894), que propôs que a hipótese do caos molecular exprimiria os efeitos das *flutuações térmicas do ambiente* na amostra, que nunca estaria completamente isolada, na prática. Tal explicação para a irreversibilidade é chamada de interpretação *intervencionista*,<sup>185</sup> pois haveria uma intervenção constante por parte do ambiente. Essas flutuações poderiam ser devidas a campos gravitacionais e eletromagnéticos de objetos próximos, radiação de fundo do Universo, flutuações do vácuo, etc. Na Física Quântica, Hans Dieter Zeh (1970) argumentou que quanto mais partículas estiverem presentes em um sistema, menor será a diferença de energia entre os níveis energéticos, e portanto maior será a influência do ambiente. Consequentemente, não haveria sistemas macroscópicos isolados, salvo o Universo como um todo.<sup>186</sup>

Uma maneira diferente de interpretar a hipótese do caos molecular é supor que moléculas individuais têm uma instabilidade intrínseca, que pode estar associada a uma irreversibilidade nanoscópica. Esta é a posição do químico Ilya Prigogine.<sup>187</sup> O único exemplo comprovado de assimetria de reversão temporal é o decaimento de cáons, medido em 1964, mas isso não é suficiente para explicar a irreversibilidade em casos gerais.

Vejamus um exemplo de como a hipótese do caos molecular neutraliza o paradoxo da recorrência. Considere um gás que, no estado inicial, está todo confinado em 1 cm<sup>3</sup> de uma sala de aula com 100 m<sup>3</sup>. Se o sistema for isolado e seguir as leis deterministas da mecânica clássica, haverá um instante, após um longuíssimo tempo, em que todas as moléculas estarão rumando para recorrer a um estado próximo ao estado inicial. Mas se nesta confluência precisa de trajetórias ocorrer um distúrbio, provocado por flutuações térmicas externas ou por alguma instabilidade intrínseca, as moléculas já não rumariam mais para o estado final, e a recorrência seria evitada.

### 4. Teoria Probabilista de 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 idéia básica é a seguinte. Dado um estado macroscópico  $i$ , definido pelos valores de grandezas termodinâmicas como pressão e temperatura, considere o número  $\Omega_i$  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  $i$ . Boltzmann concluiu que a probabilidade de o sistema estar em um dado macroestado é igual a

<sup>185</sup> SKLAR, L. (1993), *Physics and chance: philosophical issues in the foundations of statistical mechanics*, Cambridge U. Press, pp. 250-54. Este livro faz uma excelente discussão histórico-filosófica dos temas tratados no presente capítulo.

<sup>186</sup> ZEH, H.D. (1970), “On the interpretation of measurement in quantum theory”, *Foundations of Physics 1*, pp. 69-76.

<sup>187</sup> COURBAGE, M. & PRIGOGINE, I. (1983), “Intrinsic randomness and intrinsic irreversibility in classical dynamical systems”, *Proceedings of the National Academy of Science U.S.A. 80*, pp. 2412-6. Para uma crítica da abordagem de Prigogine, ver NOVAES, M. (2010), “Ilya Prigogine: uma visão crítica”, *Revista Brasileira de Ensino de Física 32*, pp. 1306-1 a 4.

$\Omega_i$  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  $S_i = k \log \Omega_i$ , o que, por sua vez, permite que outras grandezas termodinâmicas sejam derivadas.

O macroestado que possui o maior número de nanoestados associados – ou seja, o que tem maior entropia – é o macroestado mais *provável*. 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 de equilíbrio, 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 um 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 microestados associados a cada macroestado, é preciso introduzir uma maneira de *discretizar* os microestados, 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 procedimento, que Boltzmann usara já em 1868, foi fundamental na descoberta de Planck (1900) da Teoria Quântica.

O segundo ponto a ser salientado envolve a suposição de Boltzmann de que cada microestado 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 microestados 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 acima<sup>188</sup>) ou perturbações ocasionadas pelos choques com as paredes do recipiente, então tais trajetórias não ocorrem.

---

<sup>188</sup> 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.

## 5. 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)?

Para realizar nossos cálculos, consideremos um exemplo simples<sup>189</sup>. O recipiente é dividido em dez células dispostas conforme a Fig. XXIV.2. Do lado esquerdo do pistão há duas partículas, e do direito há três. Há apenas quatro macroestados, dependendo da posição do pistão.

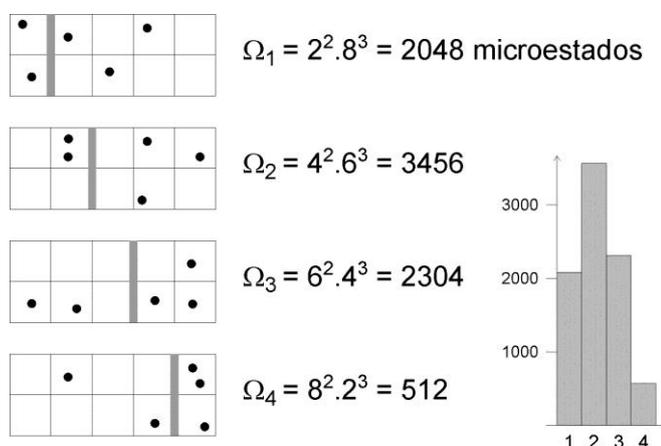


Figura XXIV.2: Quatro macroestados do gás separado por pistão.

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  $\Omega_2$  (supondo-se a hipótese ergódica, ver 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. XXIV.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.

<sup>189</sup> Este exemplo se baseia em REIF, F. (1967), *Fundamentos de física estatística e térmica*, McGraw-Hill, São Paulo, Apêndice B, pp. 315-20.

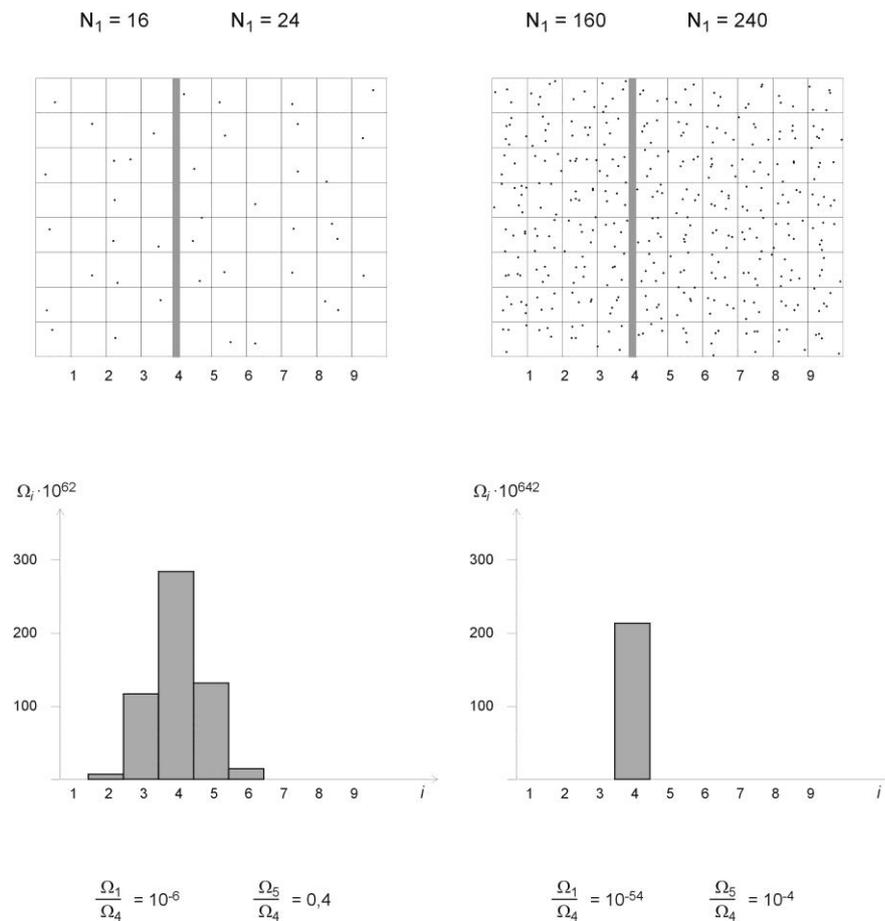


Figura XXIV.3: Ilustração do efeito dos grandes números, comparando sistemas de pistão com 40 e 400 partículas. No primeiro, o macroestado mais provável corresponde a  $\Omega_4 \approx 300 \cdot 10^{62}$  microestados, e a razão  $\Omega_4/\Omega_5 = 0,4$ . Já no segundo caso, para 400 partículas,  $\Omega_4 \approx 200 \cdot 10^{642}$ , e  $\Omega_4/\Omega_5 = 10^{-4}$ . 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. XXIV.4). Segundo a concepção probabilista de entropia, formulada por Boltzmann, haverá pequenos desvios do estado de entropia máxima, mas em após intervalos de tempo tão grandes que na prática não são observados (além do fato de que nossas observações introduzem um “grão grosso”).

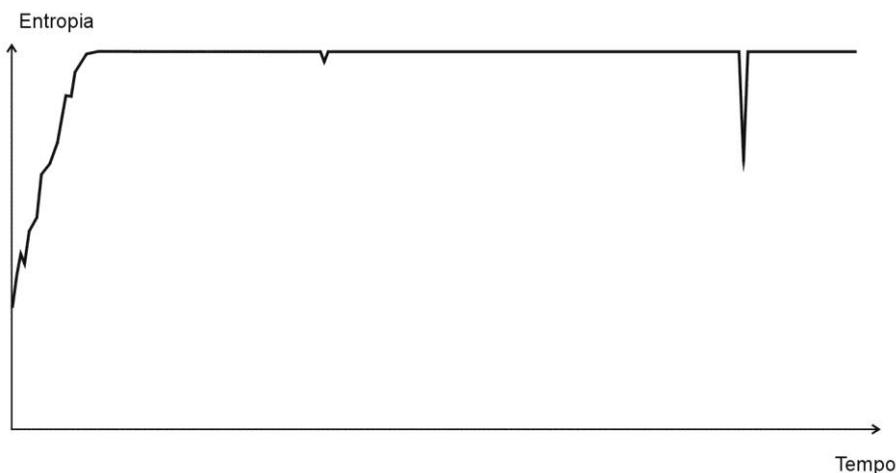


Figura XXIV.4: Segundo a concepção probabilista de entropia, flutuações para fora do estado de equilíbrio ocorrem muito raramente.