

# Física Termodinâmica

## Entropia

A variação de entalpia não é suficiente para prever a espontaneidade de um processo.

A entropia é uma medida do grau de desordem de um sistema, ou bagunça, como dizem os físicos, por piada, afirmando, ainda que a bagunça só tende a aumentar, como a charge abaixo retrata.



Embora divertida, esta associação entre entropia e o sentido de senso comum da palavra 'desordem' pode prejudicar a compreensão do conceito e ao uso incorreto da 2ª Lei da Termodinâmica. Uma relação correta cientificamente mais correta será vista **abaixo**.

## Definição quantitativa de Entropia

A variação de entropia de um processo reversível, em função do calor trocado,  $Q$ , e da temperatura,  $T$ , do sistema, é calculada como

$$\Delta S = \int^f \frac{dQ}{T}$$

No entanto, se o processo for **isotérmico**, isto é, ocorrer à temperatura constante, sua variação de entropia pode ser calculada por

$$\Delta S \xrightarrow{T \text{ constante}} \frac{Q}{T}$$

Note que, sendo a temperatura,  $T$ , constante, **o calor recebido ou dado,  $Q$ , vai ser utilizado para alterar a estrutura do sistema**, não para aquecer ou resfriar o sistema.

Por exemplo, no caso do gelo derretendo-se espontaneamente, sabemos que a temperatura se mantém constante e igual à temperatura de fusão do gelo, a qual, em condições ideais, é de  $0^\circ\text{C}$ . Com isso, todo o calor fornecido pelo meio ambiente envolvente será utilizado para alterar as ligações entre as moléculas de água no gelo, **de forma que elas passem do arranjo mais ordenado e rígido do gelo para a forma mais desordenada e fluída da água**.



Observe, também, da equação acima para temperatura constante, que, **se o sistema recebe calor, a entropia aumenta**, enquanto que se ele fornece calor, sua entropia diminui.

## A 2ª Lei da Termodinâmica

Talvez a entropia seja mais conhecida associada à **2ª Lei da Termodinâmica**.

Um dos enunciados da 2ª Lei da Termodinâmica, em termos da entropia, a expressa como uma não-conservação: **para sistemas fechados, a entropia não pode diminuir**. Em termos quantitativos,

$$\Delta S_{Univ} \geq 0$$

O sinal de igual aplica-se apenas a processos reversíveis, em equilíbrio.

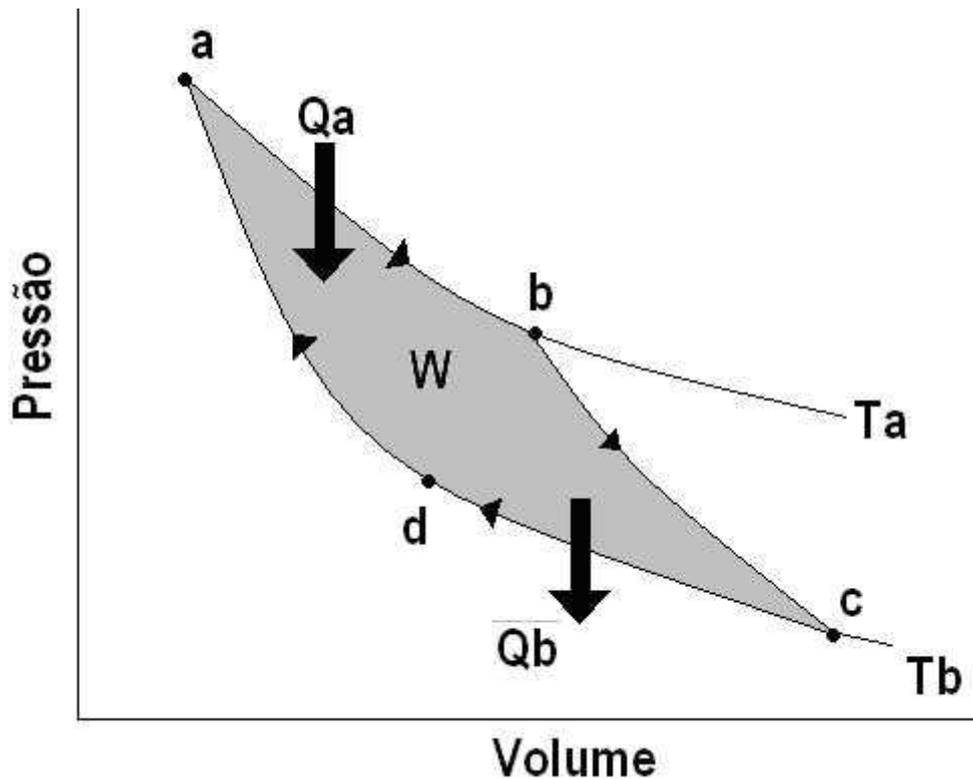
Se um processo aumenta a entropia do sistema isolado, o processo inverso está vedado, pois levaria a uma diminuição da entropia, o que não é permitido, segundo essa lei. Consequentemente, **um processo que aumente a entropia do sistema isolado é irreversível**.

## Irreversibilidade

Muitos fenômenos da Natureza são irreversíveis: uma pedra solta cai, não sobe; o café quente numa xícara esfria, não esquenta; etc. **Os processos inversos só ocorreriam se energia externa fosse fornecida**.

Por outro lado, há processos irreversíveis em que a energia se conservaria: uma extremidade de um garfo poderia se esfriar ao mesmo tempo em que a outra extremidade se esquentasse, as moléculas de ar numa sala poderiam se acumular todas num canto, etc.

Essa **direção preferencial da Natureza** como vem acima, corresponde à 2ª Lei da Termodinâmica.



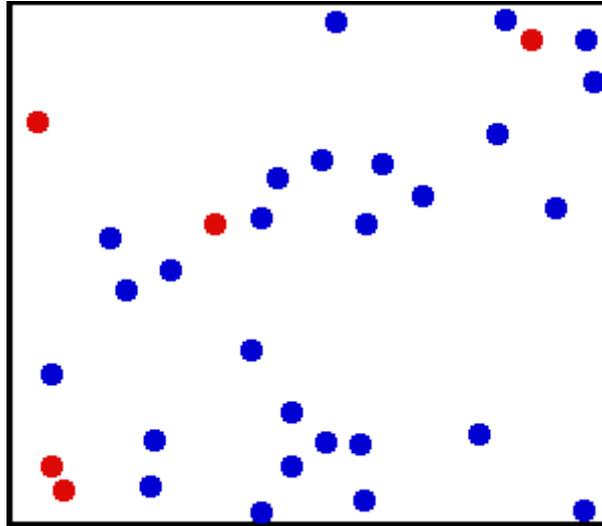
**Irreversibilidade** significa a impossibilidade de um sistema, após ter ido de um estado **A** para um estado **B**, retornar ao seu estado inicial **A**, com seu meio ambiente envolvente também retornado ao seu estado inicial. Geralmente é possível retornar o sistema ao seu estado inicial **A**, à custa de nova alteração no seu meio ambiente envolvente. Assim funcionam, por exemplo, as máquinas térmicas, tal como vimos na aula **A Crise da Ciência no início do século XX**.

A irreversibilidade implica numa assimetria temporal do sistema, a existência de uma 'flecha do tempo'.



## Visão estatística da Entropia

Um sistema termodinâmico é, necessariamente, um sistema com um enorme número de partes, até para poder ser tratado estatisticamente.



**Todas as leis físicas são reversíveis em escala microscópica**, para as partes individuais. Porém, uma mudança de estado em tal sistema, como um todo, significa uma mudança muito complicada no arranjo de todas essas partes, a qual inclui uma certa energia necessária para essa transformação, além de ocorrer alguma dissipação de energia em forma de calor, devido a colisões não perfeitamente elásticas e atrito entre as partes. Essa energia dissipada não pode ser recuperada e, portanto, **não é possível trazer o sistema de volta à configuração inicial sem que o meio evolvente reponha essa energia.**



Desta forma, a **irreversibilidade está associada à complexidade do sistema**. Dito de outra forma, conforme **Boltzmann** demonstrou, em 1877, a entropia do sistema, **S**, cresce à medida que cresce o número de arranjos possíveis para os elementos do sistema, **W**, tal como está gravado em sua lápide

$$S = k \cdot \log W$$

Quanto mais arranjos possíveis para os elementos do sistema, **menor a probabilidade do sistema retornar espontaneamente ao estado inicial.**

Desta forma, como há menos maneiras de ter o sistema 'ordenado' e muito mais maneiras de tê-lo desordenado, **a entropia de um sistema num estado ordenado é menor do que a de um sistema desordenado.** Esta é a ideia que está por trás do conceito de que Entropia é uma medida da 'bagunça' do sistema.



Além disso, o aumento da complexidade do sistema leva a uma maior sensibilidade do sistema às suas condições iniciais. Como vimos na aula **A Revolução da Matemática**, Poincaré demonstrou, em 1890, que **pequenas perturbações no estado inicial**, tais como um ligeira mudança na posição inicial do corpo, **levariam a uma mudança radical em seu estado final**, tornando **impossível prever a evolução e o estado final do sistema**, antecipando a Teoria do Caos.

### Entropia de sistemas abertos (neuentropia)

Note que, num sistema aberto, a entropia pode diminuir, desde que a entropia do meio envolvente aumente mais do que a do sistema diminuiu e a soma das duas

variações resulte positiva!

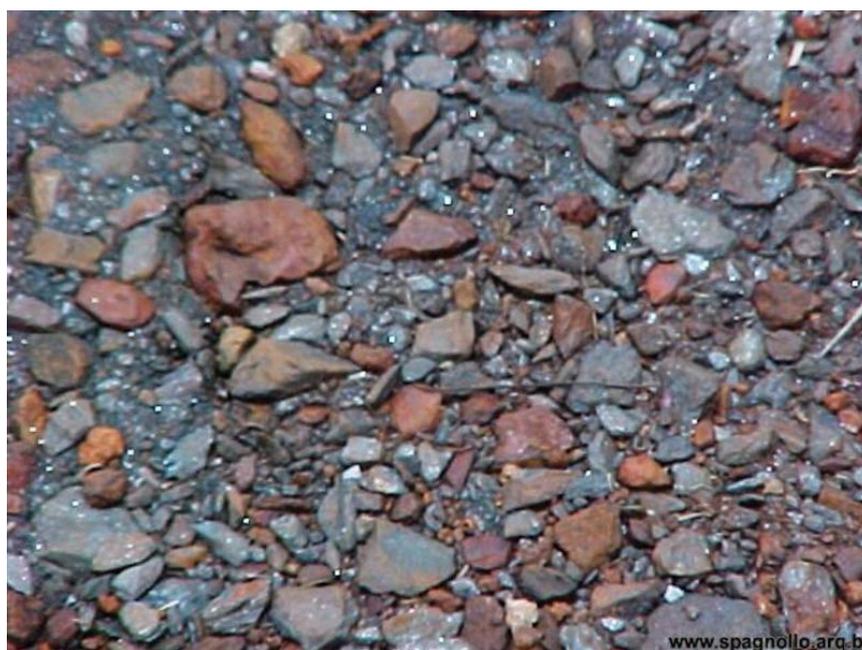
$$\Delta S_{Sist} < 0$$

$$\Delta S_{Meio} > 0$$

$$\Delta S_{Sist} + \Delta S_{Meio} \geq 0$$

Às vezes, para sistemas abertos, se designa a grandeza **neguentropia**, que é simplesmente o oposto de entropia, (-S). Esse conceito foi introduzido por **Schrödinger**, em seu livro **What's life? (O que é a vida?)**, de 1943.

Por exemplo, imagine, nas figuras abaixo, uma jazida de minério de ferro e o próprio minério



Considere, conforme as figuras seguintes, que o minério é extraído e transformado em lingotes de aço



Naturalmente, sua entropia será diminuída no processo. Os lingotes podem ser usados para construir **algo ainda mais complexo e organizado, com entropia muito menor**, como a Torre Eiffel, por exemplo.



No entanto, **para a extração, o depósito de minério terá que ser muito alterado e sua entropia muito aumentada**



Seguramente, a **variação total de entropia do minério mais seu meio ambiente será positiva**, de acordo com a 2ª Lei da Termodinâmica.

Na verdade, é **praticamente impossível que o Homem atue no seu meio ambiente sem causar um aumento irreversível de entropia**. A 2ª Lei da Termodinâmica prevê isso!

Por outro lado, sistemas vivos evoluem para estruturas cada vez mais complexas. Conseqüentemente, **a entropia dos seres vivos diminui!**

Como pode ser isso?

Tal como no exemplo que vimos acima, **como são sistemas abertos**, trocando matéria e energia com o meio ambiente em que estão imersos, **os seres vivos diminuem sua entropia à custa do aumento da entropia do meio ambiente!**

Naturalmente, **um ser vivo, quando morre, deixa de reduzir sua entropia**; ao contrário, passa a se decompor, tal como os outros sistemas 'normais'.

Por outro lado, se for fechado, impedido de trocar matéria e energia com o seu meio ambiente envolvente, **um ser vivo morre!**

A compreensão dessa possibilidade de sistemas abertos reduzirem sua entropia à custa do meio envolvente valeu o **Prêmio Nobel de Química de 1977 a Prigogine**, conforme discutido na aula **Complexidade e Transdisciplinaridade**.

## **Entropia da Informação**

O conceito de entropia pode ficar mais claro se o relacionarmos com o de entropia da informação.

Informação é um termo que vem sendo usado, a partir da década de 1950, por diferentes autores, significando mensagens, notícias, novidades, dados, conhecimento, literatura, símbolos, signos e, até mesmo, 'dicas' e sugestões.

A quantidade de informação de uma mensagem é calculada, na **Teoria da Informação**, como sendo o menor número de **bits**, unidade de informação introduzida por Shannon (vide abaixo),

necessários para conter todos os valores ou significados desta mensagem. Assim, por exemplo, **para codificar uma das 23 letras do nosso alfabeto, bastam 4 bits**, pois eles podem armazenar  $2^4=32$  valores diferentes, enquanto que **8 bits (1 byte) conseguem armazenar os 256 caracteres** ( $2^8$ ) da codificação **ISO 8859-1** de caracteres do alfabeto latino, com seus **diacríticos**.

	-0	-1	-2	-3	-4	-5	-6	-7	-8	-9	-A	-B	-C	-D	-E	-F	
0-		0001	0002	0003	0004	0005	0006	0007	0008	0009	000A	000B	000C	000D	000E	000F	
1-		0010	0011	0012	0013	0014	0015	0016	0017	0018	0019	001A	001B	001C	001D	001E	001F
2-		!	"	#	\$	%	&	'	(	)	*	+	,	-	.	/	
		0021	0022	0023	0024	0025	0026	0027	0028	0029	002A	002B	002C	002D	002E	002F	
3-	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	:	;	<	=	>	?	
	0030	0031	0032	0033	0034	0035	0036	0037	0038	0039	003A	003B	003C	003D	003E	003F	
4-	@	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O	
	0040	0041	0042	0043	0044	0045	0046	0047	0048	0049	004A	004B	004C	004D	004E	004F	
5-	P	Q	R	S	T	U	V	W	X	Y	Z	[	\	]	^	_	
	0050	0051	0052	0053	0054	0055	0056	0057	0058	0059	005A	005B	005C	005D	005E	005F	
6-	`	a	b	c	d	e	f	g	h	i	j	k	l	m	n	o	
	0060	0061	0062	0063	0064	0065	0066	0067	0068	0069	006A	006B	006C	006D	006E	006F	
7-	p	q	r	s	t	u	v	w	x	y	z	{		}	~		
	0070	0071	0072	0073	0074	0075	0076	0077	0078	0079	007A	007B	007C	007D	007E	007F	
8-																	
	0080	0081	0082	0083	0084	0085	0086	0087	0088	0089	008A	008B	008C	008D	008E	008F	
9-																	
	0090	0091	0092	0093	0094	0095	0096	0097	0098	0099	009A	009B	009C	009D	009E	009F	
A-		ı	ç	£	¤	¥	¦	§	¨	©	ª	«	¬	-	®	¯	
	00A0	00A1	00A2	00A3	00A4	00A5	00A6	00A7	00A8	00A9	00AA	00AB	00AC	00AD	00AE	00AF	
B-	°	±	²	³	´	µ	¶	·	,	ı	º	»	¼	½	¾	¿	
	00B0	00B1	00B2	00B3	00B4	00B5	00B6	00B7	00B8	00B9	00BA	00BB	00BC	00BD	00BE	00BF	
C-	À	Á	Â	Ã	Ä	Å	Æ	Ç	È	É	Ê	Ë	Ì	Í	Î	Ï	
	00C0	00C1	00C2	00C3	00C4	00C5	00C6	00C7	00C8	00C9	00CA	00CB	00CC	00CD	00CE	00CF	
D-	Ð	Ñ	Ò	Ó	Ô	Õ	Ö	×	Ø	Ù	Ú	Û	Ü	Ý	Þ	ß	
	00D0	00D1	00D2	00D3	00D4	00D5	00D6	00D7	00D8	00D9	00DA	00DB	00DC	00DD	00DE	00DF	
E-	à	á	â	ã	ä	å	æ	ç	è	é	ê	ë	ì	í	î	ï	
	00E0	00E1	00E2	00E3	00E4	00E5	00E6	00E7	00E8	00E9	00EA	00EB	00EC	00ED	00EE	00EF	
F-	ð	ñ	ò	ó	ô	õ	ö	÷	ø	ù	ú	û	ü	ý	þ	ÿ	
	00F0	00F1	00F2	00F3	00F4	00F5	00F6	00F7	00F8	00F9	00FA	00FB	00FC	00FD	00FE	00FF	

Em 1948, o matemático norte-americano **Shannon** introduziu o conceito de **entropia da informação**, a qual **quantifica o grau de incerteza de uma informação**. Segundo ele, sempre que uma mensagem passa por um canal de comunicação, ela sofre perturbações e chega com ruídos ao receptor. Shannon enxergou aí **uma analogia entre os processos onde há perda de informação e os processos que ganham entropia**.

Segundo **Wiener**,

**"a soma de informação em um sistema é a medida de seu grau de organização; a entropia é a medida de seu grau de desorganização; um é o negativo do outro"**.

Como um exemplo pitoresco, no processo abaixo, inicialmente, **antes de se misturarem, terá, no mínimo três informações:**

1. café quente;
2. leite, eventualmente gelado;
3. açúcar, à temperatura ambiente.



Após a mistura, teremos **apenas uma informação: café-com-leite-adoçado-morno.**

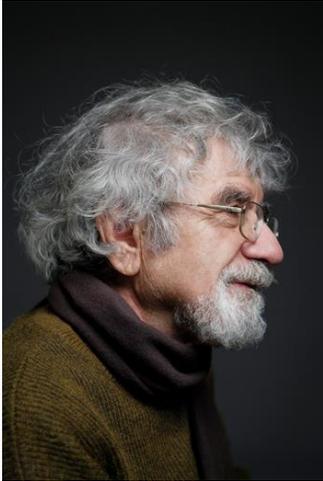
Com isso, o conceito de informação, isto é, de entropia negativa, pode ser aplicado para exprimir tanto a medida da ordem de um sistema nervoso quanto de um sistema social. Na verdade, a entropia de informação foi estendida às mais diversas áreas de conhecimento, tais como Ciência da Informação, Biologia, Medicina, Ecologia, Economia e Linguística, dentre outras.

## **Sistemas vivos**

As idéias de irreversibilidade e complexidade tem um papel especial quando se referem a sistemas vivos.

Como vimos **acima**, os seres vivos conseguem diminuir sua entropia por serem sistemas abertos, eliminando-a no meio ambiente.

No entanto, pode-se pensar como o ser vivo, em sendo aberto, não se desestrutura, não perde sua informação construtiva.



Segundo os biólogos chilenos **Humberto Maturana** e **Francisco Varela**, **um ser vivo é um sistema autopoietico**, isto é, **constitui-se numa rede fechada de processos**, onde as moléculas produzidas geram a mesma rede de moléculas que as produziu, permitindo que ele, embora sempre mantendo interações com o meio, mantenha-se autônomo e constantemente se autorregulando e se autoproduzindo, no sentido de que seus elementos são produzidos a partir dessa mesma rede de interação circular e recursiva. Como vimos na aula **Complexidade e Transdisciplinaridade**, sistemas complexos podem manifestar uma auto-organização auto-referencial, **'emergindo'** do sistema como um todo.