

→ Nota sobre irreversibilidade

Já sabemos como os sistemas macroscópicos (isolados) evoluem para o equilíbrio: maximizando $\ln \Omega$. O que ainda falta perceber é como é que esta "flecha no tempo" (apontando sempre para a frente ou 2.ª Lei, é coerente com o que aprendemos na Mecânica, a qual é reversível no tempo. De facto, pegando nos equações de Newton, Lagrange ou Hamilton, mudando t em $-t$ e \vec{p} em $-\vec{p}$ obtém-se a mesma trajetória, mas em sentido inverso!

Ou seja, como conciliar a reversibilidade no tempo da Mecânica (que descreve a física à escala microscópica) com a 2.ª Lei da Termodinâmica (que descreve a irreversibilidade na evolução dos sistemas macroscópicos)?

Exemplo: baralho de cartas

Um baralho acabado de comprar (e já com os "jokers" retirados) tem os 52 cartas todas arrumadas sequencialmente pelos 4 naipes (ou seja, espadas, ouros e paus). Se fazermos o dia todo a baralhar, o baralho de cartas evolui para uma situação de "equilíbrio" em que perdeu a memória da situação inicial (i.e., quando as cartas estavam todas arrumadas sequencialmente pelos 4 naipes) e em que as cartas se distribuem aleatoriamente pelo baralho.

Quantas configurações possíveis há então, na situação final de "equilíbrio":

$$52! \approx e^{(52 \ln 52 - 52)} = e^{153.5} = 4.46 \times 10^{66}$$

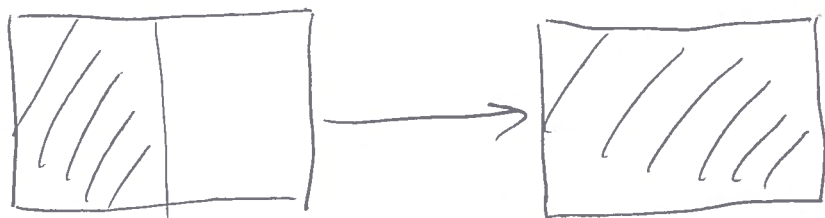
Qual é, então, a probabilidade de tornar a encontrar, de novo, as cartas todas distribuídas sequencialmente pelos 4 naipes?

Usando um postulado de equiprobabilidade a priori (qualquer uma das 52 configurações é equiprovável), tem-se

$$p = \frac{1}{52!} \approx \frac{1}{4.46 \times 10^{66}} = 2.24 \times 10^{-67}$$

Não é estritamente nula, mas é muitíssimo baixa. Por isso é que, na prática, nunca veremos o baralho outra vez como quando o compramos.

Exemplo: moléculas de um gás ideal numa sala/recipiente



Um gás inicialmente ocupando metade de um recipiente expande-se para todo o volume deste.

Se o gás tiver N moléculas e o volume do recipiente for V , qual a probabilidade de, após o gás se ter expandido para todo o volume deste, formar a encontrar todas as N moléculas em apenas metade do volume

Conclui-se que

$$\phi = \left(\frac{1}{2}\right)^N \approx \frac{1}{2^{10^{23}}} \approx 0$$

Repare-se que mas há nada que contradiga as leis da Mecânica que mas impedem que as moléculas se fôrão todos encontrar de novo em apenas metade do recipiente. mas é exatamente improvável, mas o que sucede é que tal ocorrência é muito simb altamente improvável, foi a respectiva probabilidade é ridiculamente baixa, virtualmente nula!

A existência da 2.ª lei e, assim, da irreversibilidade no mundo macroscópico é probabilística.

Note-se ainda que, em ambos os exemplos acima, está sempre subjacente uma hipótese de equiprobabilidade (i.e., de qualquer carta se poder encontrar em qualquer fôrca do baralho e de qualquer molécula se poder encontrar em qualquer ponto do volume do recipiente que lhe é acessível).

Formalmente, e de forma geral, tem-se

$$\Omega_f \gg \Omega_i$$

Uma vez atingido o equilíbrio final, a probabilidade de ver o sistema ocupar os Ω_i estados iniciais (um sub-conjunto dos Ω_f agora acessíveis) é

$$p = \frac{\Omega_i}{\Omega_f}$$

Como normalmente $\Omega_f \gg \Omega_i$, tem-se $p \ll 1$, no li-
mite $p \approx 0$.

Já agora, se $\Omega_f = \Omega_i$ (e, consequentemente, $\Delta S = 0$) o
processo é reversível.

MECÂNICA ESTATÍSTICA

Ao descrever estatisticamente um sistema, possui-se sempre alguma informação sobre a situação física em estudo. O conjunto estatístico ("ensemble") representativo é assim constituído de tal forma que todos os sistemas nele contidos satisfazem condições consistentes com a informação que se tem sobre o sistema físico em análise.

Sistema isolado: o conjunto microcanónico

Um sistema isolado representa uma situação de importância fundamental e que foi até agora estudada com detalhe. Por exemplo, se um sistema A_1 não estiver isolado, mas a interação com um sistema A_2 , pode-se sempre reduzir o problema ao estudo do sistema isolado $A_1 + A_2$.

Então, se o sistema estiver isolado, e a sua energia estiver compreendida entre E e $E + \Delta E$, qual a probabilidade de encontrar o sistema num estado n com energia E_n ?

A resposta é dada pelo novo postulado básico de equiprobabilidade :

$$p_n = \begin{cases} \frac{1}{\Omega(E)} & , \text{ se } E \leq E_n \leq E + \Delta E \\ 0 & , \text{ caso contrário} \end{cases}$$

em que $\Omega(E)$ é o número de estados com energia entre E e $E + \Delta E$

A esta distribuição chama-se distribuição microcanónica e o conjunto representativo de sistemas distribuídos de acordo com aquela distribuição designa-se por conjunto microcanónico. Então, um sistema num conjunto microcanónico é igualmente provável de ser encontrado em qualquer um dos seus estados acessíveis.

Recorde-se que cada um destes sistemas (do "ensemble") consiste num dado número N de partículas que ocupam um volume V especificado.

Sistema em contacto com um reservatório de calor: o conjunto canónico

Um reservatório de calor é um sistema com um número muito elevado de graus de liberdade quando comparado com os sistemas microscópicos com que é chamada a interagir (i.e., trocar energia). De esta forma, um reservatório de calor (ou fonte térmica) pode trocar toda e qualquer quantidade de energia sem que a sua temperatura se altere, ou seja, tem uma capacidade calorífica infinita. As fontes térmicas têm um papel análogo em termodinâmica ao papel das fontes de corrente e tensão em electrotécnica.

Formalmente, para um reservatório de calor tem-se (Reif, §3.6)

$$|\Delta\beta| \approx \left| \frac{\partial\beta}{\partial E} \Delta E' \right| \ll \beta$$

O papel de um reservatório de calor A' , caracterizado por uma temperatura T (ou parâmetro β), é manter constante a temperatura de um sistema pequeno A (i.e., $f_A \ll f_{A'}$) com o qual este se encontra em contacto.

Dito de outra forma, o sistema A permanece em equilíbrio térmico à temperatura T do reservatório. O sistema A pode ser qualquer sistema macroscópico, ou pode ser um sistema microscópico facilmente identificável (e.g., um átomo numa rede cristalina, funcionando esta com o reservatório de calor, ou uma molécula de um gás rarefeito, agindo este como reservatório).

Coloca-se, então, a pergunta: em equilíbrio, qual a probabilidade de encontrar o sistema A num estado particular α , e num α' , de energia E_α ?

Como o conjunto $A+A'$ está isolado, sabemos que

$$\underline{E_\alpha + E' = E^{(0)} = \text{cte.}}$$

e tem-se

$$\underline{\Omega^{(0)}(E_\alpha) = 1 \times \Omega'(E^{(0)} - E_\alpha)}$$

Estando o sistema $A+A'$ isolado, segue uma distribuição microcanônica pelo que

$$P_n \propto \Omega^{(0)}(E_n) = \Omega'(E^{(0)} - E_n)$$

Como $f_A \ll f_{A'}$, tem-se também que $E_n \ll E' \approx E^{(0)}$ e

$$\ln \Omega'(E^{(0)} - E_n) \approx \ln \Omega'(E^{(0)}) - \left. \frac{\partial \ln \Omega'}{\partial E'} \right|_{E^{(0)}} E_n + \dots$$

Tendo-se o β do reservatório

$$\beta \equiv \left. \frac{\partial \ln \Omega'}{\partial E'} \right|_{E^{(0)}}$$

vem

$$\ln \Omega'(E^{(0)} - E_n) \approx \ln \Omega'(E^{(0)}) - \beta E_n$$

ou

$$\Omega'(E^{(0)} - E_n) \approx \Omega'(E^{(0)}) e^{-\beta E_n}$$

Como $\Omega'(E^{(0)})$ é uma constante (i.e., mas depende de n), tem-se:

$$p_n = C e^{-\beta E_n}$$

Normalizando devidamente, i.e., fazendo $\sum_n p_n = 1$, vem

$$C^{-1} = \sum_n e^{-\beta E_n}$$

e, finalmente,

$$p_n = \frac{e^{-\beta E_n}}{\sum_{n'} e^{-\beta E_{n'}}$$

O factor exponencial $e^{-\beta E_n}$ é chamado factor de Boltzmann e a distribuição é designada por distribuição canónica. Um conjunto estatístico de sistemas, todos em contacto com um reservatório de calor de temperatura conhecida T e seguindo aquela distribuição, é chamado conjunto canónico.

Olhando agora para a interpretação física, se A está num estado definido com energia E_n , o reservatório estará em qualquer um dos seus muitos estados acessíveis $\Omega'(E^{(0)} - E_n)$ com energia $E^{(0)} - E_n$. Lembrem-se que $\Omega'(E) \sim E^\beta$, sendo esta uma função que cresce muito rapidamente com a energia (β é positivo). Assim sendo, se A passar para um estado com uma energia maior, A passará a ter uma energia correspondentemente inferior, e o seu número de estados acessíveis reduzirá-se drasticamente:

$$E_n \nearrow \implies \Omega'(E^{(0)} - E_n) \searrow \text{muito rapidamente}$$

O factor de Boltzmann é a forma matemática de expressar este estado de coisas.