

## 2 Do microscópico ao macroscópico

### 2.1 O que sabemos

Discutiremos aqui qualitativamente a transição de um sistema físico de seus estados microscópicos para suas propriedades macroscópicas. Esse capítulo será baseado nas referências 3-5.

Consideremos um sistema físico (não definido ainda) constituído por um grande número de partículas (átomos ou moléculas). Em princípio, podemos assumir a possibilidade de resolver o problema baseado nos nossos conhecimentos físicos. Essencialmente, precisamos de uma equação dinâmica, a qual pode ser baseada na física clássica, ou seja, escrevendo a equação dinâmica para cada partícula,

$$\vec{F} = \frac{d\vec{P}}{dt} \quad (1)$$

que nos permite descrever a órbita da partícula de uma forma determinística.

Ou por meio da mecânica quântica,

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\Psi \rangle = \hat{H} |\Psi \rangle \quad (2)$$

Nesse último caso, introduzimos um aspecto probabilístico intrínseco. No entanto, a evolução do sistema é representada pela evolução da probabilidade de observarmos o sistema nos diversos estados possíveis do sistema. Essa evolução é determinista.

A segunda etapa é conhecermos as forças envolvidas (ou potenciais) na interação das partículas entre si e com o meio externo. Essencialmente, temos as forças gravitacional e eletromagnética (e as forças forte e fraca se olharmos para as interações nucleares e sub-nucleares). Temos agora todos os ingredientes necessários para resolver o sistema físico. Tudo que temos que fazer agora é calcular as propriedades desse sistema. Quais as dificuldades que encontramos?

I - Em primeiro lugar, os sistemas físicos consistem em geral em um grande número de partículas. Temos condições de calcular um número imenso de partículas? Sabemos da resposta: não! A quantidade de informações necessárias para armazenar em cada etapa e a quantidade de operações que temos que resolver para calcular um sistema macroscópico (com tipicamente  $10^{23}$  partículas) é totalmente inviável.

II - Em segundo lugar, é possível manter a precisão necessária para a descrição das propriedades macroscópicas? Veremos que não.

As duas dificuldades enumeradas acima foram as encontradas por Maxwell quando buscou descrever os sistemas macroscópicos a partir da descrição microscópica, isto é, da dinâmica das partículas. Elas já seriam suficientes para buscarmos uma descrição estatística para o sistema. No entanto, sabemos hoje que temos uma dificuldade maior.

III - Sistemas complexos, formados por um grande número de partículas, apresentam comportamentos que dificilmente conseguiríamos prever se partíssemos de uma descrição microscópica. Além disso, esses sistemas podem apresentar comportamentos bastante diversos com pequenas modificações nas suas condições. Vamos analisar alguns exemplos.

**Transições de fase** Sabemos que variando algumas das condições externas na qual o sistema físico se encontra ele pode alterar completamente sua organização interna, passando por aquilo que chamamos de *transição de fase*. Esse é um problema de grande interesse e o exemplo que nos é mais familiar é a transição da água em gelo quando a temperatura atinge 0 C a pressão ambiente. Um outro exemplo bem conhecido é a supercondutividade, descoberta em 1911 por Kammerlingh Onnes. Basicamente, reduzindo a temperatura - no caso, o mercúrio a 4.2 K- alguns metais mudam seu comportamento elétrico e sua condutividade torna-se sem dissipação (resistência nula). (ver figura 1). Com o aparecimento das cerâmicas supercondutoras (em 1986), a temperatura crítica aumentou muito, tendo atingido 135 K (165 K sob pressão) (C.W. Chu et al., Nature **365**, 323 (1993) e L. Gao et al. Phys. Rev. B **50**, 4260 (1994)). É muito difícil imaginar que, de posse da lei dinâmica das partículas e das forças interagentes, tal comportamento pudesse ser previsto teoricamente. Uma pequena

mudança de um parâmetro (no caso, a temperatura), provoca uma alteração profunda nas propriedades do material.

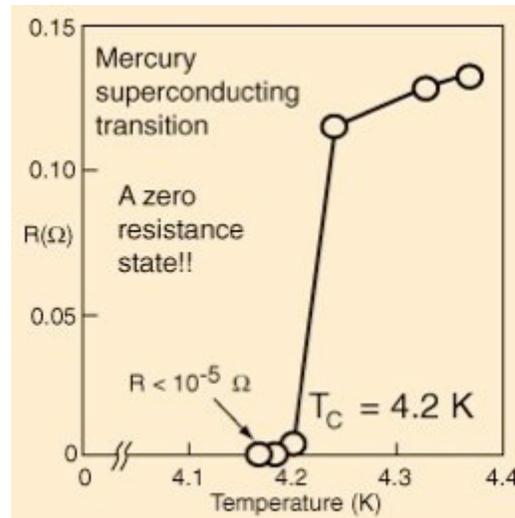


Figura 1: Transição de fase supercondutora do mercúrio medida por Kammerlingh Onnes em 1911. (Kamerlingh Onnes, H., "The Superconductivity of Mercury." Comm. Phys. Lab. Univ. Leiden; Nos. 122 and 124, 1911.)

**Comportamento coletivo** Vamos considerar um outro exemplo, talvez mais distante do que poderíamos esperar do nosso tema de estudo, que é o comportamento coletivo no mercado financeiro. A figura 2 ilustra alguns resultados surpreendentes no mercado financeiro: a queda do *won* coreano em relação ao dólar em 1997, a queda da taxa de juros futuros de curto prazo - 3 meses - britânica em 1992 e a queda do índice S&P 500 nos EUA em 1987 (nesse último caso, entre 14 e 19 de outubro de 1987 a maior parte dos índices de mercado dos EUA tiveram uma queda de 30% ou mais). Se olharmos para o comportamento anterior às quedas, vemos que seria impossível prever estatisticamente esses eventos.

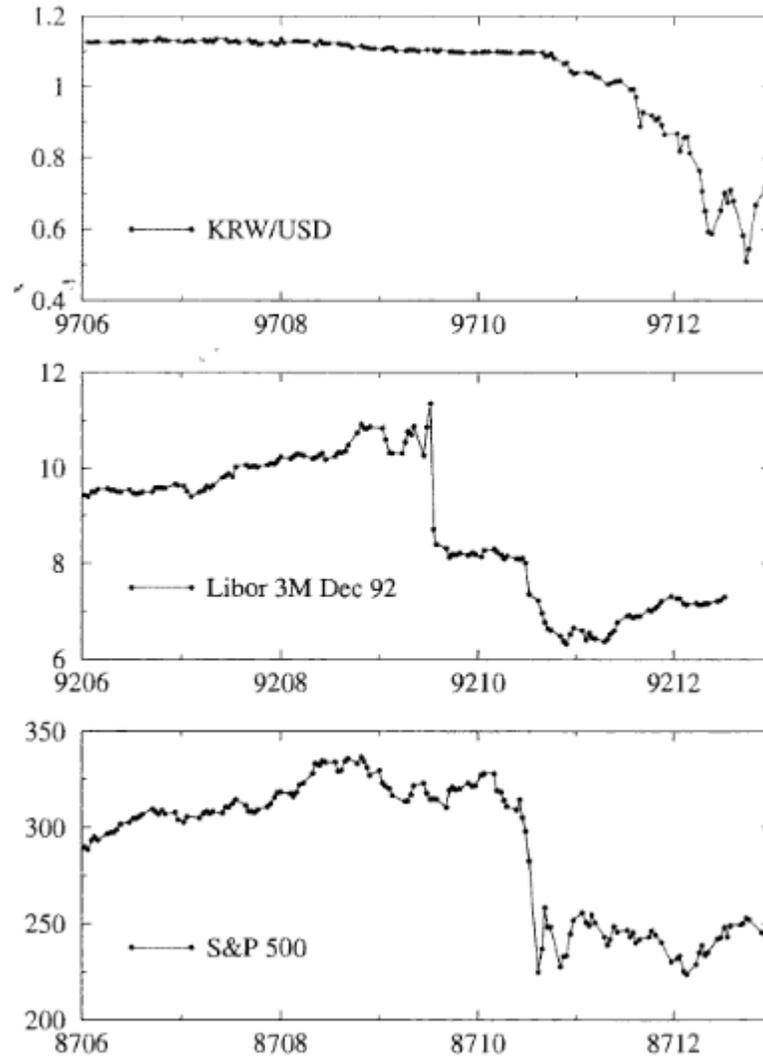


Figura 2: Três exemplos de quebras não previstas estatisticamente: (acima) valor do *won* coreano em relação ao dólar em 1997; (centro) a taxa de juros futuros de curto termo de 3 meses britânica em 1992; e (abaixo) a queda do índice S&P 500 (*Standart and Poor's*) em 1987 nos EUA. (ref. 6)

**Flecha do tempo (e entropia)** As equações da física são invariantes por *reversão temporal*. Isso é facilmente verificável na equação 1, por exemplo. Se fizermos uma operação de reversão temporal, isto é, trocarmos  $t \rightarrow -t$  e  $\vec{p} \rightarrow -\vec{p}$ , a equação permanece a mesma. *Não há direção preferencial do tempo a nível microscópico*. No entanto, se observarmos um exemplo macroscópico simples (ver ref. 4), como por exemplo uma bola de futebol pulando no chão, vemos que ela diminui a trajetória de seu movimento até finalmente parar. Em nen-

huma circunstância observamos a bola, sozinha, sair do repouso no chão e começar a pular. Intuitivamente, podemos responder rapidamente o que acontece. A *fricção*, tanto no solo quanto no ar, faz com que a bola perca energia. Se medirmos cuidadosamente, vemos que o local onde a bola encosta no chão e a própria bola aquecem (mesmo que em quantidades muito pequenas). Da mesma forma o ar em torno da bola. No entanto, a energia total se conserva. Portanto, a conservação de energia não impede a bola de iniciar o processo inverso. O que ocorre é que a energia da bola é transferida parcialmente para o solo e parcialmente para as partículas do ar. A energia está assim *mais distribuída*. Nesse caso, a nossa intuição, baseada na nossa observação experimental do cotidiano, nos diz que não podemos transferir energia de um estado mais distribuído a um estado menos distribuído simplesmente. Algo mais precisa ocorrer. Claramente temos que ter algum outro princípio fundamental da física comandando o processo. Sabemos que esse princípio é o *aumento da entropia* do sistema. E que os sistemas macroscópicos comportam-se fundamentalmente diferente dos sistemas microscópicos, sendo que os primeiros têm uma direção preferencial para o tempo enquanto que os últimos não têm.

A questão entrópica está por trás da conversão de energia em trabalho. Essa é uma questão fundamental para nós, hoje em dia, diante da necessidade de buscarmos formas alternativas de fontes de energia que nos permitam gerar trabalho sem alterar significativamente as condições climáticas do planeta. Na verdade, essa questão esteve por trás do desenvolvimento da humanidade desde seus primórdios. Nos extraímos a energia necessária queimando madeira, carvão, petróleo, mais ou menos nessa ordem. No entanto, sabemos que temos uma vasta quantidade de energia acumulada na atmosfera ou nos oceanos mas não a utilizamos (significativamente) para gerar energia. Os trabalhos de Kelvin, Clausius, Carnot e outros, sobre termodinâmica, nos diz que não é possível converter energia armazenada em trabalho com 100% e eficiência. Alguma energia precisa ser *gasta* no processo. Podemos entender isso qualitativamente do ponto de vista microscópico.

Consideremos o caso da transformação da energia armazenada na gasolina em movimento

do carro. A energia está armazenada nas ligações químicas de um grande número de moléculas complexas. O motor transforma essa energia *bastante distribuída em um grande número de graus de liberdade* para um sistema com *poucos graus de liberdade* que são os pneus girando e respectivas engrenagens. Portanto, é ineficiente transferir energia de um sistema com muitos graus de liberdade para outro com poucos graus de liberdade.

Consideremos agora um contra-exemplo. Queimar lenha em uma sala e aumentar a temperatura (a energia acumulada) da sala é relativamente fácil. A lenha possui relativamente poucos graus de liberdade, associados novamente às ligações químicas das moléculas que compõe a madeira (energia potencial). Embora muitos, eles são em menor número que as moléculas de ar quente (e as cinzas). A energia química (potencial) foi transferida para o movimento das partículas de ar.

Sintetizando, o que mudou foi nossa capacidade de realizarmos trabalho enquanto que a energia total permaneceu a mesma. O aumento de entropia está associado a perda da capacidade de realizar trabalho.

Vamos sintetizar a nossa discussão da passagem do microscópico para o macroscópico, elencando vários tipos de sistemas.

I) O sistema é composto por algum tipo de “partícula”, em grande número, com interações entre si bem conhecidas.

II) O comportamento coletivo dos sistemas de um grande número de partículas é determinado por algumas variáveis macroscópicas.

Exemplo: pressão, temperatura, entropia,...

III) A mudança de escala faz com que as propriedades dos sistemas macroscópicos torne-se difícil de ser prevista a partir das interações microscópicas. Em muitas situações, comportamentos variados surgem. *Sistemas complexos* apresentam um comportamento difícil de ser previsto e novas propriedades *emergem*. (para uma leitura sobre o assunto, recomenda-se o artigo de P.W. Anderson, *Science* **177**, 393 (1971)).

Alguns exemplos de sistemas coletivos e suas partículas:

| <b>Partículas</b>      | <b>Estado coletivo-Propriedade macroscópica</b>  | <b>Ordens de grandeza típicas</b>                                  |
|------------------------|--|--|
| moléculas              | sólidos, líquidos, gases -<br>pressão, densidade | sólidos- $10^{24}$ átomos/ $cm^3$                                  |
| spins                  | magnetização                                     |  |
| elétrons               | condutividade                                    | Cu: $10^{23}$ elétrons/ $cm^3$                                     |
| fótons                 | radiação eletromagnética                         |  |
| neurônios              | memória, cálculo                                 | ser humano: $10^{10}$ neurônios,<br>$10^4$ sinapses por neurônio   |
| agentes<br>financeiros | bolsa de ações                                   | ação líquida $\sim 10^5 - 10^6$<br>transações por ação líquida/mês |
| DNA                    | comportamento da célula,<br>vida                 | $3 \times 10^9$ pares de base, $\sim 2500$ gens                    |

Outras ordens de grandeza úteis:

- Energia típica das ligações químicas/átomo  $\rightarrow 1 \text{ eV} = 1,6 \times 10^{-19} \text{ J}$
- Energia típica de um spin em um campo magnético  $\sim \mu_B B \sim 10^{-23} J B(T)$
- Tempo de colisão médio em um gás  $\rightarrow 10^{-10} s$
- Tempo típico das ligações químicas  $\sim \hbar / 1 \text{ eV} = 6 \times 10^{-14} s$

Esse pequeno conjunto de valores nos mostra a enorme diferença entre o número de partículas que formam um sistema macroscópico e a diferença em (inúmeras) ordens de grandeza das suas propriedades quando comparadas com as grandezas microscópicas. Está claro mais uma vez a necessidade de uma descrição estatística, baseada na teoria de probabilidades de grandes números. Antes de avançarmos nessa direção, podemos nos perguntar se é possível extrairmos alguma informação em sistemas intermediários, mas acessíveis do ponto de vista computacional. A resposta é positiva. Técnicas de simulação numérica e a capacidade de armazenamento e de cálculo dos computadores de hoje nos permitem calcular

sistemas da ordem de 100 partículas que, embora longe de descrever um sistema macroscópico, pode nos ilustrar algumas de suas propriedades.

## 2.2 A origem do comportamento de grandes números

Vamos examinar um pouco mais a variação na descrição dos sistemas quando passamos do microscópico para o macroscópico. Para isso, vamos trabalhar com sistemas variando o número de partículas, partindo de situações de poucas partículas e aumentando-as gradativamente. Nossa intenção aqui é adquirirmos um pouco da intuição da física de sistemas mais complexos e observarmos algumas de suas propriedades essenciais. Para isso, vamos explorar aqui algumas das simulações numéricas disponibilizadas no programa STP (ref. 4) e também situações discutidas no livro do Reif da coleção Berkeley (ref. 7).

### 2.2.1 Equilíbrio e Flutuações

Consideremos um objeto macroscópico simples como um copo com água. Se tivéssemos dois copos, com a mesma quantidade de água, afirmaríamos que os dois objetos são idênticos como sistema físico e poderíamos utilizá-los para fazer dois experimentos, por exemplo, com a *mesma condição inicial*. No entanto, se pudéssemos olhar o movimento das moléculas de água (da ordem de  $10^{23}$  moléculas), dificilmente elas estariam movendo-se da mesma maneira nos dois copos (na verdade, impossível, para todos os efeitos). Por quê nossa intuição (ou nossa experiência) nos diz que, para todos os efeitos (do nosso suposto experimento) eles são iguais?

Para analisar mais quantitativamente essa situação, vamos considerar o caso mais simples que é o de um gás ideal. Por um gás ideal, consideramos uma situação onde as moléculas do gás são idênticas e bastante diluídas de tal maneira que a interação entre as partículas é muito pequena e pode ser desprezada. A única alteração da velocidade das partículas ocorre por colisão com as paredes do recipiente que o contém. Vamos imaginar uma caixa com  $N$  partículas, com a caixa isolada. Fazendo uma separação imaginária da caixa, pela metade, vamos chamar de  $n$  o número de partículas no lado esquerdo e  $n'$  o número de partículas no lado direito, tal que  $N = n + n'$  (ver fig. 3). A questão que temos que resolver é *qual a distribuição das partículas na caixa?* Intuitivamente, temos a tendência (correta) de dizer

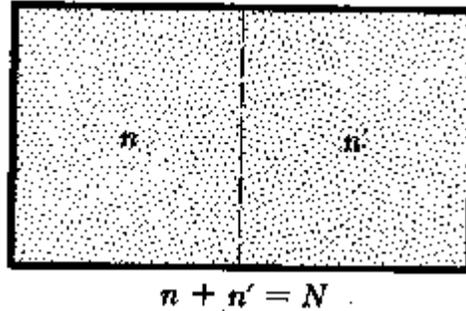


Figura 3: Caixa contendo  $N$  partículas, separada imaginariamente pela metade, com  $n$  partículas no lado esquerdo e  $n'$  partículas no lado direito, com  $n + n' = N$ . (extraído de 7)

que, se o número  $N$  for grande, devemos encontrar  $n \approx n'$ . Por quê não temos uma *igualdade*? Qual a probabilidade de encontrarmos uma configuração do tipo  $n = N$  e  $n' = 0$ ? Qual a suposição que fizemos para estimar  $n \approx n'$ ?

Antes de lidarmos com grandes números, que não conseguiremos “contar”, vamos imaginar uma caixa com um número muito pequeno de partículas, por exemplo, *duas partículas*. Quais as distribuições possíveis na caixa? A figura 4 exemplifica as configurações possíveis. Basicamente, para a primeira partícula temos 2 possíveis distribuições (esquerda e direita). O mesmo ocorre para a segunda partícula. Logo, temos  $2 \times 2 = 4$  configurações possíveis. Se tivermos uma terceira partícula, temos  $2 \times 2 \times 2 = 8$  configurações. Para quatro partículas,  $2 \times 2 \times 2 \times 2 = 16$ . E, para  $N$  partículas,  $2 \times 2 \times \dots = 2^N$  configurações. Não temos nenhuma razão para diferenciarmos as partículas (e não o faremos). Então, podemos agrupar as configurações que possuem distribuições semelhantes. O resultado encontra-se na Tabela 1, onde  $C(n)$  representa o número de configurações com  $n$  partículas na metade esquerda da caixa. Podemos agora retornar a nossa questão inicial. Qual a situação mais provável de encontrarmos as partículas na caixa? Por quê? Qual a possibilidade de encontrarmos todas as partículas em apenas uma metade da caixa?

Para respondermos a essas perguntas, algumas suposições terão que ser feitas (ou já foram feitas): (1) Não temos porque diferenciar uma configuração da outra, portanto todas as configurações são igualmente prováveis. (2) As partículas são indistinguíveis, portanto

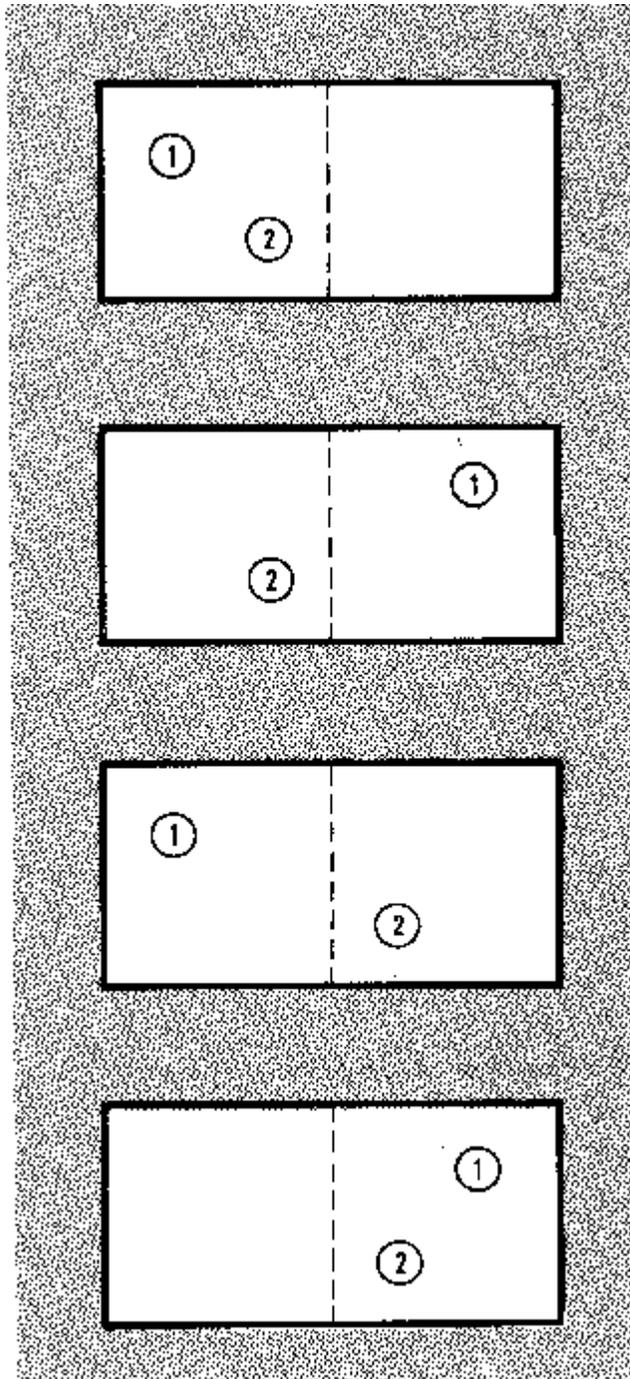


Figura 4: Configurações possíveis da distribuição de duas partículas em uma caixa com uma divisão imaginária na metade. (extraído da ref. 7)

configurações semelhantes representam o mesmo resultado (da observação). Dessa forma, a probabilidade de ocorrer qualquer configuração é,

$$P_N = \frac{1}{2^N} \quad (3)$$

Logo, se quisermos encontrar uma situação onde temos todas as partículas na metade da esquerda, temos uma única configuração possível. Logo, para 2 partículas, teríamos uma probabilidade de 1/4 de encontrarmos essa situação enquanto que para 4 partículas teríamos uma probabilidade igual a  $1/16 = 1/2^4$ . Ou seja, em geral,

$$P_0 = \frac{1}{2^N} \quad (4)$$

Seguindo o mesmo raciocínio e analisando a Tabela 1, a configuração mais provável seria com uma partícula em cada metade (para duas partículas) ou com duas partículas em cada metade (para quatro partículas) e as probabilidades seriam 2/4 e 6/16, respectivamente, ou,

$$P_n = \frac{C(n)}{2^N} \quad (5)$$

Para uma situação real, com as partículas em movimento, vemos que a probabilidade de encontrarmos todas as partículas em um lado apenas diminui com o aumento das partículas mas ainda é significativa. No entanto, se aumentarmos o número de partículas, essa probabilidade diminui rapidamente. Para 80 partículas, teríamos uma única possibilidade em  $2^{80} \approx 10^{24}$ . Para termos uma ideia desse número, o universo tem aproximadamente 13,7 bilhões de anos, ou seja,  $\approx 4,3 \times 10^{17}$  segundos. Ou seja, teríamos que ter mais de um milhão de imagens por segundo da dinâmica das partículas na caixa observando-a durante todo o tempo de vida do universo para termos uma chance significativa de observarmos essa situação.

---

*Exercício:* Devemos também nos lembrarmos que a velocidade média das partículas é dada por  $\langle \frac{1}{2}mv^2 \rangle = \frac{3}{2}k_B T$  e para que essa estimativa faça sentido as partículas tem que

se mover com uma velocidade tal que suas configurações modifiquem-se na escala de tempo de  $10^{-6}s$ . Verifique para um gás de argônio (peso atômico 40) a temperatura ambiente. Ou seja, qual a distância percorrida em  $10^{-6}s$  a temperatura ambiente?

---

Essa situação torna-se ainda mais extrema se considerarmos um gás ideal em uma caixa macroscópica. Consideremos uma caixa de  $1\text{ cm}^3$ . Para o argônio, a temperatura e pressão ambiente, temos aproximadamente  $1,75 \times 10^{19}$  moléculas/ $\text{cm}^3$ . Logo, teríamos uma única configuração com todas as moléculas na metade da esquerda em um total de

$$2^{1,75 \times 10^{19}} \approx 10^{5 \times 10^{18}}$$

configurações possíveis. Um número absurdamente alto (e uma probabilidade absurdamente pequena).

Podemos generalizar nossa discussão dizendo que situações onde  $n \ll N/2$  têm poucas possibilidades de ocorrência enquanto que configurações do tipo  $n \approx N/2$  são mais prováveis.

| <b>1</b> | <b>2</b> | <b>3</b> | <b>4</b> | <b><math>n</math></b> | <b><math>n'</math></b> | <b><math>C(n)</math></b> |
|----------|----------|----------|----------|-----------------------|------------------------|--------------------------|
| E        | E        | E        | E        | 4                     | 0                      | 1                        |
| E        | E        | E        | D        | 3                     | 1                      | 4                        |
| E        | E        | D        | E        | 3                     | 1                      |                          |
| E        | D        | E        | E        | 3                     | 1                      |                          |
| D        | E        | E        | E        | 3                     | 1                      |                          |
| E        | E        | D        | D        | 2                     | 2                      | 6                        |
| E        | D        | E        | D        | 2                     | 2                      |                          |
| E        | D        | D        | E        | 2                     | 2                      |                          |
| D        | E        | E        | D        | 2                     | 2                      |                          |
| D        | E        | D        | E        | 2                     | 2                      |                          |
| D        | D        | E        | E        | 2                     | 2                      |                          |
| E        | D        | D        | D        | 1                     | 3                      | 4                        |
| D        | E        | D        | D        | 1                     | 3                      |                          |
| D        | D        | E        | D        | 1                     | 3                      |                          |
| D        | D        | D        | E        | 1                     | 3                      |                          |
| D        | D        | D        | D        | 0                     | 4                      | 1                        |

Tabela 1: Configurações das 16 possíveis formas de arranjar 4 partículas em duas metades da caixa.

### 2.2.2 Simulações

A discussão que fizemos agora foi baseada na nossa capacidade de contar os estados/configurações possíveis e extrapolações baseadas na nossa experiência. Para avançarmos, vamos utilizar a *simulação* dos sistemas físicos macroscópicos. Para isso, utilizaremos os programas disponíveis no projeto *Statistical and Thermal Physics* (ref. 4). Não iremos simular situações reais, com  $\sim 10^{23}$  partículas, o que seria numericamente proibitivo. No entanto, podemos simular algumas centenas de partículas e observarmos sua dinâmica. Não está no escopo desse curso entrarmos no detalhe da simulação. No entanto, para melhor compreensão do que iremos fazer, é importante discutirmos os aspectos principais. Em primeiro lugar, precisamos estabelecer as leis dinâmicas das partícula e a força de interação entre elas. Vamos nos limitar a um sistema bidimensional, para melhor visualização dos resultados e também para economia de tempo de cálculo. Para simplificarmos, vamos optar por partículas que obedecem as leis de Newton. Portanto, efeitos quânticos não são esperados. Para a interação entre as partículas, escolhemos o potencial de interação de Lennard-Jones. Esse potencial escreve-se na forma,

$$u_{LJ}(r) = 4\epsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (6)$$

e sua representação gráfica está na figura 5.  $r$  é a distância entre as partículas,  $\sigma$  é uma distância característica do potencial e  $\epsilon$  a sua energia característica. Esse potencial pode representar a atração entre dipolos (por exemplo, átomos neutros, como os átomos de um gás nobre) interagindo por interação dipolo-dipolo criado pelas flutuações da dinâmica eletrônica em cada átomo, mais um potencial de repulsão que impede a ocupação de dois átomos na mesma região do espaço (cuja origem pode estar na repulsão coulombiana entre núcleos, na interação de troca, etc). A força atuando entre duas partículas é

$$f_{LJ}(r) = -\frac{du}{dr} \quad (7)$$

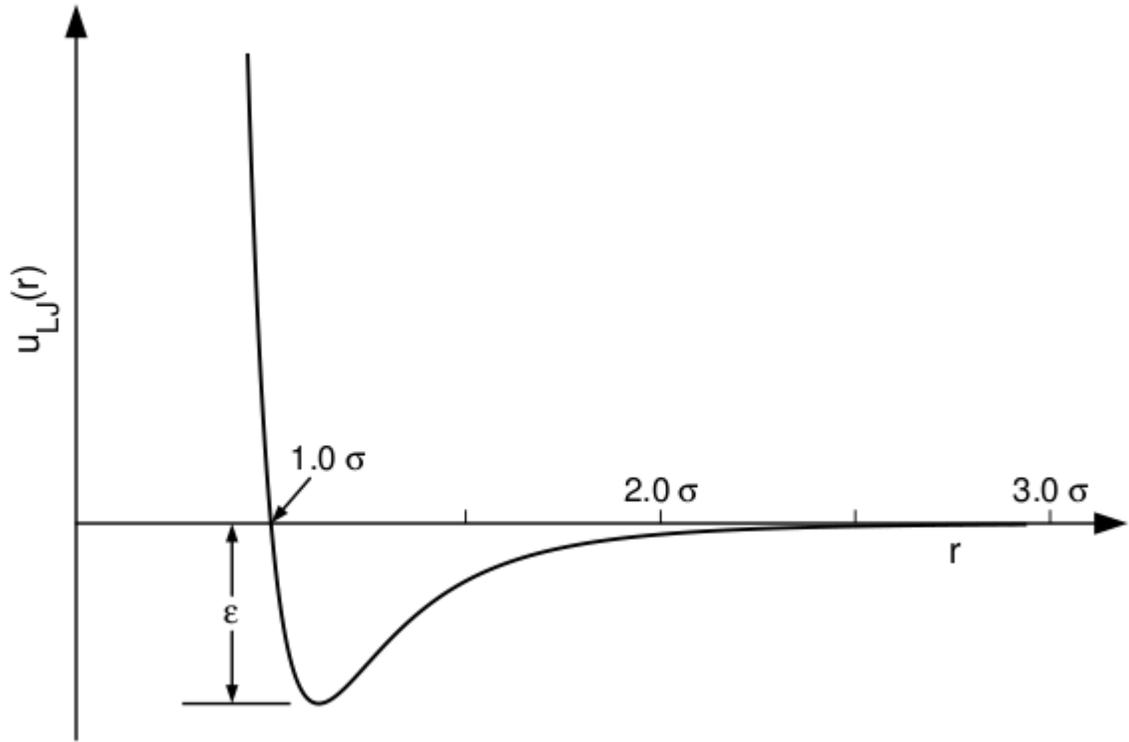


Figura 5: Potencial de Lennard-Jones,  $u_{LJ}(r)$ , onde  $r$  é a distância entre as partículas.

A simulação que utilizaremos representará a dinâmica de um número  $N$  de partículas interagindo pelo potencial de Lennard-Jones e confinadas em uma caixa bidimensional. Normalmente, consideraríamos que as paredes da caixa são impenetráveis e a colisão da partícula com a parede seria do tipo esfera dura. Para uma situação real, o número de partículas que estariam na superfície da caixa seria da ordem de  $N^{2/3} \sim 10^{16}$ , ou seja, uma partícula para cada  $10^7 - 10^8$  partículas. Esse número é muito pequeno e seu efeito não é importante. A situação muda completamente nas simulações que utilizaremos, onde o número de partículas é bem menor. Para  $N = 100$ , e em duas dimensões, teríamos  $N_{sup} \sim \sqrt{N} \sim 10$ , ou seja, 10% das partículas sofreriam efeitos de superfície. Esse número é significativo. Podemos minimizar esse efeito utilizando condições de contorno periódicas. Basicamente, “colamos” a interface da direita com a interface da esquerda, ou seja, a partícula que colide com a parede da direita “entra” pela parede da esquerda com a mesma velocidade. Essa condição em uma dimensão transforma uma reta em um círculo. Para duas direções, temos um toróide de

revolução (ver fig. 6).

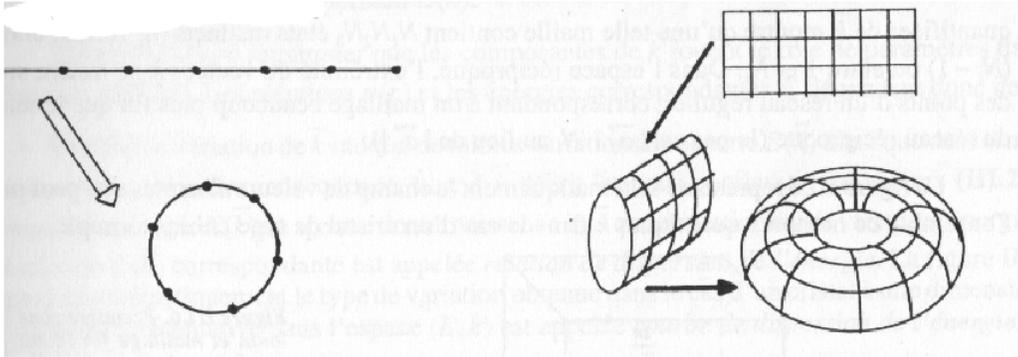


Figura 6: Formação das condições de contorno periódicas em uma e duas dimensões. (extraído de Jean-Claude Tolédano, **Physique des électrons dans les solides**, Ecole Polytechnique, França)

Finalmente, as simulações que apresentaremos foram construídas utilizando a técnicas de *dinâmica molecular*. Basicamente, resolve-se a equação diferencial da dinâmica newtoniana de cada partícula em segunda ordem discretizando o tempo e o espaço. A equação de cada partícula é acoplada com todas as outras uma vez que sua aceleração depende da posição de todas as outras partículas, devido a interação do potencial de Lennard-Jones. Conhecendo a posição das partículas em um tempo  $t$ , pode-se calcular (integrar) o sistema de equações diferenciais (diferenças finitas, na verdade) e obter as novas posições no tempo  $t + \Delta t$ , e assim por diante. Para detalhes do método, ver o capítulo 8 da ref. 8.

Feita essa introdução rápida, vamos considerar um sistema bidimensional com  $N$  partículas inicialmente na metade esquerda da caixa e com a caixa com uma separação física. No instante  $t = 0$  retiramos a separação entre as duas metades e deixamos o sistema evoluir. (programa *ApproachToEquilibriumTwoPartitions* da ref. 4). A figura 7 mostra o resultado obtido para  $N = 4, 8, 16, 32, 64, 128$ . Que conclusões podemos extrair observando essa sequência de figuras. Em primeiro lugar, observamos que para  $N$  pequeno temos fortes flutuações no número de partículas em cada metade. Observe que para  $N = 4$ , em  $t = 5, 4$  temos uma configuração com todas as partículas na metade da esquerda. O valor mais provável, como vimos anteriormente, é  $n = 2$ , no entanto essa configuração aparece, aparentemente,

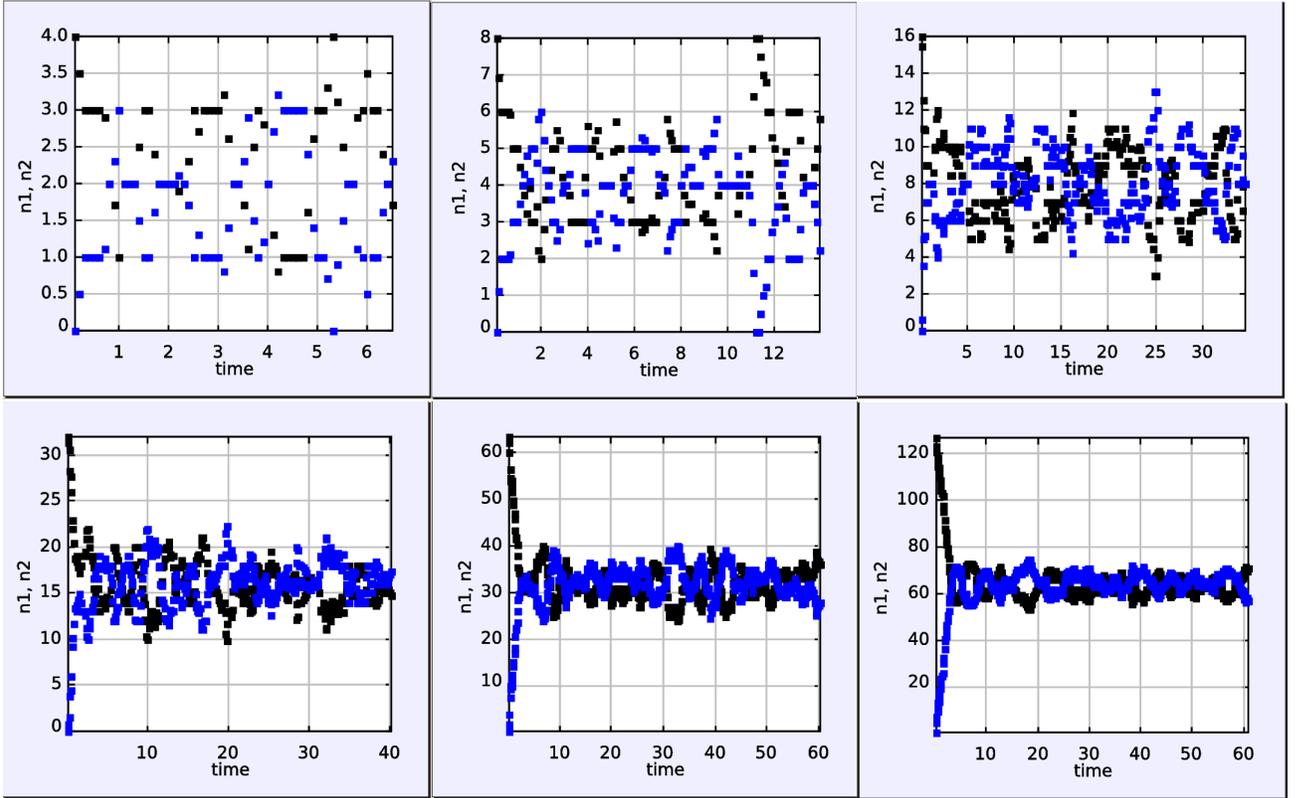


Figura 7: Evolução temporal da simulação para duas partições iniciando em  $t = 0$  com  $n = N$ , onde  $n$  é o número de partículas na divisão da esquerda para  $N = 4, 8, 16, 32, 64, 128$ , seguindo da esquerda para a direita, acima e abaixo. A cor preta corresponde às partículas na metade da esquerda e a cor azul às partículas na metade da direita. Simulações obtidas com o programa *ApproachToEquilibriumTwoPartitions* da ref. 4.

de maneira aleatória. Se aumentamos o número de partículas para  $N = 8$ , as configurações situam-se mais próximas do valor médio, ma com várias flutuações presentes. Inclusive, se esperarmos o suficiente, ( $t = 11, 2$ ), encontramos uma configuração com todas as partículas em uma única metade. A medida que aumentamos  $N$  não encontramos mais essa configuração e a tendência é o sistema convergir para valores próximos de  $N/2$  e fica com valores dessa ordem, a menos de flutuações, as quais diminuem de importância, relativamente, a medida que  $N$  aumenta.

Podemos quantificar a importância das flutuações calculando a variância do sistema, isto é,  $\sigma^2 = \langle (n - \langle n \rangle)^2 \rangle$ .  $\sigma$  mede as flutuações de  $n$  em torno de  $\langle n \rangle$  enquanto que  $\sigma / \langle n \rangle$  mede a flutuação relativa de  $n$ . O programa *ApproachToEquilibrium* (ref. 4)

fornece essa informação. O gráfico mostra a evolução de  $\sigma / \langle n \rangle$  em função de  $N$ . Esses valores foram calculados quando  $\langle n \rangle$  atingiu valores próximos do valor esperado  $N/2$ . Diferentes tempos de observação poderão dar resultados diferentes mas não alterarão as conclusões. Observamos que a variância relativa diminui a medida que  $N$  aumenta. A tendência que observamos, portanto, é que, após passar tempo suficiente, o sistema aproxime-se de configurações próximas a  $N/2$ . Por exemplo, se tivéssemos iniciado a simulação (para  $N$  grande) com  $n \approx N/2$ , essa situação permaneceria independente do tempo, a menos das flutuações. As flutuações para  $N$  pequeno podem ser muito importantes, no entanto, elas tendem a serem menos importantes a medida que  $N$  aumenta, tornando-se eventualmente pouco significativas.

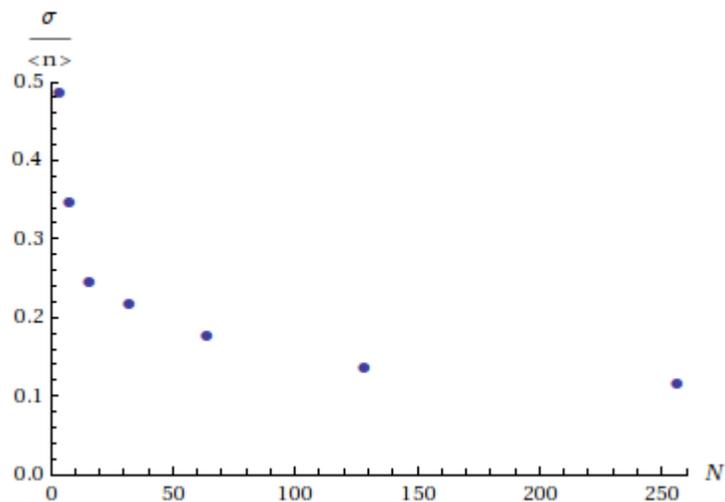


Figura 8: Evolução de  $\sigma / \langle n \rangle$  em função de  $N$ , calculado quando  $n$  atinge o valor mais esperado. Extraído utilizando o programa *ApproachToEquilibrium* (ref. 4).

O que podemos dizer sobre a configuração  $n = N$  (ou  $n = 0$ ) comparada com as configurações  $n = N/2$ ? Essencialmente, no primeiro caso, se observarmos uma determinada partícula, sabemos exatamente em qual metade ela se encontra. Já no segundo caso, temos a maior incerteza ( $P = 1/2$ ) sobre a sua posição. Podemos resumir as nossas observações da seguinte forma:

*um sistema em um macroestado fora do equilíbrio evolui com o tempo em média para a situação do macroestado com maior componente aleatório, quando estará em equilíbrio*

### 2.2.3 Irreversibilidade, entropia e a flecha do tempo

Os resultados discutidos até o presente mostram que, uma vez que o sistema atinge o equilíbrio (*configuração mais provável + flutuações*), ele tende a permanecer nessa situação. Logo, temos uma direção da evolução temporal do sistema muito bem definida. Dificilmente o sistema retorna a posição fora do equilíbrio e, para  $N$  grande, podemos dizer que isso não ocorre. Como discutimos antes, esse resultado aparenta ser contraditório com as equações dinâmicas microscópicas dos sistemas físicos uma vez que essas são invariantes por reversão temporal. A origem desse comportamento está na grande sensibilidade do sistema em relação às condições iniciais da dinâmica. Sabemos que em sistemas caóticos, mesmo que as equações dinâmicas sejam reversíveis, na prática, a reversibilidade não se verifica. A única forma de isso ocorrer seria providenciar precisão infinita nos parâmetros que governam o sistema. Do ponto de vista das simulações numéricas, isso é impossível pelas limitações da precisão do computador. No entanto, poderíamos nos perguntar porque isso não ocorre na natureza. *A priori*, a natureza “calcula” as equações dinâmicas com precisão infinita. Na prática, o que ocorre é que nunca podemos isolar um sistema completamente, de forma que a interação com o meio, mesmo marginal, perturba o sistema. O que se observa é que se esperarmos tempo suficiente, o sistema não retorna a sua situação inicial mesmo que façamos  $t \rightarrow -t$ . O programa *SensitivityToInitialConditions* da ref. 4 permite analisar essa situação para um caso simples.

---

*Exercício:* Utilize o programa *SensitivityToInitialConditions*.

- a) Rode o programa nas condições iniciais. Descreva o movimento das partículas.
- b) Rode o programa utilizando a tecla *Perturb* e descreva novamente o movimento das partículas.
- c) Rode o programa com *Perturb* e reverta o movimento após um tempo  $t \leq 5.0$ . O sistema retorna a condição inicial? O movimento é reversível? (É mais fácil acompanhar a dinâmica do movimento rodando o programa utilizando a tecla *Step*)

d) Rode o programa da mesma forma que em c) mas esperando um tempo maior para reverter a direção do tempo. Faça vários testes. Discuta o resultado.

e) Altere a força da perturbação (*perturbation strength*) e repita o exercício. O que você conclui do resultado?

---

A simulação *SensitivityToInitialConditions* nos mostra a sensibilidade de um sistema simples às condições iniciais. Para tempos curtos, a perda de precisão numérica não é significativa e o sistema retorna a posição inicial após a reversão temporal,  $t \rightarrow -t$ . Se esperarmos um tempo longo, a perda de precisão faz com que o sistema não consiga retornar à situação inicial, ficando irreversível na prática.

Vamos examinar essa situação retornando ao programa *ApproachToEquilibriumTwoPartitions*. Para isso, rodamos a simulação com  $N = 270$  partículas e, após passar um certo intervalo de tempo, operamos  $t \rightarrow -t$  e aguardamos um tempo similar, isto é, que o tempo volte ao instante inicial. A figura 9 mostra o resultado para  $t = 8, 12$  e  $20$ . Observamos que para  $t = 8$  o sistema retorna a configuração inicial, com todas as partículas na metade esquerda. No entanto, para  $t = 12$  a reversão é apenas parcial e para  $t = 20$  há total perda de “memória” e o sistema, uma vez atingindo uma situação de equilíbrio, permanece, mesmo após a reversão temporal. Esse exemplo mostra que pequenas perdas de precisão, em sistemas caóticos, impedem a reversão temporal. Essa sensibilidade às condições iniciais é um dos fundamentos da flecha do tempo.

Como já foi discutido, o sistema parte de um estado com maior nível de organização, com todas as partículas em uma única metade, e evolui para uma situação com maior nível de desordem, com as partículas aleatoriamente distribuídas nas duas metades, com aproximadamente metade das partículas em cada metade. Se observarmos uma partícula específica, no estado inicial sabemos em qual metade encontra-se a partícula. Na situação de equilíbrio, não temos como fazer essa afirmação, e estamos numa situação onde há a maior perda de informação. Caso a situação inicial fosse a situação de equilíbrio, o sistema permaneceria

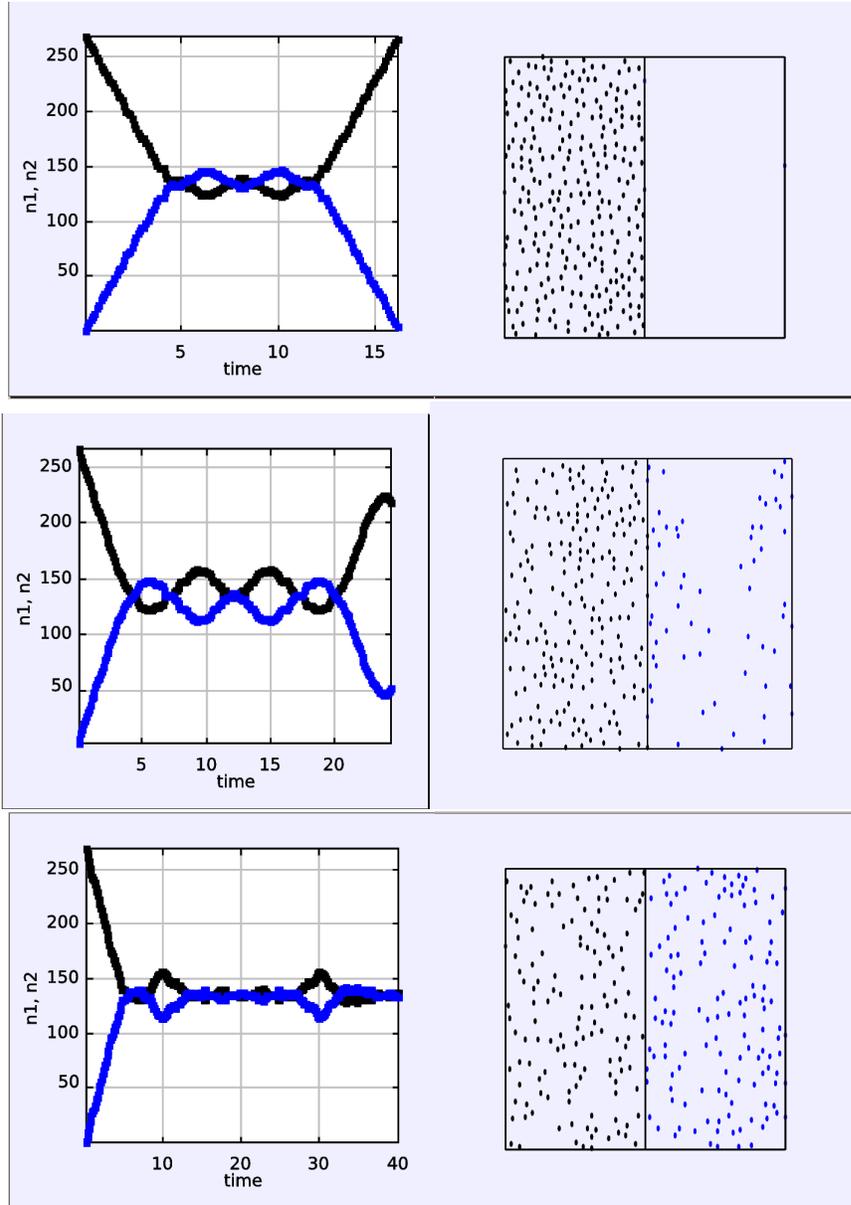


Figura 9: Evolução da distribuição das partículas na caixa (esquerda) e instantâneos da evolução da dinâmica (direita) para 270 partículas, partindo de uma posição inicial com todas as partículas na metade da esquerda e após uma reversão temporal em  $t = 8, 12$  e  $20$ , de cima para baixo. Cor preta (azul) refere-se às partículas na metade esquerda (direita).

nessa situação. Da termodinâmica, introduzimos a grandeza *entropia* para medir o grau de desordem do sistema, o qual está associado a perda de informação. Podemos resumir o resultado que encontramos com o enunciado,

*a entropia de um sistema isolado aumenta ou permanece a mesma quando uma restrição interna é removida*

#### 2.2.4 Perda de precisão e necessidade de um cálculo estatístico

As simulações que fizemos até agora utiliza um número pequeno de partículas, no máximo de poucas centenas. Embora, como vimos, permita observar as tendências gerais do efeito dos estados microscópicos na formação do comportamento macroscópico, o número de partículas em uma situação real macroscópica é inviável. Vimos também que a sensibilidade às condições iniciais nos sistemas caóticos nos leva a perda da informação a medida que o sistema evolui. Essa sensibilidade está associada a impossibilidade de termos uma precisão numérica infinita no cálculo das simulações. Na vida real, isso reflete as perturbações, sempre existentes, mesmo muito pequenas, do meio sobre o sistema físico estudado, faz com que o sistema perca informação e evolui para uma situação de desordem. Vamos olhar em maior detalhe essa sensibilidade do movimento das partículas em relação às perturbações do meio físico. Para isso, vamos seguir a discussão apresentada na ref. 3 (ver também a ref. 5).

Consideremos um gás com partículas (moléculas com simetria esférica, para simplificar, ou átomos) distribuídas aleatoriamente como representado na figura 10. Na média, as partículas percorrem um *livre caminho médio*  $\bar{l}$  entre duas colisões. A seção de choque das colisões é  $\sigma = \pi(2r_0)^2$ , onde  $r_0$  é o raio das partículas. De onde temos,

$$\bar{l}\sigma \approx \frac{V}{N} \implies \bar{l} \approx \frac{V}{N\sigma} \quad (8)$$

Para termos uma aplicação numérica, consideremos um balão de oxigênio, com volume  $V = 22,4l$ , a temperatura  $T = 0C$ . O balão tem  $6,02 \times 10^{23}$  moléculas. A distância média entre as moléculas é,

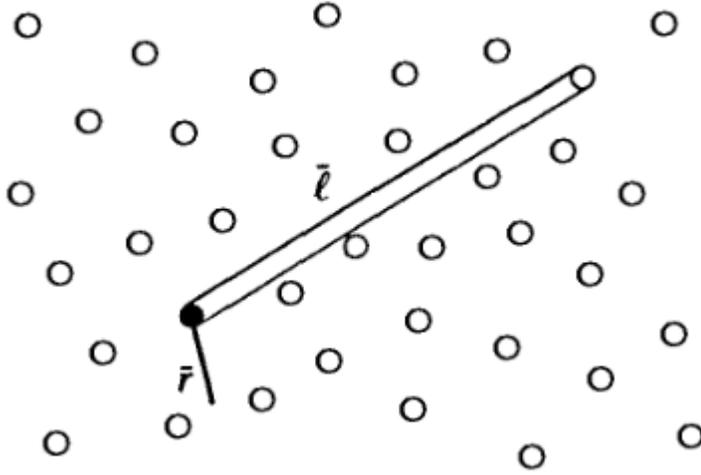


Figura 10: Representação esquemática das moléculas de um gás distribuídas aleatoriamente, com caminho médio livre  $\bar{l}$  muito maior que a distância média entre as moléculas  $\bar{r}$ . (ref. 3)

$$\bar{r} = \left(\frac{V}{N}\right)^{1/3} \simeq 3,3 \times 10^{-9} m = 3,3 nm \approx 70 a_0 \quad (9)$$

onde  $a_0$  é o raio de Bohr. Escolhendo  $r_0 \simeq 0,15 nm$ , temos,  $\bar{l} \simeq 130 nm$ . Vemos que o livre caminho médio é muito maior que a distância média entre as moléculas. A velocidade média é  $\bar{v} \simeq 650 m/s$ . O tempo entre colisões é,

$$\bar{t} = \frac{\bar{l}}{\bar{v}} \simeq 2 \times 10^{-10} s \quad (10)$$

ou seja, aproximadamente  $n \simeq 5 \times 10^9$  colisões por segundo.

Consideremos agora uma colisão em particular, como mostrado na figura 11. As duas moléculas estão inicialmente a uma distância média igual ao livre caminho médio,  $\bar{l}$ . A colisão é entre esferas rígidas, ou seja, especular em relação ao ponto de contato entre as esferas. Da lei entre senos, temos,

$$\frac{\sin \theta_1}{\bar{l}} = \frac{\sin \theta_0}{2r_0} \implies \sin \theta_1 = \sin \theta_0 \frac{\bar{l}}{2r_0} \simeq \frac{\bar{l}\theta_0}{2r_0} \quad (11)$$

Vamos assumir agora que conhecemos o ângulo  $\theta_0$  com uma incerteza  $\delta\theta_0$ . Essa incerteza

vai se refletir em uma incerteza no ângulo espalhado  $\theta_1$  dada por,

$$\delta\theta_1 \simeq \frac{\bar{l}}{2r_0} \frac{1}{\cos\theta_1} \delta\theta_0 \gtrsim \frac{\bar{l}}{2r_0} \delta\theta_0 \quad (12)$$

Após um número  $n$  de colisões, a incerteza no ângulo espalhado será

$$\theta_n \gtrsim \left(\frac{\bar{l}}{2r_0}\right)^n \delta\theta_0 \quad (13)$$

Vamos retornar ao nosso exemplo. Temos então,

$$\delta\theta_n \gtrsim (430)^n \delta\theta_0 \quad (14)$$

e em um segundo teríamos,

$$\delta\theta_n \gtrsim (430)^{5 \times 10^9} \delta\theta_0 \quad (15)$$

ou seja, uma fração de segundo é suficiente para perdermos completamente o conhecimento da trajetória da molécula, mesmo que a incerteza seja ínfima. Esse resultado mostra que a tentativa de resolver numericamente um problema com um número macroscópico de partículas é, na prática, impossível. A tarefa que Maxwell se propôs era inviável e a saída era a de buscar uma solução baseado na estatística, como ele fez. Por exemplo, se a incerteza em  $\theta_0$  for da ordem de  $10^{-1000}$  rad, bastam algumas centenas de colisões para que  $\delta\theta_n$  dê uma volta completa no plano de colisão:

$$\delta\theta_n \approx (430)^n \times 10^{-1000} \approx 2\pi \implies n \approx \frac{\ln(2\pi) + 1000\ln 10}{\ln 430} \approx 380$$

ou seja,  $\delta t \sim 4 \times 10^{-8} s$ .

Como podemos interpretar esse resultado do ponto de vista de um sistema real? Para examinarmos essa situação, vamos considerar a presença de um observador (pesquisador realizando uma experiência?). A figura 12 mostra a posição do observador,  $O$ , em relação a

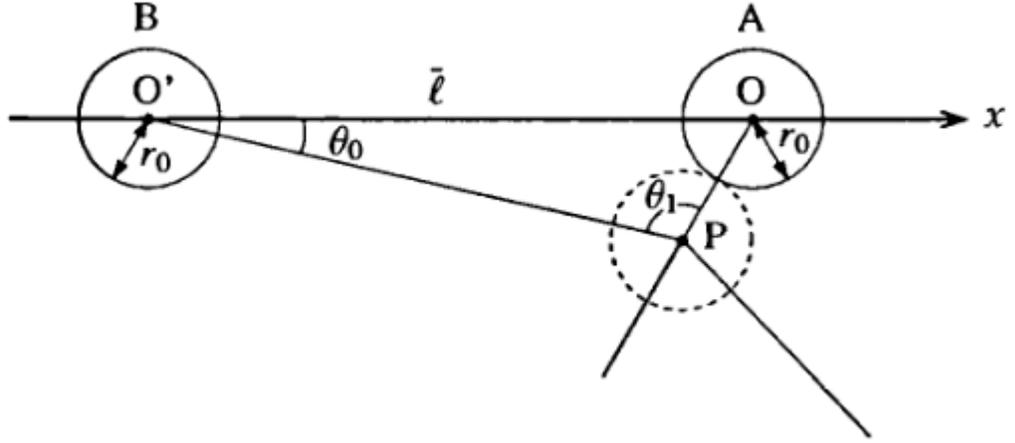


Figura 11: Esquema de uma colisão elástica entre duas moléculas com simetria esférica e consideradas como esferas rígidas. (ref. 3)

duas moléculas do gás,  $A$  e  $B$ , onde  $D' \sim D \gg \bar{l}$ . Vamos assumir um observador de  $60 \text{ Kg}$ . O que queremos calcular é a influência do observador sobre as moléculas. Obviamente, devemos esperar um efeito muito pequeno. A questão é se ele é desprezível em um sistema de muitas partículas, evoluindo temporalmente. A força exercida no observador  $A$  é,

$$F_A = \frac{GMm}{D^2} \quad (16)$$

onde  $M$  é a massa do observador,  $m$  a massa da molécula e  $G$  a constante gravitacional. A distância do observador a molécula  $B$  é dada por,

$$D' = D \cos \alpha + \bar{l} \cos \beta \simeq D + \bar{l} \cos \beta \quad (17)$$

onde  $\bar{l}$  é muito pequeno em relação a  $D$ . A força gravitacional sobre  $B$  é, em primeira ordem,

$$F_B = \frac{GMm}{D'^2} \simeq \frac{GMm}{D^2} \left( 1 - \frac{2\bar{l} \cos \beta}{D} \right) \quad (18)$$

e a diferença entre as duas forças é,

$$\Delta F \simeq \frac{2GMm\bar{l} \cos \beta}{D^3} \quad (19)$$

Essa diferença de força é muito pequena mas produz uma diferença de aceleração entre as duas moléculas da ordem de

$$\delta a \sim \frac{GM\bar{l}}{D^3} \quad (20)$$

o que induz uma diferença no ponto de impacto da molécula  $B$  sobre a molécula  $A$  da ordem de,

$$\delta l \sim \bar{t}^2 \delta a \simeq \left(\frac{\bar{l}}{\bar{v}}\right)^2 \frac{GM\bar{l}}{D^3} \quad (21)$$

Essa diferença de trajetória pode ser expressa em termos de ângulo,

$$\delta\theta_0 \simeq \frac{\delta l}{\bar{l}} \simeq \left(\frac{\bar{l}}{\bar{v}}\right)^2 \frac{GM\bar{l}}{D^3} \quad (22)$$

Para o caso que consideramos, temos  $M = 60 \text{ Kg}$ , e assumindo  $D = 1 \text{ m}$ , temos,

$$\delta\theta_0 \simeq 10^{-28} \text{ rad} \quad (23)$$

Recuperando o resultado da eq. 14, vemos que um número de colisões da ordem de 10-12 é suficiente para mudar completamente a trajetória,

$$\delta\theta_n \gtrsim (430)^{11} \times 10^{-28} \text{ rad} = 9 \text{ rad} \quad (24)$$

ou seja, rapidamente a presença do observador altera completamente o movimento das partículas. A nível microscópico, um sistema jamais estará completamente isolado. O único sistema realmente isolado - até onde podemos afirmar - é o Universo inteiro (emborma mesmo assim há controvérsias: ver Tamara M. Davis, “Is the Universe Leaking Energy”, **Scientific American**, p. 21, Julho 2010). Como podemos então “desprezar” a presença do observador

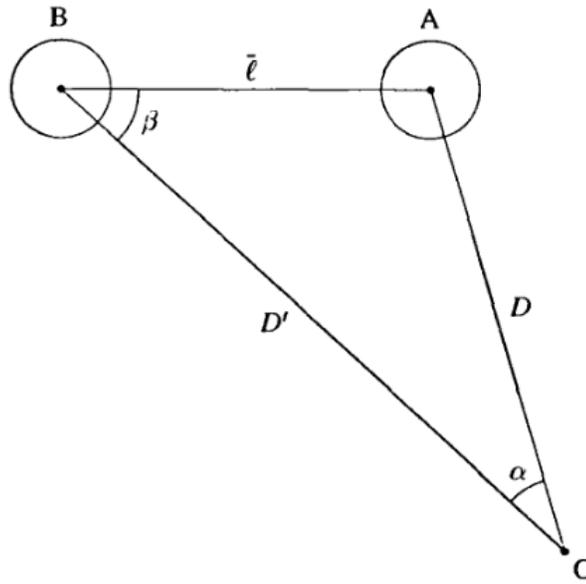


Figura 12: Esquema da posição do observador  $O$  em relação a duas moléculas de um gás,  $A$  e  $B$ .  $D \sim D' \gg \bar{l}$ .

em um experimento macroscópico? Justamente por aquilo que já vimos discutindo e que vamos desenvolver a seguir: *o comportamento macroscópico - em equilíbrio - pode ser descrito a partir de uma descrição estatística dos estados microscópicos*. Esse resultado justifica a hipótese das velocidades sem correlação feita por Boltzmann ( $\sim 1870$ ), ou seja, após cada colisão, a partícula perde a memória da sua história e as colisões podem ser tratadas como independentes. Essa hipótese foi muito criticada uma vez que introduz um processo irreversível, o que é incompatível com a reversão temporal presente nas leis de Newton. No entanto, após algumas colisões, ela se verifica na prática. Encontramos aqui, na natureza, devido a presença inevitável da interação com o meio e o sistema em estudo, o resultado que nos leva a um processo irreversível para sistemas caóticos, similar ao que havíamos discutido devido a perda de precisão numérica nas simulações.

*Nota:* o efeito que calculamos tem importância na vida real. Essa (diferença de) força, quando considerado o efeito da lua sobre as moléculas de água, é responsável pelo *efeito de marés*.

### 2.2.5 Entropia: rápido histórico

Discutimos aqui várias situações onde o conceito de entropia (do grego  $\epsilon\nu\tau\rho\omicron\pi\eta$   $\longrightarrow$  “causa de evolução”) apareceu como uma necessidade para entendermos o comportamento dos sistemas físicos. Esse conceito tem, ao longo da história, várias definições, apoiadas a diferentes teorias. Vamos revisá-las rapidamente, o que será útil para futuras discussões.

**Definição macroscópica de Clausius.** As bases para a formulação da *segunda lei da termodinâmica* foram estabelecidas antes mesmo da primeira lei. Em 1842 Julius Robert von Mayer descobriu que *calor e trabalho* são duas manifestações intercambiáveis da mesma grandeza, *a energia*, que se conserva em todas as transformações. As primeiras ideias sobre a irreversibilidade da transformação de trabalho em calor e o rendimento das máquinas térmicas fora apresentadas por Sadi Carnot em 1824. No entanto, somente um quarto de século mais tarde o tema ganhará importância, com duas formulações independentes: Rudolf Clausius, na Alemanha: *um processo espontâneo onde o resultado final é a transferência líquida de calor de um corpo a uma temperatura dada para um corpo mais quente é impossível*, e por William Thomson (Lord Kelvin): *um processo espontâneo onde o resultado final é a transformação em trabalho de uma certa quantidade de calor retirado de uma fonte mantida a temperatura uniforme é impossível*.

Em 1850, Clausius publica um artigo demonstrando que a relação  $Q/T$ , onde  $Q$  é o calor contido em um sistema fechado e  $T$  sua temperatura, não pode crescer ou permanecer constante. Essa relação é definida como a *entropia* e *mede a quantidade de energia do sistema que pode ser convertida em trabalho*. Quanto maior for a entropia, mais difícil é recuperá-la sob forma de trabalho. Clausius demonstra que a entropia de um sistema isolado nunca diminui - outra forma de expressar a segunda lei da termodinâmica.

Dez anos depois, em 1860, Maxwell publica um artigo sobre a teoria cinética dos gases onde discute a relação entre livre caminho médio e a velocidade média de partículas - representadas por esferas duras - perfeitamente elásticas e as grandezas macroscópicas da matéria e os efeitos

da difusão.

**Definição estatística de Boltzmann** Boltzmann define a entropia a partir do número de configurações microscópicas que levam ao mesmo estado macroscópico. A discussão que fizemos a partir dos resultados das simulações nos ajuda a entender a proposta de Boltzmann. Vimos que, sob o ponto de vista microscópico, temos um grande número de distribuições possíveis das partículas no sistema físico. Se considerarmos as propriedades macroscópicas do sistema físico, tais como volume, pressão, temperatura, densidade, várias dessas configurações microscópicas produzem o mesmo valor para o estado macroscópico (as partículas, do ponto de vista macroscópico, são indistinguíveis - claro, estamos assumindo que todas as partículas, átomos ou moléculas, são idênticas). Nas nossas simulações, nos preocupamos apenas com a posição das partículas. No entanto, para caracterizar o estado de cada partícula precisamos estabelecer sua posição e velocidade. Portanto, quando falamos do estado microscópico, estamos falando do conjunto de valores que definem a posição e a velocidade de cada partícula. Essa caracterização deve-se a Josiah Willard Gibbs, que estudava na época o equilíbrio térmico dos processos químicos, e introduz a denominação de *espaço de fases* do gás para esse conjunto de valores. Ele introduzirá também o conceito de *ensembles* que utilizamos até hoje. Voltaremos a esse ponto mais tarde. No momento, vamos designar por  $\Omega$  o número de estados microscópicos - posições e velocidades - possíveis. Para chegar ao mesmo resultado macroscópico de Clausius, Boltzmann deduz a entropia estatisticamente sob a forma

$$S = k_B \ln \Omega \quad (25)$$

Vimos dos resultados das simulações que essa expressão está de acordo com a segunda lei da termodinâmica. O sistema quando fora do equilíbrio (p.ex., todas as partículas na metade esquerda da caixa) evolui para um estado - de equilíbrio - com todas as partículas distribuídas aleatoriamente, ou seja, para o sistema com maior quantidade de configurações

microscópicas. O calor corresponde aos movimentos aleatórios e desordenados das moléculas do sistema (pressão isotrópica, associada ao estado de equilíbrio). Para realizar trabalho, isto é, uma força, é necessário estabelecer uma ordem no sistema (pressão anisotrópica, associada a um desequilíbrio macroscópico).

**Definição estatística moderna.** Quando discutimos os resultados das simulações, vimos que se “olharmos” para uma partícula específica, o sistema fora do equilíbrio, com todas as partículas na metade da esquerda, nos permite conhecermos exatamente em que lado da caixa encontra-se essa partícula. Após o sistema evoluir para o equilíbrio, ele encontra-se em um estado macroscópico (representado por um conjunto de estados microscópicos equivalentes) que nos diz a posição dessa partícula com a maior incerteza possível (no caso, 50% de probabilidade de estar na metade da esquerda e 50% de probabilidade de estar na metade da direita). O conceito de entropia evoluiu depois de Boltzmann associado ao conceito de informação. Essa associação deve-se, em parte, aos trabalhos de Claude Shannon, em 1949, sobre a *teoria estatística de comunicação* ou *teoria da informação*. Claude Shannon era engenheiro na companhia de telefones Bell, nos Estados Unidos, e estudou a transmissão de informação, deduzindo uma teoria simples e geral, que encontra inúmeras aplicações. Uma informação constitui-se, por definição, um ou mais eventos escolhidos ou decididos em relação a um conjunto finito de eventos possíveis. Em geral, uma informação é mais importante ou interessante quanto menor for a probabilidade dela ocorrer. Por exemplo, se temos duas bolas pretas e seis bolas brancas em uma caixa e retiramos uma bola aleatoriamente, teremos mais informação sobre a bola se tirarmos uma bola preta do que se tirarmos uma bola branca. Considerando que a informação deve ser aditiva, Shannon definiu a informação  $i_l$  trazida por um evento com probabilidade  $P_l$  como sendo,

$$i_l = -k \ln P_l \tag{26}$$

Consideremos agora que o evento  $l$  ainda não foi “distinguido” ou seja, não ocorreu. A

possibilidade que o sistema traga a informação correspondente ao evento  $l$  é o produto da informação que ele deve ter consigo caso ocorra e a probabilidade que ele ocorra efetivamente:

$$I_l = -kP_l \ln P_l \quad (27)$$

Se considerarmos agora todos os eventos  $l$  possíveis no sistema, podemos definir uma grandeza  $S$  que representa a possibilidade que o sistema leve a informação ao exterior se pudéssemos distinguir cada um dos eventos possíveis, ou seja,

$$S = -k \sum_l P_l \ln P_l \quad (28)$$

onde  $\sum_l$  representa a soma sobre todos os eventos  $l$  possíveis no sistema.

Como nenhum dos eventos  $l$  é distinguido em princípio, podemos considerar que  $S$  representa a falta de informação atualmente no sistema. Se distinguirmos um dos eventos  $l$  (tirar uma bola preta, como no exemplo mencionado anteriormente), a informação correspondente aparece e o evento  $l$  deve ser retirado da soma e  $S$  (a potencialidade do sistema trazer uma informação) diminui.

A grandeza  $S$  definida dessa forma tem as propriedades da entropia. Uma comparação com a entropia definida por Clausius e por Boltzmann, mostra que a constante  $k$  é a constante  $k_B$  de Boltzmann. Pode-se mostrar que a entropia deduzida da teoria de informação é mais rica que a de Boltzmann e reduz-se a esta no caso em que os eventos  $l$  possuem a mesma probabilidade de ocorrer. Para uma discussão mais detalhada sobre o assunto, ver ref. .

### 2.2.6 Médias temporais e médias de ensembles e o princípio ergódico.

Vamos retornar ao nosso exemplo das simulações numéricas. Quando analisamos a evolução temporal da simulação da caixa com duas partições, realizamos a simulação várias vezes. Concluimos que, uma vez atingindo o equilíbrio, a menos de flutuações, de importância cada vez menor a medida que  $N \rightarrow \infty$ , o resultado era similar e ficava independente do tempo,

isto é, o sistema permanecia em equilíbrio. Vamos supor que agora quiséssemos calcular uma grandeza macroscópica a partir das simulações. As simulações permitem calcular uma média temporal, deixando o sistema evoluir. Se fizéssemos uma medida em um laboratório, também estaríamos realizando uma média temporal. Quando realizamos a medida, estamos fazendo implicitamente uma média temporal, que é o tempo de duração da medida. Durante esse intervalo de tempo, as partículas do sistema de interesse estão em movimento, de acordo com sua dinâmica própria. Como o tempo não é importante para o sistema em equilíbrio, podemos calcular o valor esperado da medida realizando uma média sobre os *ensembles* do sistema. Um exemplo simples ilustra o caso. Vamos assumir que queremos determinar a probabilidade de cair “cara” quando jogamos uma moeda ao ar. Para isso, podemos utilizar uma moeda e realizar o experimento várias vezes e calculando a média temporal. Ou podemos utilizar um grande número de moedas e jogá-las ao ar uma única vez e calcularmos a média do conjunto. É razoável imaginar que, para um número suficientemente grande de eventos, em ambos os casos, a média é equivalente. Essa hipótese foi proposta por Boltzmann e tem o nome de *hipótese ergódica*. Por trás dessa hipótese tem uma suposição que fizemos desde o início que é de que *todos os microestados do sistema físico são igualmente prováveis*.

---

Para um outro exemplo da hipótese ergódica, considere um experimento de difração de raios X realizada em uma linha de luz de difração alimentada por uma fonte de luz síncrotron em uma amostra de pequenas dimensões de um monocristal. Nesse caso, o fluxo de raios X - e, portanto, um certo número de fótons por unidade de área por unidade de tempo - estaria colidindo com a amostra. Dependendo da seção de choque, alguns colidiriam - i.e., difratariam - em direções específicas. Colocando o detector em uma certa direção de interesse, esse estaria recebendo um certo número de fótons difratados naquela direção e fazendo a leitura do número de fótons. O experimento, em geral, é realizado por uma varredura no ângulo de difração (variando ou o ângulo de incidência, alterando o ângulo da amostra, ou variando a posição do detector). Para melhorar o resultado, e eliminar ou diminuir o efeito

de ruídos estatísticos, o experimento é realizado várias vezes “acumulando” a estatística (se a fonte de raios X for suficientemente intensa, isso nem sempre é necessário). O que estamos fazendo é uma média temporal que, esperamos, nos dê o resultado esperado teoricamente, previsto pelo cálculo da seção de choque.

---

Essa hipótese tem levantado várias discussões e controvérsias ao longo dos anos. Rigorosamente, ela só foi demonstrada em alguns poucos casos. Para uma discussão mais detalhada, ver a ref. 10. Voltando aos exemplos das nossas simulações, a sensibilidade das trajetórias em relação às condições iniciais em sistemas caóticos sugerem que um sistema clássico de partículas movendo-se de acordo com as equações de Newton passa por vários microestados diferentes, correspondentes a diferentes conjuntos de posições e velocidades, “mapeando” o espaço de fases. É importante enfatizar que durante essa evolução uma grandeza macroscópica permanece conservada, no caso a *energia do sistema*.

Podemos exemplificar essa discussão com um resultado de simulação que pode ser encontrado no livro de W. Krauth (ref. 11). A figura 13 mostra um exemplo de simulação numérica para um sistema bidimensional de dois discos rígidos em uma caixa quadrada com condições de contorno periódicas no referencial estacionário (não-inercial) do disco. A figura 14 mostra a trajetória do sistema para 18, 50 e 100 colisões, onde observamos gradativamente o “preenchimento” do espaço a medida que as colisões se sucedem.

Nesse curso, para todos os efeitos, vamos assumir que a hipótese ergódica é válida (exceto se explicitarmos o caso). Na prática, as propriedades macroscópicas serão obtidas realizando médias sobre as variáveis microscópicas e podemos obter resultados válidos se o sistema for suficientemente grande. Um dos objetivos do curso será determinar essas médias e obter a base microscópica para as leis da termodinâmica. Essa tarefa será realizada para sistemas em equilíbrio. É importante ressaltar que essas leis dependem do fato que os sistemas macroscópicos que encontramos no nosso dia-à-dia são caóticos.

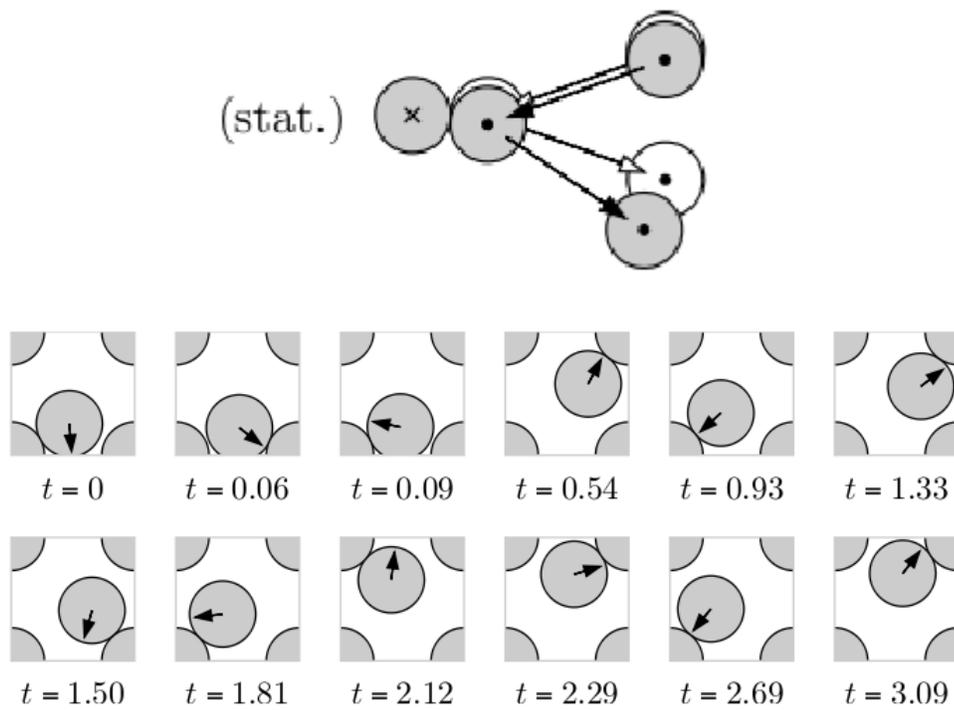


Figura 13: (Superior) Esquema de dois discos rígidos colidindo, com pequena variação no ponto de contato e (inferior) evolução temporal de dois discos rígidos colidindo em uma caixa quadrada com condições de contorno periódicas, no sistema de referência estacionário do disco. (ref. 11)

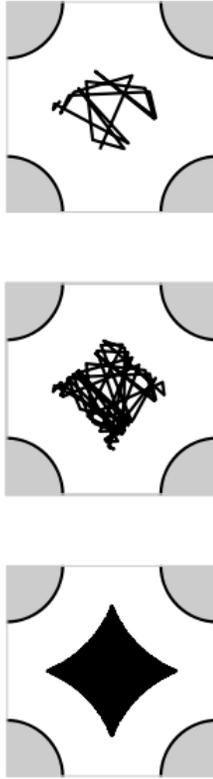


Figura 14: Trajetórias do sistema da fig. 13 depois de 18, 50 e 100 colisões. (ref. 11)

### 2.3 Do macroscópico ao microscópico

Na última sub-seção, concluímos que os sistemas físicos, para sermos bem sucedidos no nosso propósito de encontrar uma descrição microscópica para as propriedades macroscópicas, precisa ser suficientemente grande. No entanto, avanços tecnológicos realizados nos últimos anos permitem realizar experimentos e mesmo manipular sistemas na escala nanométrica. Isso nos leva a estudar sistemas compostos por um número muito pequeno de partículas, eventualmente mesmo uma única partícula. Como podemos interpretar esses trabalhos sob a perspectiva da física estatística?

Em um primeiro momento, toda nossa argumentação anterior torna-se inviável, uma vez que o sistema não possui um grande número de partículas onde seja possível descrever um *ensemble* e esperar que a hipótese ergódica seja satisfeita. Vamos retornar ao caso das nossas simulações numéricas. Vimos que para um sistema com um pequeno número de partículas não podíamos concluir que o sistema evoluía com o tempo para uma situação de equilíbrio.



Figura 15: Cena de ballet clássico da *Michigan Classic Ballet Company*.

Isso porque as flutuações são muito importantes, ou seja, a probabilidade de que o sistema percorra configurações fora do equilíbrio a medida que evolui no tempo é muito grande. Na verdade, para esses sistemas, temos dificuldade de definir as grandezas macroscópicas (elas fazem sentido?). Vamos examinar um exemplo para ilustrar.

A figura 15 mostra uma cena de um balet clássico (da *Michigan Classic Ballet Company*) onde podemos apreciar - embora estática - o controle perfeito dos movimentos musculares dos dançarinos. Isso, obviamente, é obtido após muita prática e treino. Mas é possível. O dançarino sabe *exatamente* cada movimento que deve fazer, no *tempo* apropriado e executa o movimento com grande harmonia. Para isso, durante o treinamento, ele repete o movimento a exaustão, sabendo exatamente como produzi-lo, repetidamente.

No entanto, vamos olhar para esse movimento da perspectiva das “partículas elementares” que compõe o movimento muscular. Na verdade, vamos olhar para as proteínas que realizam esse movimento. A figura 16 mostra as diferentes escalas na estrutura muscular. A figura 17 o esquema da contração e distensão muscular na escala das proteínas actina que desliza sobre a myosina. A estrutura da proteína myosina está representada na figura 18. O movimento muscular é realizado por uma combinação de movimentos da actina sobre a myosina. Se observado isoladamente, o “deslizamento” da actina sobre a myosina apresenta um significativo grau de flutuação. A figura 19 mostra o esquema do deslizamento da actina e a figura 20 mostra uma sequência de imagens de microscopia desse deslizamento. Uma descrição detalhada pode ser encontrada nas refs. 12-15. A extremidade (cabeça) de cada myosina desloca-se em torno de  $5,3\text{ nm}$  e um ciclo completo desloca-se de  $250\text{ nm}$ . Para que

o movimento seja contínuo, quando uma cabeça de myosina perde o contato com a actina outra myosina deve estar entrando em contato e assim sucessivamente. A velocidade típica é de  $5 \mu m/s$ . Para realizar um movimento muscular (utilizando os músculos da coxa, por exemplo), são necessários  $n_B \approx 1,7 \times 10^{21}$  ligações myosina-actina. Esse grande número explica a capacidade do ser humano ter perfeito controle sobre seus movimentos musculares, a nível macroscópico, embora o movimento a nível microscópico apresente um certo grau de flutuação.

Sistemas nanométricos caracterizam-se por terem nas flutuações um componente fundamental de sua dinâmica e, portanto, tem um comportamento fora do equilíbrio. Como consequência, os conceitos desenvolvidos para a física estatística de grandes números - em equilíbrio - não se aplica ou, pelo menos, exige uma profunda revisão. Esse é o domínio da física estatística fora do equilíbrio, área de pesquisa em pleno desenvolvimento. Para uma revisão sobre o tema, ver ref. 16. Não está no escopo desse curso abordar essa parte mas, tempo permitindo, poderemos voltar a discutir algumas ideias no final do curso.

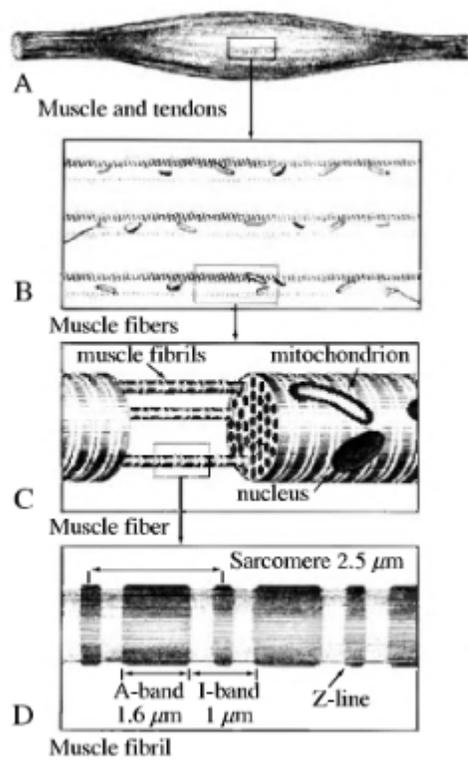


Figura 16: Esquema muscular resolvida com o auxílio da microscopia eletrônica. (ref. 12)

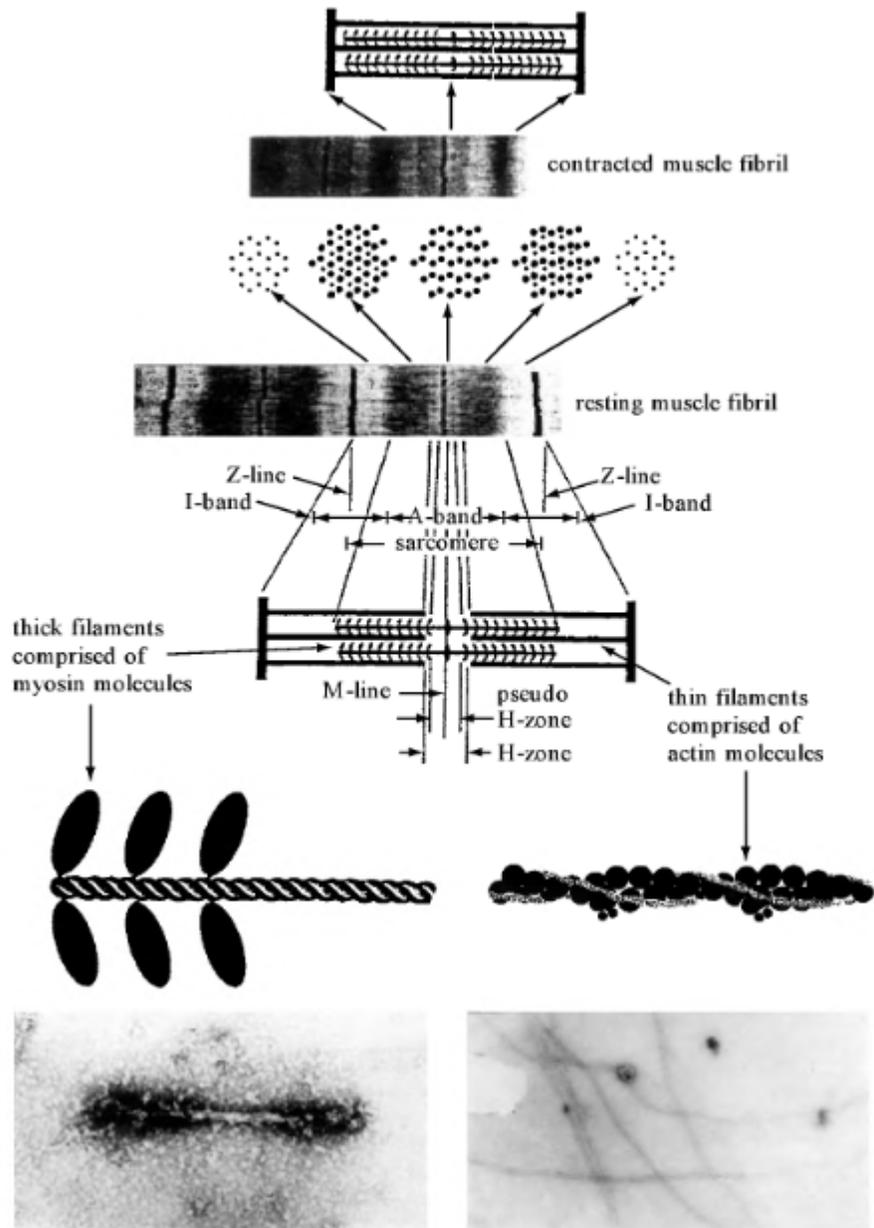


Figura 17: Esquema da contração e distensão muscular. (ref. 12)

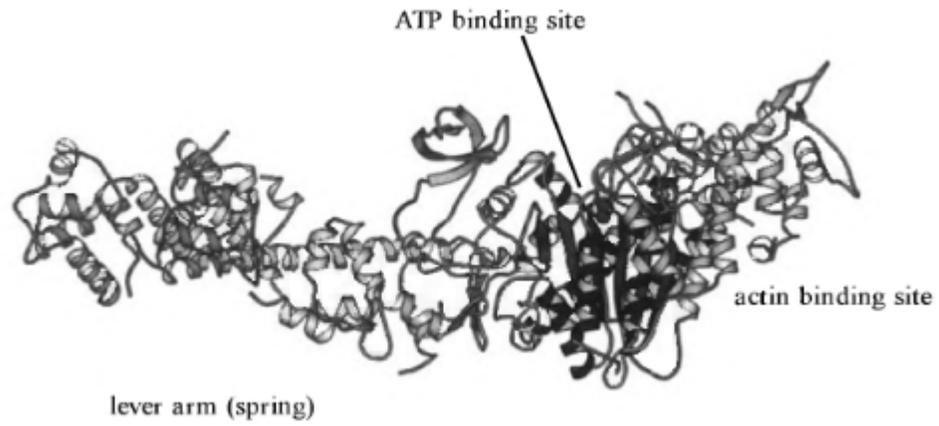


Figura 18: Estrutura do fragmento 1 da myosina. (ref. 12)

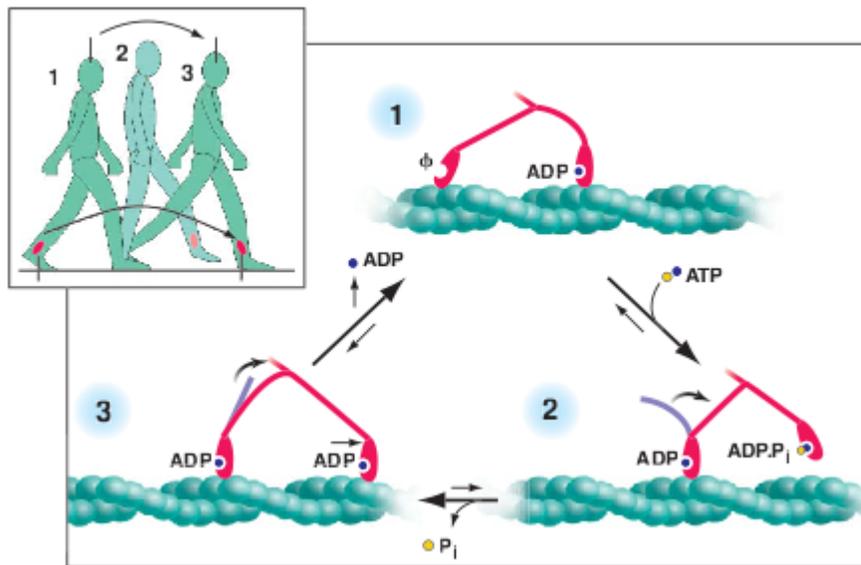


Figura 19: Esquema do deslizamento da actina sobre a myosina. (ref. 14)

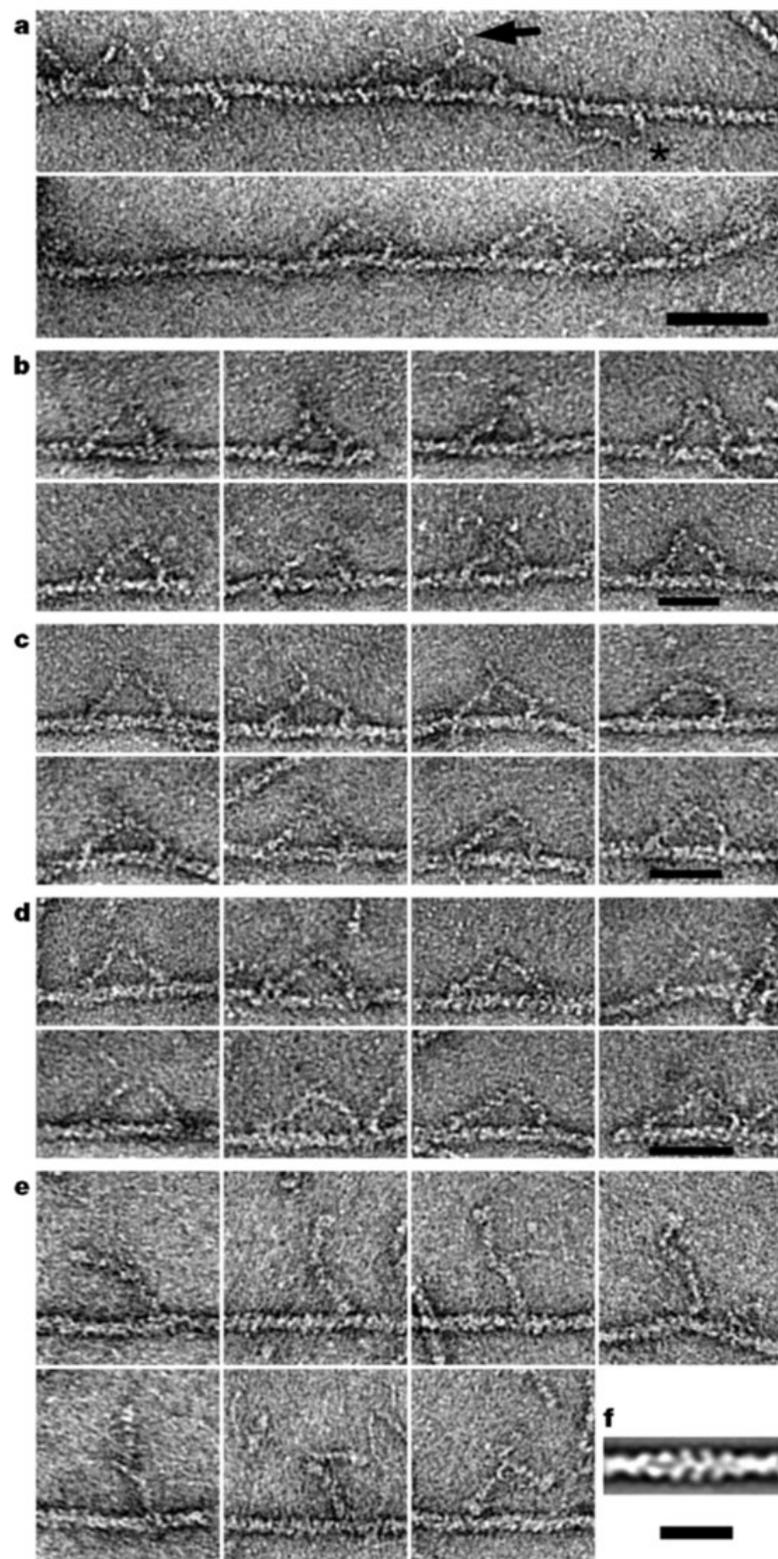


Figura 20: Imagens de microscopia eletrônica da estrutura da myosina V HMM ligada a F-actina. (ref. 15)

## Referências

- [1] Sílvio R. A. Salinas, **Introdução à Física Estatística**, EdUSP, 1997.
- [2] Federik Reif, **Fundamentals of Statistical and Thermal Physics**, McGraw-Hill, 1965.
- [3] Sylvie Vaclair, **Éléments de physique statistique: Hasard, organisation, évolution**, InterEditions, 1993.
- [4] Harvey Gould e Jan Tobochnik, **Statistical and Thermal Physics**, Princeton University Press, 2010 e <http://www.compadre.org/stp> (Statistical and Thermodynamic Project, apoiado pela National Science Foundations – EUA).
- [5] Marc Mézard, Notas do curso de “**Physique Statistique**”, Ecole Polytechnique, Paris, 2010.
- [6] Jean-Philippe Bouchaud e Marc Potters, **Theory of Financial Risks: from statistical physics to risk management**, Cambridge University Press, 2000.
- [7] Federik Reif, **Física Estadística**, Berkeley Physics Course vol. 5, Editorial Reverté.
- [8] Harvey Gould, Jan Tobochnik, e Wolfgang Christian, **An Introduction to Computer Simulation Methods**, 3a. ed. Addison-Wesley, 2006.
- [9] Arieh Ben-Naim, **A Farewell to Entropy: Statistical Thermodynamics Based on Information**, World Scientific, 2008.
- [10] Joel L. Lebowitz e O. Penrose, **Phys. Today**, 23 (Fev. 1973).
- [11] Werner Krauth, **Statistical Mechanics: Algorithms and Computations**, Oxford Master Series, 2006.
- [12] Rodney Cotterill, **Biophysics - an Introduction**, John Wiley&Sons, 2002.

- [13] Ahmet Yildiz et al., *Science* **300**, 2061 (2003).
- [14] Justin E. Molloy e Claudia Veigel, *Science* **300**, 2045 (2003).
- [15] Matthew L. Walker et al., *Nature* **405**, 804 (2000).
- [16] Carlos Bustamante et al., *Physics Today*, 43 (Julho 2005).