

A equivalência entre o Princípio de Maximização de Entropia e o Princípio de Minimização de Energia

The equivalence between the Entropy Maximization Principle and the Energy Minimization Principle

Nathan Willig Lima^{*1}, Sergio Duarte²

¹Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Instituto de Física, Porto Alegre, RS, Brasil.

²Centro Federal de Educação Tecnológica Celso Suckow da Fonseca, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

Recebido em 19 de novembro de 2021. Revisado em 21 de dezembro de 2021. Aceito em 30 de dezembro de 2021.

Neste trabalho, apresentamos a discussão original de Gibbs sobre a equivalência entre as condições de equilíbrio, a dizer, a condição de máxima entropia para uma energia determinada e a condição de mínima energia para uma entropia determinada – as quais são apresentadas como teoremas pelo autor. Na sequência, mostramos como tal discussão aparece em livros didáticos contemporâneos que apresentam a Termodinâmica a partir de suas leis (lei zero mais as três leis). Comparamos tal apresentação com a discussão feita por Callen, em sua abordagem postulacional da Termodinâmica. Mostramos que parte da discussão de Gibbs foi perdida mesmo nos livros que abordam as leis. Ademais, discutimos que a abordagem de Callen não enfatiza o fato de que apesar de os princípios serem equivalentes, termalizar um sistema composto por processos distintos (um com energia constante e outro com entropia constante) conduz a diferentes valores de temperatura. Além de resolver o problema analiticamente, apresentamos uma análise gráfica do problema. Ao final, discutimos implicações para o ensino de termodinâmica. **Palavras-chave:** Termalização de dois corpos distintos, Princípio de Mínima energia, Princípio de Máxima Entropia, Termodinâmica.

In this paper, we present Gibbs' original discussion on the equivalence between equilibrium conditions, i.e., a maximum entropy condition for a given energy and the minimum energy condition for a given entropy – which are presented as theorems by the author. Next, we show how such a discussion appears in contemporary textbooks that present Thermodynamics from its laws (law zero plus the three laws). We compare this presentation with the discussion made by Callen, in his postulational approach to Thermodynamics. We show that part of Gibbs' discussion has been lost even in textbooks dealing with the laws. Furthermore, we argue that Callen's approach does not emphasize the fact that although the principles are the same, thermalizing a system composed of distinct processes (one with constant energy and the other with constant temperature) leads to different temperature values. In addition to solving the problem analytically, we present a graphical analysis of the problem. At the end, we discuss implications for thermodynamics teaching.

Keywords: Thermalization of two different bodies, Principle of Minimum energy, Principle of Maximum Entropy, Thermodynamics.

1. Introdução

Uma teoria física pode ser apresentada a partir de diferentes formalismos [1]. A Mecânica, por exemplo, pode ser apresentada por meio das três leis de Newton, da formulação lagrangeana, hamiltoniana ou de Hamilton-Jacobi. Na Termodinâmica, também se encontra uma multiplicidade de formulações. Usualmente, apresenta-se essa teoria, em livros atuais, em termos das chamadas Leis da Termodinâmica [2]. Apenas para dar um exemplo, essas leis podem ser apresentadas em termos de uma lei zero, segundo a qual “dois corpos em equilíbrio com um terceiro estão em equilíbrio entre si” [2, p. 2 – tradução nossa], da primeira lei, que expressa a conservação de energia: “A quantidade de trabalho necessária para mudar o estado de um sistema

adiabaticamente isolado depende apenas dos estados inicial e final, e não do meios pelos quais o trabalho é executado, ou das etapas intermediárias por meio das quais o sistema passa.” [2, p. 3 – tradução nossa], da segunda lei, que pode ser enunciada em termos de Kelvin: “Nenhum processo é possível cujo único resultado é a completa conversão de calor em trabalho” [2, p. 9 – tradução nossa], ou de Clausius: “Nenhum processo é possível cujo único resultado seja a transferência de calor de um corpo mais frio para um mais quente.” [2, p. 9 – tradução nossa] e, por fim, da terceira lei, segundo a qual: “A entropia de todos os sistemas na temperatura de zero absoluto é uma constante que pode ser tomada como zero.” [2, p. 26 – tradução nossa].

No contexto do desenvolvimento dessas leis, principalmente no que se refere ao desenvolvimento da segunda lei da termodinâmica, Josiah Willard Gibbs [3] propôs dois teoremas equivalentes sobre o estado de equilíbrio

* Endereço de correspondência: lima.nathan@gmail.com

em sistemas termodinâmicos, o que – posteriormente – ficaram conhecidos como Princípio de Máxima Entropia e Princípio de Mínima Energia [4]. Oliveira [5] os denomina de Princípio de Clausius-Gibbs. Tais princípios foram fundamentais para a formalização da termodinâmica como a conhecemos hoje, principalmente, com relação à sua apresentação como uma teoria sobre o estado de equilíbrio em sistemas macroscópicos.

Outra forma axiomática de apresentar a Termodinâmica, entretanto, foi proposta por Herbert Callen [4], não a partir das quatro leis (lei zero mais a três); mas a partir de quatro postulados¹. Essa apresentação de Callen obteve importante impacto nos estudos termodinâmicos, sendo a base de apresentações sobre termodinâmica em outros livros importantes na área de Mecânica Estatística [6]. Os quatro postulados de Callen podem ser enunciados da seguinte forma [4]: (1) Existem estados particulares (chamados estados de equilíbrio) de um sistema simples que, macroscopicamente, são caracterizados completamente por sua energia interna U , seu volume V e o número de mols N_1 , N_2 , N_3 dos componentes químicos [4, p. 13]. (2) Existe uma função (chamada entropia) dos parâmetros extensivos de qualquer sistema composto, definida para todos os estados de equilíbrio e tendo a seguinte propriedade: os valores assumidos pelos parâmetros extensivos na ausência de restrições internas são aqueles que maximizam a entropia sobre o conjunto de estados de equilíbrio restringidos [4, p. 27]. (3) A entropia de um sistema composto é aditiva em relação aos subsistemas constituintes. A entropia é contínua e diferenciável e ela é uma função monotônica crescente da energia [4, p. 28]. (4) A entropia de qualquer sistema tende à zero quando a temperatura tende a zero [4, p. 30].

Pode-se notar que a noção de maximização da entropia aparece no postulado (3) de Callen, não sendo, portanto, demonstrado, mas assumida *a priori* em sua apresentação, enquanto a proposição original de Gibbs sustenta tal enunciado a partir de consequências da segunda lei (sendo, portanto, um teorema). Na sequência, ao longo do livro, Callen também apresenta o princípio de minimização de energia e demonstra sua equivalência com o princípio de maximização de entropia, completando, portanto, a discussão feita originalmente por Gibbs.

Apesar de se entender que ambas as formulações da Termodinâmica (a das leis e a dos postulados) sejam equivalentes, elas apresentam *status* epistemológicos distintos para os mesmos enunciados, isto é, escolhem

como princípio e obtêm como teorema diferentes proposições [7]². Além de tal implicação epistemológica, as diferentes formulações apresentam a termodinâmica por caminhos distintos e, portanto, têm diferentes implicações conceituais e didáticas. Ou seja, certos problemas ou noções podem ficar mais fáceis de serem compreendidos em uma formulação do que na outra.

Nosso primeiro objetivo neste trabalho é discutir os teoremas de maximização da entropia e minimização de entropia a partir do trabalho original de Gibbs [3] (seção 2). Na sequência, apresentamos como tais teoremas são apresentados em livros que trazem a noção das leis de termodinâmica [2, 5, 8] (seção 3) e comparamos essas propostas com relação à abordagem postulacional de Callen [4] (seção 4).

Em especial, enfatizamos o fato de que a abordagem postulacional de Callen pode induzir a um equívoco no entendimento da equivalência entre os dois teoremas. Callen mostra que a condição de equilíbrio térmico, para dois corpos quaisquer (1 e 2), obtida com o princípio de máxima entropia (e energia constante) é a igualdade de suas temperaturas ($T_1 = T_2$). Ao buscar a condição de equilíbrio com o princípio de mínima energia (e entropia constante), Callen obtém a mesma condição: no equilíbrio, as temperaturas dos dois corpos devem ser iguais ($T_1 = T_2$). Na sequência, Callen propõe dois processos distintos que levariam ao estado de equilíbrio, cada um correspondendo ao que seria esperado por cada princípio variacional. Nesse sentido, nós mostramos que embora equivalentes, e embora conduzam a mesma condição geral de equilíbrio ($T_1 = T_2$), os dois processos propostos por Callen não conduzem ao mesmo estado de equilíbrio, ou seja, não conduzem ao mesmo valor de temperatura. Mostramos que, em ambos os casos, a condição de equilíbrio alcançada é a mesma ($T_1 = T_2$). Conquanto isso, mostramos que, quando a energia é mantida constante (e a entropia é maximizada), a temperatura de equilíbrio é uma média aritmética das temperaturas iniciais ponderada pelas capacidades térmicas (fato já apresentado na Revista Brasileira de Ensino de Física) [9, 10]. Por outro lado, quando a entropia é mantida constante (e a energia é minimizada), a temperatura de equilíbrio é uma média geométrica das temperaturas iniciais ponderada pelas capacidades térmicas. Discutimos, no final, porque esses resultados são diferentes e porque isso não invalida a equivalência entre os dois princípios. Callen não discute esse problema em seu livro. Entendemos que isso pode levar à má

¹ Conforme será discutido na última seção desse artigo, uma teoria física pode ser organizada a partir de seus postulados, regras de correspondência e interpretação. Os postulados são os conjuntos de afirmações que contêm elementos lógicos e termos não-lógicos (como partícula, sistema, corpo, etc.). Nos postulados, fica definida a estrutura matemática essencial da teoria. Sua conexão com a empiria é dada, então, pelas regras de correspondência. Por fim, interpretação é o conjunto de enunciados de uma teoria que não afetam as previsões experimentais.

² Karam e Krey [7] discutem a noção de que uma equação matemática pode ter diferentes *status* epistemológicos, podendo ser um princípio (algo que não pode ser demonstrado), uma definição, uma regularidade empírica ou uma derivação (como um teorema). Segundo os autores, ainda, uma mesma equação pode ter *status* diferentes em diferentes formulações da mesma teoria. É importante, segundo os autores, que os alunos estejam conscientes dessas diferenças, pois isso implica entender a estrutura lógica da teoria.

interpretação de que os dois processos levariam ao mesmo estado.

Por fim, fazemos uma discussão epistemológica³ e didática mais ampla a partir das apresentações anteriores, traçando implicações para o ensino de termodinâmica (seção 5). Esperamos, com essa apresentação, contribuir para o ensino de Termodinâmica, trazendo elementos que auxiliem no entendimento da equivalência entre o princípio de máxima entropia e mínima energia, na prevenção de alguns obstáculos didáticos que a abordagem postulacional pode trazer, e no esclarecimento das diferentes estruturas lógicas que a termodinâmica pode apresentar.

2. A gênese dos Teoremas de Máxima Entropia e Mínima Energia

Pode-se entender que os teoremas de maximização de entropia e minimização de energia surgem no contexto do desenvolvimento do que hoje chamamos de segunda lei da termodinâmica, a qual aponta, primeiramente, algumas restrições sobre a forma como a energia pode se distribuir em processos termodinâmicos – como nos estudos de Carnot sobre máquinas térmicas⁴ [11, 12]. Da forma como a entendemos hoje [2], a segunda lei pode ser enunciada na forma de uma proibição de máquinas térmicas perfeitas (enunciado de Kelvin) ou na forma de uma proibição de refrigeradores perfeitos (enunciado de Clausius) – como apresentamos na introdução.

Nesse contexto, Clausius avançou significativamente nos estudos termodinâmicos, chegando na proposição de uma função de estado denominada entropia [13]. Em especial, em sua nona memória, Clausius já propõe um primeiro enunciado de maximização para entropia:

Até o momento eu vou me restringir a enunciar um resultado. Se para o universo inteiro nós concebemos a mesma magnitude a ser determinada, consistentemente e com respeito a todas as circunstâncias, o que, para um corpo, eu chamei de entropia, e se ao mesmo tempo nós introduzirmos o outro conceito mais simples de energia, nós poderemos expressar da seguinte maneira as leis fundamentais do universo que correspondem aos dois teoremas fundamentais da teoria mecânica do calor:

1. A energia do universo é constante.

2. A entropia do universo tende a um máximo.

[14, p. 365 – tradução nossa]

É importante notar que a proposta de Clausius se refere ao universo como um todo e não a uma condição de equilíbrio para um sistema isolado. Nesse caso, Clausius eleva ao *status* de lei aquilo que ele mesmo reconhece ser um teorema. A tendência de maximização da entropia para o Universo surge como uma consequência lógica da segunda Lei da Termodinâmica. Atualmente, isso pode ser facilmente mostrado a partir do que chamamos de Teorema de Clausius⁵ [2], segundo o qual

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0 \quad (1)$$

do qual, definindo $dS = \frac{\delta Q_{rev}}{T}$, pode-se concluir que

$$\Delta S \geq 0 \quad (2)$$

para um sistema isolado⁶. Considerando o universo um sistema isolado, temos que o conjunto de processos realizados ou não alteram a entropia do universo ou a aumentam. É importante ressaltar que, na notação utilizada, estamos distinguindo diferenciais exatas (para quais se usa a letra “d”) de diferenciais inexatas (para as quais se usa a letra grega δ). As variações infinitesimais de grandezas de estado (como energia e entropia) são escritas como diferenciais exatas (uma vez que independem do processo termodinâmico) enquanto as diferenciais inexatas representam variações de grandezas que dependem do processo (como calor e trabalho). A letra Δ por sua vez é usada para falar de variações finitas (não-infinitesimais). Ressaltamos que, no texto do Gibbs, mostrado a seguir, o símbolo Δ tem o mesmo significado, mas o δ é usado para variações infinitesimais (mesmo de grandezas de estado).

O avanço nos estudos variacionais e sua implicação para o estudo do equilíbrio e estabilidade termodinâmicos foi implementado por J. Willard Gibbs. Em seu trabalho *On the Equilibrium of Heterogeneous Substances*, Gibbs [3] enuncia dois critérios de estabilidade, o quais são denominados por Gibbs, também, como teoremas. Esses dois enunciados, como discute o autor são equivalentes.

Podemos reconhecer nos enunciados de Gibbs, o que denominamos, hoje, de Princípio de Maximização da

⁵ Uma sugestão de como se obter o teorema de Clausius e da sua implicação para aumento de entropia do Universo pode ser encontrada em [2].

⁶ Para chegar na equação (2), podemos propor um processo termodinâmico irreversível que leve um sistema de um ponto A até um ponto B em um diagrama de Clapeyron [2]. Levamos o sistema, então, de B para A por um processo reversível. Segundo o Teorema de Clausius, temos a validade de (1). Considerando que segundo processo é reversível, podemos escrever $\int \frac{\delta Q_{AB}}{T} - \Delta S \leq 0$. Assim,

temos que $\Delta S \geq \int \frac{\delta Q_{AB}}{T}$. Em um sistema isolado, por definição, o calor total deve ser nulo. Logo, $\Delta S \geq 0$.

³ Epistemologia é o estudo do conhecimento. No presente texto, denominamos de epistemológica a discussão sobre o papel de diferentes componentes na estrutura lógica de uma teoria. Por exemplo, reconhecer se uma dada equação é uma definição, uma regra empírica ou uma derivação é uma análise epistemológica.

⁴ Deve-se ressaltar que a compatibilização dos estudos de Carnot com a noção de conservação de energia somente foi realizada posteriormente por Kelvin e não pelo próprio Carnot [12].

Entropia e Princípio da Minimização de Energia. Isso significa que, ao longo da história, houve uma mudança na apresentação epistemológica desses enunciados: passando de teoremas para princípios. Em seu trabalho, Gibbs enuncia:

O critério de equilíbrio para um sistema material que é isolado de todas as influências externas podem ser expressas em qualquer um dos seguintes formas inteiramente equivalentes:

I. Para o equilíbrio de qualquer sistema isolado é necessário e suficiente que em todas as variações possíveis do estado do sistema que não alteram sua energia, a variação de sua entropia deve desaparecer ou ser negativo. Se ϵ denota a energia, e η a entropia do sistema, e usamos uma letra subscrita depois da variação para indicar uma grandeza cujo valor não deve ser variado, a condição de equilíbrio pode ser escrito

$$(\Delta\eta)_\epsilon \leq 0$$

II. Para o equilíbrio de qualquer sistema isolado é necessário e suficiente que em todas as variações possíveis no estado do sistema que não alteram sua entropia, a variação de sua energia deve desaparecer ou ser positiva. Esta condição pode ser escrita

$$(\Delta\epsilon)_\eta \geq 0$$

[3, p. 109 – tradução nossa]

Ou seja, se um sistema está em equilíbrio, qualquer processo (à energia constante) deve levar a uma redução ou manutenção do valor da entropia (isto é, a entropia no equilíbrio é um máximo). De acordo com Gibbs, tal enunciado é totalmente equivalente a dizer que, se um sistema está em equilíbrio, qualquer processo (à entropia constante) deve levar a um aumento ou manutenção do valor da energia (isto é, a energia no equilíbrio é um mínimo). Nas páginas seguintes, Gibbs demonstra tal teorema, apresentando sua argumentação com a seguinte estrutura lógica: (i) apresentação da equivalência entre os dois enunciados; (ii) demonstração de que a condição apresentada é suficiente para o equilíbrio; (iii) demonstração de que a condição apresentada é necessária para o equilíbrio. Visto que os enunciados são demonstrados a partir de outras proposições da termodinâmica, é adequado que eles sejam denominados como teoremas na apresentação de Gibbs.

2.1. Equivalência entre os dois enunciados

Na sequência, Gibbs discute a equivalência entre os dois enunciados:

Que esses dois teoremas são equivalentes aparecerá a partir da consideração que sempre é possível aumentar a energia e a entropia do sistema, ou diminuir ambos juntos, viz., por transmitir calor a qualquer parte do sistema ou retirá-lo. Se a condição (1) não for satisfeita, deve haver alguma variação no estado do sistema para o qual

$$\delta\eta > 0 \quad \text{e} \quad \delta\epsilon = 0;$$

portanto, diminuindo a energia e a entropia do sistema em seu estado variado, obteremos um estado para o qual (considerado como uma variação do estado original)

$$\delta\eta = 0 \quad \text{e} \quad \delta\epsilon < 0$$

portanto, a condição (2) não é satisfeita. Por outro lado, se a condição (2) não está satisfeita, deve haver uma variação no estado do sistema para qual

$$\delta\epsilon < 0 \quad \text{e} \quad \delta\eta = 0$$

portanto, também deve haver uma variação para a qual

$$\delta\epsilon = 0 \quad \text{e} \quad \delta\eta > 0$$

portanto, a condição (1) não é satisfeita. [3, p. 109 – tradução nossa]

A base do argumento de Gibbs está no fato de que, ao transferir calor para um sistema (sem permitir que ele realize trabalho), estamos simultaneamente aumentando sua energia e sua entropia, tendo em vista que

$$S = \int \frac{\delta Q_{rev}}{T} \quad (3)$$

Alternativamente, se retiramos calor do sistema, diminuímos sua energia e entropia simultaneamente. Assim, pode-se mostrar, facilmente, que a violação de um enunciado implica a violação do outro e vice-versa (adicionando ou retirando calor). Deve-se chamar atenção ao fato de que Gibbs tem uma forte influência da Mecânica. Da mesma forma que, para uma partícula, a trajetória real percorrida é aquela que, dentre todas possíveis trajetórias, minimiza a ação, Gibbs mostra que entre todos os possíveis estados que um sistema poderia ter, o estado do equilíbrio é o que maximiza a entropia em relação aos estados de mesma energia ou, equivalentemente, aquele que minimiza a energia para os estados de mesma entropia. Nesse sentido, ele não está propondo processos efetivos para realizar essas transformações, mas – simplesmente – avaliando as possibilidades matemáticas para identificar qual é o estado de equilíbrio.

2.2. Demonstração de que a condição apresentada é suficiente

Para avançar na demonstração de seus teoremas, Gibbs diferencia equilíbrio estável de equilíbrio neutro [3, p. 110]⁷. O equilíbrio estável é aquele para o qual

$$(\Delta\eta)_\epsilon < 0, \quad \text{i.e.,} \quad (\Delta\epsilon)_\eta > 0 \quad (4)$$

Ou seja, é o estado em que tem maior entropia (e menor energia) sem ter nenhum outro estado com mesma entropia ou energia. Em um estado de equilíbrio neutro, é possível haver

$$(\Delta\eta)_\epsilon = 0, \quad \text{i.e.,} \quad (\Delta\epsilon)_\eta = 0 \quad (5)$$

Na sequência, Gibbs discute por que os critérios apresentados são suficientes para garantir o equilíbrio:

Para estabelecer a validade do critério de equilíbrio, iremos considerar primeiramente a suficiência, e depois a necessidade, da condição conforme expressa em qualquer uma das duas formas equivalentes. Em primeiro lugar, se o sistema está em um estado em que sua entropia é maior do que em qualquer outro estado da mesma energia, está evidentemente em equilíbrio, uma vez que qualquer mudança de estado deve envolver uma diminuição de entropia ou um aumento de energia, que são igualmente impossíveis para um sistema isolado. (...) Nem, no caso suposto, pode qualquer condução de calor acontecer, pois isso envolveria um aumento de entropia, uma vez que calor apenas é conduzido de corpos de maior para aqueles de menor temperatura. [3, p. 112 – tradução nossa]

Ou seja, se o sistema já está no estado de maior entropia, ele não pode mudar de estado, tendo em vista que qualquer processo diminuiria sua entropia e isso violaria uma consequência da segunda lei da termodinâmica. Na sequência, Gibbs aborda o problema de equilíbrio neutro:

Na sequência, nós vamos supor que o sistema tem a maior entropia consistente com sua energia, e, portanto, a menor energia consistente com sua entropia, mas que existem outros estados com mesma energia e entropia do que seu estado real. Nesse caso, é impossível que haja qualquer movimento de massas, pois se qualquer energia do sistema pudesse consistir de *vis viva*⁸ (de movimentos

sensíveis), um estado do sistema idêntico em outros aspectos mas sem o movimento teria uma energia menor e não menor entropia, o que seria contrário à suposição. [3, p. 112 – tradução nossa]

Assim, Gibbs argumenta que mesmo estados de maior entropia que compartilham a mesma entropia com outros estados devem estar em equilíbrio. Entretanto, como aponta Gibbs, tal raciocínio ainda não impede de que houvesse algum outro tipo de variação interna no sistema (como difusão ou alteração molecular). Gibbs ainda apresenta um argumento mais geral para sustentar a condição de equilíbrio no caso de equilíbrio neutro:

Vamos supor, a fim de testar a sustentabilidade de tal hipótese, que um sistema pode ter a maior entropia consistente com sua energia sem estar em equilíbrio. Nesse caso, as mudanças no estado do sistema devem ocorrer, mas estes serão necessariamente de modo que a energia e a entropia permanecerão inalteradas e o sistema continuará a satisfazer a mesma condição, inicialmente, de ter a maior entropia consistente com sua energia. Vamos considerar a mudança que ocorre em qualquer momento tão curto que a mudança pode ser considerada de natureza uniforme ao longo desse período. Este tempo deve ser escolhido de forma que a mudança não ocorra nele infinitamente devagar, o que é sempre fácil, pois a mudança que supomos acontecer não pode ser infinitamente lenta, exceto em momentos particulares. Agora, nenhuma mudança no estado do sistema que não altera o valor da energia, e que começa com o mesmo estado em que o sistema era suposto no início do curto espaço de tempo considerado, causará um aumento de entropia. Portanto, geralmente será possível, por alguma ligeira variação nas circunstâncias do caso, fazer todas as mudanças no estado do sistema como ou quase como o que é suposto realmente ocorrer, e não envolvendo uma mudança de energia, envolver uma necessária diminuição da entropia, o que tornaria tal mudança impossível. Esta variação pode estar nos valores das variáveis que determinam o estado do sistema, ou nos valores das constantes que determinam a natureza do sistema, ou na forma das funções que expressam suas leis, – apenas não deve haver nada no sistema modificado o que é termodinamicamente impossível. Por exemplo, podemos supor que a temperatura ou pressão seja variada, ou a composição dos diferentes corpos no sistema, ou, se não houver pequenas variações que poderiam ser realmente realizadas e produziriam o

⁷ Gibbs ainda fala de equilíbrio instável, o qual não abordaremos nesse artigo.

⁸ *Vis viva* era o termo utilizado para se referir ao que chamamos hoje de energia cinética.

resultado necessário, nós podemos supor as próprias propriedades das substâncias a sofrer variação, sujeito às leis gerais da matéria. Se, então, houver qualquer tendência de mudança no sistema como inicialmente suposto, é uma tendência que pode ser totalmente verificada por uma variação infinitesimal nas circunstâncias do caso. Como esta suposição não pode ser permitida, devemos acreditar que um sistema está sempre em equilíbrio quando tem a maior entropia consistente com sua energia, ou, em outras palavras, quando tem a menor energia consistente com sua entropia. [3, p. 112 – tradução nossa]

Assim, a partir desse trecho, fica evidente que os resultados obtidos por Clausius para o Universo não são suficientes para dizer que o equilíbrio se dá no máximo de entropia. Gibbs busca detalhadamente argumentar que a máxima entropia é condição suficiente para o equilíbrio indicando que qualquer outra noção violaria as leis da termodinâmica.

2.3. Demonstração de que a condição apresentada é necessária

Por fim, Gibbs argumenta em favor da necessidade do teorema enunciado:

Ainda temos que provar que a condição enunciada é em cada caso necessário para o equilíbrio. É evidentemente assim em todos os casos em que as tendências ativas do sistema são equilibradas de forma que mudanças de todo tipo, exceto aquelas excluídas na declaração da condição de equilíbrio, podem ocorrer reversivelmente, (isto é, em ambas as direções positiva e a negativa), em estados do sistema diferentes infinitesimalmente do estado em questão. Neste caso, nós podemos omitir o sinal de desigualdade e escrever como a condição de tal estado de equilíbrio

$$(\delta\eta)_\epsilon = 0 \quad \text{e} \quad (\delta\epsilon)_\eta = 0$$

Mas para provar que a condição previamente enunciada é em todo caso necessária, deve ser demonstrado que sempre que um sistema isolado permanece sem mudança, se houver alguma variação infinitesimal em sua estado, não envolvendo uma mudança finita de posição de qualquer parte de sua matéria (mesmo uma parte infinitesimal), o que diminuiria sua energia por um quantidade que não é infinitamente pequena em relação às variações das grandezas que determinam o estado do sistema, sem alterar sua entropia, – ou, se o sistema tiver partes isoladas termicamente, sem alterar a entropia

de qualquer parte, – esta variação envolve mudanças no sistema que são prevenidas por suas forças passivas ou resistências à mudança análogas. Agora, conforme a variação descrita no estado do sistema diminui sua energia sem alterar sua entropia, deve ser considerado como teoricamente possível produzir essa variação por algum processo, talvez um muito indireto, de modo a ganhar uma certa quantidade de trabalho (acima de tudo gasto sobre o sistema). Portanto, podemos concluir que as forças ou tendências ativas do sistema favorecem a variação em questão, e esse equilíbrio não pode subsistir a menos que a variação seja evitada por forças passivas. [3, p. 114 – tradução nossa]

Comparando novamente o teorema de Gibbs com o resultado já obtido por Clausius, reconhecemos que, enquanto pelo Teorema de Clausius, pode-se obter que a entropia de um sistema isolado não pode diminuir ($\Delta S \geq 0$), Gibbs entende que afirmar que, no equilíbrio, a entropia é a máxima possível para aquele valor de energia demanda uma maior argumentação. Nesse sentido é que ele apresenta não somente a suficiência de seu enunciado tanto para o equilíbrio estável quanto neutro, mas também argumenta em favor de sua necessidade. Dessa forma, a discussão de Gibbs avança no sentido de mostrar que um sistema com energia constante que não atingiu o máximo de entropia, ainda não está em equilíbrio. Uma vez que o enunciado de máxima entropia e de mínima energia são detalhadamente justificados por Gibbs, eles são entendidos, pelo autor, como teoremas dentro da Termodinâmica.

3. A Equivalência Entre o Princípio de Máxima Entropia e Mínima Energia em Livros Didáticos que Apresentam as Leis da Termodinâmica

Kardar [2], em seu livro de Mecânica Estatística, apresenta um primeiro capítulo sobre termodinâmica, estruturado a partir das três leis. Ao apresentar a segunda Lei da Termodinâmica, Kardar demonstra os teoremas de Carnot e Clausius para, então, definir entropia e chegar na noção de que, em um sistema isolado, a entropia não pode diminuir: “Então um sistema adiabático atinge o valor máximo de entropia no equilíbrio uma vez que mudanças internas espontâneas podem somente aumentar S. A direção de aumento de entropia portanto aponta a flecha do tempo, e o caminho para o equilíbrio” [2, p. 16 – tradução nossa].

É interessante notar que Kardar não se dedica a uma longa discussão sobre a suficiência e necessidade do critério de equilíbrio como o faz Gibbs. Para ele, partindo do teorema de Clausius e chegando na noção de que a entropia de um sistema isolado não pode diminuir

é suficiente para determinar a máxima entropia como condição de equilíbrio.

Isso sugere que, hoje, a máxima entropia como condição de equilíbrio já é amplamente aceita pela comunidade científica, não demandando uma justificativa muito elaborada, como Gibbs precisou fazer em sua época. No mesmo capítulo, ainda, Kardar discute o que chama de condições de equilíbrio, em que apresenta a minimização da energia. Ao fazer isso, entretanto, Kardar não prova sua equivalência com o a maximização de entropia, justificando tal noção a partir da mecânica, em que o equilíbrio de um sistema se dá no mínimo de energia potencial.

Por outro lado, Oliveira [5], que também apresenta as leis da Termodinâmica, faz uma longa discussão sobre a equivalência entre maximização de entropia e minimização de energia, bem como discute suas implicações para Termodinâmica. Primeiramente, é interessante notar que Oliveira não trata tais noções como teoremas (como o fez Gibbs originalmente), mas como princípios, não os derivando do enunciado de Clausius ou Kelvin.

Isso significa que Oliveira re-enuncia a segunda Lei para que ela assuma *a priori* os enunciados de maximização de entropia e minimização da energia, o que é chamado pelo autor de Princípio de Clausius-Gibbs. Sobre a Segunda Lei, o autor comenta:

A segunda lei da termodinâmica é a lei que distingue a termodinâmica de outras áreas da física. Ao mesmo tempo, é uma lei fundamental da natureza que possui implicações que extrapolam a área da física. Diversos são seus enunciados e significados. (...) A segunda lei da termodinâmica deve ser entendida como consistindo de três partes. A primeira dela nos leva às definições de temperatura absoluta e de entropia. Combinada com o princípio de conservação de energia, ela nos permite construir o espaço termodinâmico e introduzir a relação fundamental de sistemas em equilíbrio. A segunda parte consiste na forma postulada por Gibbs para o princípio da máxima entropia. Ela nos conduz à propriedade de convexidade da entropia e às condições de estabilidade dos sistemas termodinâmicos em equilíbrio. Essas duas partes referem-se apenas a estados de equilíbrio e são representadas pelo princípio de Carnot e pelo princípio de Clausius-Gibbs, respectivamente. Esses dois princípios constituem conjuntamente a segunda lei da termodinâmica para sistemas em equilíbrio. [5, p. 44 – tradução nossa]

Assim, Oliveira já traz o Princípio de Clausius-Gibbs diretamente para a enunciação da segunda Lei, sem apresentá-la como um teorema. Tal proposta permite que se vá mais rapidamente ao ponto essencial da segunda lei sem precisar, necessariamente, passar por

todo estudo das máquinas térmicas como se faz em uma abordagem mais próxima do desenvolvimento histórico.

Um abordagem semelhante é apresentada por Reif [8], que enuncia a segunda lei da termodinâmica da seguinte forma:

Segunda Lei: Um macroestado de equilíbrio de um Sistema pode ser caracterizado por uma grandeza S (chamada “entropia”) que tem as propriedades: a. em qualquer processo em que o Sistema termicamente isolado vai de um macroestado a outro, a entropia tende a aumentar, i.e., $\Delta S \geq 0$. b. Se o Sistema não está isolado e passa por um processo quasi-estático infinitesimal que absorve calor δQ , então $dS = \frac{\delta Q}{T}$ onde T é uma grandeza característica do macroestado do sistema T . (T é chamado “temperatura absoluta” do sistema). [8, p. 122 – tradução nossa]

Com relação ao princípio de máxima entropia, Oliveira o expressa da seguinte forma: “a entropia do estado de equilíbrio irrestrito é maior ou igual àquela do estado de equilíbrio vinculado, desde que esses dois estados tenham a mesma energia” [5, p. 38]. O autor discute que esse princípio pode ser traduzido matematicamente da seguinte forma: suponhamos um gás em um recipiente cilíndrico, em equilíbrio, inicialmente com temperatura T_1 , pressão p_1 , volume V_1 , energia U_1 e entropia S_1 . O recipiente é formado por paredes laterais adiabáticas e rígidas. A base do cilindro é formada por uma parede rígida e diatérmica, e o recipiente é colocado em contato com um reservatório térmico com temperatura T_0 . O tampo do cilindro é formado por uma parede adiabática e móvel, sendo colocada em contato com um reservatório mecânico com pressão p_0 . Ao colocar o gás em contato com os reservatórios, o sistema passará de um equilíbrio vinculado para um novo equilíbrio irrestrito, de forma que, nesse processo, a entropia total do sistema não pode diminuir. Se expressarmos a entropia do gás no novo estado de equilíbrio por S_0 e a variação de entropia do reservatório térmico por $\frac{Q_{RT}}{T_0}$, temos, segundo o princípio de maximização da entropia:

$$S_0 - S_1 + \frac{Q_{RT}}{T_0} \geq 0 \quad (6)$$

Além disso, se todo o sistema está isolado, e chamarmos de U_1 a energia do gás no novo estado de equilíbrio, temos

$$U_0 - U_1 + Q_{RT} + p_0(V_0 - V_1) = 0 \quad (7)$$

Substituindo (6) em (7), Oliveira chega a seguinte expressão para o princípio de maximização de entropia:

$$(S_1 - S_0) - \frac{1}{T_0}(U_1 - U_0) - \frac{p_0}{T_0}(V_1 - V_0) \leq 0 \quad (8)$$

Por outro lado, o princípio de mínima de energia expressa que “a energia do estado de equilíbrio irrestrito é menor ou igual àquela do estado de equilíbrio

vinculado, desde que esses estados tenham a mesma entropia” [5, p. 38]. Consideramos, novamente, o gás no recipiente cilíndrico em contato com os reservatórios. Agora, entretanto, permitamos que o sistema chegue no equilíbrio de forma que sua entropia não se altere: Ou seja,

$$S_0 - S_1 + \frac{Q_{RT}}{T_0} = 0 \quad (9)$$

Pelo princípio de mínima energia, temos:

$$U_0 - U_1 + p_0(V_0 - V_1) + Q_{RT} \leq 0 \quad (10)$$

Substituindo Q_{RT} da expressão (9) em (10), Oliveira chega a

$$(U_1 - U_0) - T_0(S_1 - S_0) + p_0(V_1 - V_0) \geq 0 \quad (11)$$

que é equivalente a (8).

Na sequência, Oliveira apresenta uma importante discussão termodinâmica sobre estabilidade de sistemas termodinâmicos. Chamando (8) e (11) de condições gerais de equilíbrio termodinâmico, o autor mostra que condições de equilíbrio específicas podem ser obtidas estudando casos particulares dessas desigualdades. Mais especificamente, Oliveira mostra que do Princípio de Clausius-Gibbs decorre que a capacidade térmica isocórica e isobárica bem como a compressibilidade adiabática e isotérmica devem ter valores não-negativos.

4. A Equivalência Entre o Princípio de Máxima Entropia e Mínima Energia na Apresentação de Callen

Callen [3], como discutimos na introdução, apresenta a Termodinâmica a partir de quatro postulados e não das Leis. No capítulo 5 (Formulações Alternativas e Transformada de Legendre), Callen apresenta a discussão sobre a equivalência entre o Princípio de Máxima Entropia e de Mínima Energia. Em especial, Callen expressa o Princípio de Máxima entropia da seguinte forma: “**Princípio da maximização de entropia:** O valor de equilíbrio de qualquer parâmetro interno é aquele que maximiza a entropia para o valor dado de energia interna total” [3, p. 133 – tradução nossa].

Ou seja, para que a entropia seja máxima, deve-se ter um sistema composto, isolado (com energia total constante). Para esse caso, na ausência de um vínculo interno (como a troca de uma parede adiabática por uma diatérmica), tem-se que, no novo estado de equilíbrio, os parâmetros maximizam a entropia. Por outro lado, o princípio de minimização da energia é enunciado por Callen da seguinte forma: “**Princípio do mínimo de energia.** O valor de equilíbrio de qualquer parâmetro interno é tal que minimiza a energia para o valor dado da entropia total” [3, p. 133 – tradução nossa].

Como se pode perceber, os dois princípios afirmam que para um estado de equilíbrio qualquer, os parâmetros

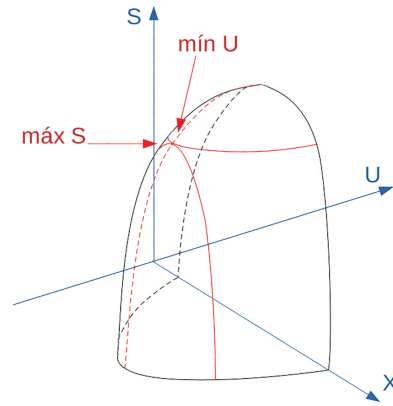


Figura 1: Uma representação da entropia como função da energia interna U e de um parâmetro interno qualquer X (em unidades arbitrárias). Identificamos que o estado de equilíbrio satisfaz ao mesmo tempo os dois princípios (adaptada de [4]).

satisfazem, ao mesmo tempo, ambas condições. A equivalência entre o princípio da máxima entropia e da mínima energia pode ser facilmente percebido por um argumento geométrico. Segundo os postulados da termodinâmica, a entropia é uma função monotônica crescente da energia e , uma vez que ela é um máximo no equilíbrio, ela deve ser uma função côncava de qualquer parâmetro extensivo X , isto é $\frac{\partial^2 S}{\partial x^2} \leq 0$. Isso é representado na Figura 1.

Para uma energia qualquer, identificamos o ponto de maior entropia. A partir disso, traçamos uma linha horizontal, identificando os pontos de mesma entropia. Pode-se verificar visualmente que o ponto de menor energia na linha que une os estados de mesma entropia é o ponto de maior entropia na linha que une os estados de mesma energia.

Dessa forma, graficamente, podemos entender que um estado de equilíbrio sempre satisfaz ao mesmo tempo os dois princípios variacionais. Ele é, ao mesmo tempo, o estado de maior entropia para todos os estados de mesma energia e , também, o estado de menor energia para todos os possíveis estados de mesma entropia.

Callen, entretanto, avança em sua explicação, propondo entender tal igualdade também do ponto de vista dos processos que se podem usar para levar ao equilíbrio:

Novamente, qualquer estado de equilíbrio pode ser caracterizado como um estado de máximo entropia para determinada energia ou como um estado de energia mínima para determinada entropia. Mas esses dois critérios, no entanto, sugerem duas maneiras diferentes de atingir o **equilíbrio**. Como uma ilustração específica dessas duas abordagens para equilíbrio, considere um pistão originalmente fixado em algum ponto de um cilindro. Estamos interessados em colocar o sistema em equilíbrio sem a restrição na

posição do pistão. Podemos simplesmente remover a restrição e permitir que o equilíbrio se estabeleça espontaneamente; a entropia aumenta e a energia é mantida constante pela condição de isolamento. Este é o processo sugerido pelo princípio de máxima entropia. Alternativamente, podemos permitir que o pistão se mova muito lentamente, realizando trabalho reversível em um agente externo até que ele se mova para a posição que iguala a pressão nos dois lados. Durante este processo, a energia é retirada do sistema, mas sua entropia permanece constante (o processo é reversível e sem fluxos de calor). Este é o processo sugerido pelo princípio de mínima energia. O fato vital que desejamos enfatizar, no entanto, é que independente de se o equilíbrio é provocado por qualquer um desses dois processos, ou por qualquer outro processo, o estado de equilíbrio final em cada caso satisfaz ambas as condições extremas. [3, p. 136 – tradução nossa; grifo nosso]

Callen identifica a possibilidade de atingir-se o equilíbrio por dois processos distintos. Cada um deles representa “o equilíbrio” obtido ou com energia ou com entropia constante. Ao falar disso, e usar o termo “o equilíbrio”, poderia se entender que o estado de equilíbrio obtido, ao final dos dois processos seria o mesmo. Callen, em nenhum momento, afirma isso explicitamente; mas pode-se ficar com a impressão de que ambos os processos levam ao mesmo estado de equilíbrio. Para discutir esse problema, reproduzimos a demonstração de Callen sobre a condição de equilíbrio usando os dois princípios e, na sequência, demonstramos a expressão de temperatura obtida por processos que corresponderiam ao proposto por Callen e mostramos as diferenças que surgem nos dois casos.

4.1. A condição de equilíbrio térmico na formulação da entropia segundo Callen

Suponha dois corpos inicialmente separados por uma parede fixa e adiabática, e isolados do resto universo. A parede interna é, então, trocada por uma parede fixa e diatérmica. Para calcular a condição de equilíbrio, partimos da expressão de conservação da energia:

$$U = U_1 + U_2 = \text{constante} \quad (12)$$

Em que U é a energia total do sistema composto, e U_1 e U_2 são as energias internas dos dois subsistemas. De (12), temos:

$$dU = dU_1 + dU_2 = 0 \quad (13)$$

E, portanto,

$$dU_1 = -dU_2 \quad (14)$$

Ademais, de acordo com o segundo postulado, a entropia de um sistema composto é simplesmente a soma das entropias dos subsistemas:

$$S_{total}(U_1, U_2) = S_1(U_1) + S_2(U_2) \quad (15)$$

Sendo que a entropia do sistema 1 (S_1) é função da sua energia (U_1) e a entropia do corpo 2 (S_2) é função de sua energia (U_2). No equilíbrio, a entropia total do sistema deve ser máxima, o que pode ser expresso pela condição

$$dS = 0 \quad (16)$$

E, portanto, tem-se que

$$\begin{aligned} dS(U_1, U_2) &= \frac{\partial S}{\partial U_1} dU_1 + \frac{\partial S}{\partial U_2} dU_2 \\ &= \frac{\partial S_1}{\partial U_1} dU_1 + \frac{\partial S_2}{\partial U_2} dU_2 = 0 \end{aligned} \quad (17)$$

Partindo da definição de temperatura, isto é, $T \equiv \frac{\partial U}{\partial S}$, temos, das equações (14), (15) e (17), que

$$dS = \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) dU_1 = 0 \quad (18)$$

O que resulta em

$$T_1 = T_2 \quad (19)$$

A condição de equilíbrio térmico, portanto, para um sistema isolado (com energia constante), considerando a maximização da entropia, é a igualdade de suas temperaturas.

4.2. A condição de equilíbrio térmico na formulação da energia segundo Callen

Suponha dois corpos com diferentes condições iniciais e colocados em contato, de tal forma que, virtualmente, possa se inspecionar o que acontece em diferentes estados de mesma entropia. Tal restrição pode ser expressa como

$$S = S_1 + S_2 = \text{constante} \quad (20)$$

Portanto,

$$dS = dS_1 + dS_2 = 0 \quad (21)$$

E

$$dS_1 = -dS_2 \quad (22)$$

Além disso, temos que energia é aditiva

$$U(S_1, S_2) = U(S_1) + U(S_2) \quad (23)$$

Assumindo o princípio de minimização de energia, tem-se que no equilíbrio:

$$dU = 0 \quad (24)$$

Logo, tem-se que

$$\begin{aligned} dU(S_1, S_2) &= \frac{\partial U}{\partial S_1} dS_1 + \frac{\partial U}{\partial S_2} dS_2 \\ &= \frac{\partial U_1}{\partial S_1} dS_1 + \frac{\partial U_2}{\partial S_2} dS_2 = 0 \end{aligned} \quad (25)$$

Utilizando a definição de temperatura ($T = \frac{\partial U}{\partial S}$) e a equação (11), (12) e (14) tem-se que

$$dU = (T_1 - T_2)dS_1 = 0 \quad (26)$$

Portanto,

$$T_1 = T_2 \quad (27)$$

Novamente, obtivemos o fato de que as temperaturas são iguais. Ao obter tal resultado, Callen afirma: “O princípio do mínimo de energia, portanto, nos fornece a mesma condição de equilíbrio térmico, como encontramos anteriormente usando o princípio de maximização da entropia.” [3, p. 136 – tradução nossa]

4.3. A Temperatura de Equilíbrio obtida com dois processos distintos

A condição de equilíbrio obtida por Callen é uma condição genérica. Na verdade, ela indica que o mesmo estado de equilíbrio atende aos dois princípios simultaneamente, como apresentamos ao explicar a Figura 1. Vamos mostrar, entretanto, que, se fizermos dois processos distintos (um com energia constante e outro com entropia constante), como propõe Callen, não chegaremos ao mesmo estado de equilíbrio.

Nessa seção, seguiremos as discussões já presentes na Revista Brasileira de Ensino de Física [4, 5]. Supomos dois corpos com capacidade térmica C_1 e C_2 e temperaturas iniciais T_1 e T_2 . Os dois corpos estão em contato térmico, mas estão isolados do resto do universo. C_1 e C_2 são constantes. Ao final, no equilíbrio, o corpo 1 atinge a temperatura T_{1f} e o corpo 2 atinge a temperatura T_{2f} . Uma vez que o sistema está isolado, a energia é constante:

$$C_1(T_{1f} - T_{1i}) + C_2(T_{2f} - T_{2i}) = 0 \quad (28)$$

Isolando T_{2f} , temos

$$T_{2f} = T_{2i} - \frac{C_1}{C_2}(T_{1f} - T_{1i}) \quad (29)$$

A variação total de entropia é

$$\Delta S = C_1 \ln \left(\frac{T_{1f}}{T_{1i}} \right) + C_2 \ln \left(\frac{T_{2f}}{T_{2i}} \right) \quad (30)$$

Substituindo (29) em (30):

$$\Delta S = C_1 \ln \left(\frac{T_{1f}}{T_{1i}} \right) + C_2 \ln \left(1 - \frac{C_1}{C_2 T_{2i}} (T_{1f} - T_{1i}) \right) \quad (31)$$

Considerando que a condição de equilíbrio é a que conduz à máxima variação de entropia, podemos derivar ΔS em relação a T_{1f} e igualar a zero,

$$\frac{\partial \Delta S}{\partial T_{1i}} = \frac{C_1}{T_{1f}} + C_2 \cdot \frac{1}{1 - \frac{C_1}{C_2 T_{2i}} (T_{1f} - T_{1i})} \left(-\frac{C_1}{C_2 T_{2i}} \right) = 0 \quad (32)$$

Portanto,

$$T_{1f} = \frac{C_1 T_{1i} + C_2 T_{2i}}{C_1 + C_2} \quad (33)$$

Substituindo em (33) em (29), tem-se que

$$T_{2f} = \frac{C_1 T_{1i} + C_2 T_{2i}}{C_1 + C_2} \quad (34)$$

O que nos dá a condição de equilíbrio

$$T_{1f} = T_{2f} \quad (35)$$

Assim, a expressão (35) está de acordo com o que foi exposto por Callen. A condição de equilíbrio é a igualdade das temperaturas. Ademais, as expressões (33) e (34) indicam que, no caso de um sistema isolado (com energia constante), as temperaturas finais são uma média ponderada das temperaturas iniciais. No caso em que $C_1 = C_2$, tem-se que:

$$T_{1f} = T_{2f} = \frac{(T_{1i} + T_{2i})}{2} \quad (36)$$

De forma análoga, permitimos que dois sistemas com temperaturas iniciais e capacidades térmicas distintas atinjam o equilíbrio por processos que mantenham a entropia do sistema constante, podendo variar sua energia⁹. Assim

$$\Delta S = C_1 \ln \left(\frac{T_{1f}}{T_{1i}} \right) + C_2 \ln \left(\frac{T_{2f}}{T_{2i}} \right) = 0 \quad (37)$$

Isso nos dá a seguinte relação

$$\frac{T_{1f}^{C_1} T_{2f}^{C_2}}{T_{1i}^{C_1} T_{2i}^{C_2}} = 1 \quad (38)$$

Então, isolando T_{2f} :

$$T_{2f} = \left[\frac{T_{1i}^{C_1} T_{2i}^{C_2}}{T_{1f}^{C_1}} \right]^{\frac{1}{C_2}} \quad (39)$$

Nesse caso, tem-se que a energia total do sistema é dada por

$$U = U_0 + C_1(T_{1f} - T_{1i}) + C_2(T_{2f} - T_{2i}) \quad (40)$$

⁹ Obrigatoriamente, esse sistema precisa estar aberto para troca de energia com o meio externo.

Podemos substituir (39) em (40). Uma vez que a temperatura final de equilíbrio minimiza a energia total, tem-se que

$$\frac{\partial U}{\partial T_{1f}} = C_1 + \frac{C_2 T_{1i}^{C_2} T_{2i} \left(-\frac{C_1}{C_2}\right)}{T_{1f}^{C_2+1}} = 0 \quad (41)$$

E, portanto,

$$T_{1f} = \left(T_{1i}^{C_1} T_{2i}^{C_2}\right)^{\frac{1}{C_1+C_2}} \quad (42)$$

Substituindo (42) em (39), encontra-se que

$$T_{2f} = \left(T_{1i}^{C_1} T_{2i}^{C_2}\right)^{\frac{1}{C_1+C_2}} \quad (43)$$

Concluimos, portanto,

$$T_{1f} = T_{2f} \quad (44)$$

No caso de um processo que mantém a entropia do sistema constante, a condição de equilíbrio é a igualdade de temperatura. Notamos, entretanto, que no caso da minimização da energia a temperatura final é uma média geométrica (e não aritmética) das temperaturas, ponderada pelas capacidades térmicas. No caso em que $C_1 = C_2$, tem-se que:

$$T_{1f} = T_{2f} = \sqrt{T_{1i} \cdot T_{2i}} \quad (45)$$

Assim, embora a condição geral de equilíbrio seja a mesma, conduzir um sistema composto ao equilíbrio mantendo a energia constante ou a entropia constante não leva ao mesmo estado final. A partir do que foi discutido, entendemos que é importante, no contexto didático, ressaltar o fato de que a equivalência entre o princípio da máxima entropia e da mínima energia deve ser entendido a partir do que foi discutido na nota de rodapé 1 e na discussão sobre a Figura 1. Isso não significa que podemos levar o sistema ao equilíbrio por processos distintos e ainda obter o mesmo estado final.

A impossibilidade de se chegar ao mesmo estado pelos dois processos também pode ser entendida graficamente. Na Figura 2, identificamos um ponto arbitrário para representar um estado inicial arbitrário. Na sequência, procuramos o estado de maior entropia para mesma energia e o estado de mesma entropia com menor energia possível. Pode-se ver, na Figura 2, que os estados finais não são os mesmos.

Cada um dos dois pontos de equilíbrio representados na Figura 2 é, ao mesmo tempo, o estado de menor energia quando comparado aos demais estados de mesma entropia, e cada um também é o estado de maior entropia para os estados de mesma energia. Ou seja, ambos satisfazem os dois princípios; mas são estados de energias distintas e entropias distintas, e, como vimos, com temperaturas distintas.

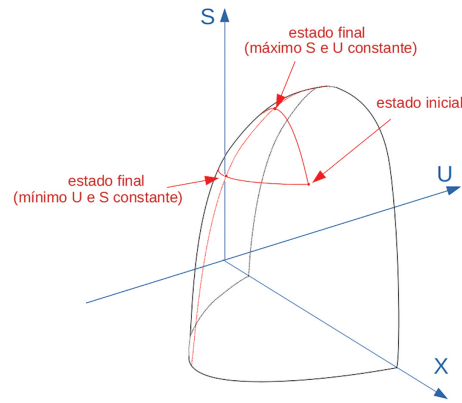


Figura 2: Um sistema sendo levado ao equilíbrio mantendo sua energia constante e mantendo sua entropia constante. O estado de equilíbrio obtido não é o mesmo (adaptada de [4]).

Por fim, um último detalhe importante é que, quando o processo de termalização se dá entre um corpo e um banho térmico (isto é, $C_2 \gg C_1$), ambas as equações (33) e (45) (obtidas com energia e entropia constantes) conduzem ao mesmo resultado, isto é, a temperatura de equilíbrio é a temperatura do banho térmico (T_2). Dessa forma, no caso de um termalização com banho térmico pode-se usar qualquer um dos dois princípios de forma indistinta.

5. Considerações Finais: Implicações Para o Ensino de Termodinâmica

Teorias físicas são formadas por um conjunto de enunciados com diferentes *status* epistemológicos: como princípios, definições, e teoremas [7]. É importante entender tais diferenças para que se possa obter uma compreensão da estrutura lógica da teoria. Em especial, Bunge [15] resalta a importância de organizar as teorias físicas em sistemas postulacionais. Como já dissemos, os postulados formam a estrutura lógica da teoria, contendo enunciados que apresentam o formalismo matemático da teoria e termos não-lógicos. A teoria ainda conta com regras de correspondência, que ligam os postulados aos dados empíricos, e a interpretação da teoria (conjuntos de enunciados que falam sobre a realidade explicada pela teoria, mas que não afetam os resultados experimentais). Uma mesma teoria pode apresentar mais de uma axiomatização. Dessa forma, organizar uma teoria em postulados não significa tirar seu potencial criativo. Pelo contrário, permite que se entenda a estrutura da teoria, permitindo, possivelmente, até perceber possíveis lacunas a serem exploradas. Tal noção levanta questões importantes para o contexto didático.

Discute-se no contexto do Ensino de Mecânica Quântica [16], por exemplo, que, no geral, abordagens que se aproximam da construção histórica da teoria não enfatizam as diferenças estruturais e lógicas entre

diferentes enunciados, enquanto uma abordagem postulacional pode levar os estudantes rapidamente ao cerne da teoria. Por isso, existe uma ampla defesa na área de ensino de mecânica quântica a favor de abordagens postulacionais no ensino de Física, o que ficou conhecido como escola alemã [16]. De acordo com essa abordagem, os alunos aprendem rapidamente a manipular as ferramentas matemáticas da teoria, aprendendo a resolver os problemas exemplares do campo de pesquisa. Por outro lado, a abordagem histórica pode dar sentido mais facilmente à teoria em comparação com a abordagem postulacional, que pode ser demasiadamente abstrata.

No caso da Termodinâmica, historicamente, podemos reconhecer o desenvolvimento de suas leis, seguidas do desenvolvimento de dois teoremas propostos por Gibbs sobre a condição de equilíbrio termodinâmico. Tais teoremas (portanto, deriváveis das leis) estabelecem que, no equilíbrio, a entropia assume o máximo valor para aquela energia ou, inversamente, a energia assume o menor valor possível para aquela entropia. Mostramos, nesse artigo, trechos do artigo original de Gibbs, em que o autor apresenta a equivalência entre os dois enunciados, bem como sua suficiência e necessidade para o estabelecimento da condição de equilíbrio termodinâmico.

No contexto do ensino contemporâneo de Termodinâmica, tal discussão pode ser apresentada, também, no contexto das Leis da Termodinâmica ou, alternativamente, no contexto da apresentação dos postulados de Callen. Após mostrar a apresentação original de Gibbs, discutimos como os teoremas de máxima entropia e mínima energia são, hoje, apresentados no contexto didático.

De uma forma geral, primeiramente, pode-se perceber que Gibbs precisou justificar seus teoremas de forma muito mais detalhada do que se apresenta atualmente. Sua preocupação em mostrar a equivalência, suficiência e necessidade de seu teorema não aparece de forma tão detalhada nos livros atuais. Tal processo de redução é natural e esperado, uma vez que, com o tempo, determinadas afirmações que poderiam parecer novas ou pouco compreensíveis na época de sua proposição se tornam bem estabelecidas ao longo do tempo, não demandando tanta justificação [17].

Em um livro didático que fala das leis da termodinâmica, temos a enunciação da máxima entropia como uma consequência do teorema de Clausius [2]. O fato de que, em um sistema isolado, a entropia não pode diminuir ($\Delta S \geq 0$) é suficiente para implicar que a máxima entropia é a condição de equilíbrio. Outros dois livros, entretanto, trazem a proposição de Gibbs já para o enunciado da Segunda Lei da Termodinâmica, trocando seu *status* para um princípio [5, 8]. Em especial, Oliveira apresenta tal princípio (sob o nome de Princípio Clausius-Gibbs), mostra sua equivalência, e demonstra sua relação com condições específicas de equilíbrio termodinâmico, a dizer, a não-negatividade de coeficientes termodinâmicos.

Por outro lado, no livro de Callen [4], a maximização de entropia é apresentada no seu terceiro postulado – não sendo, portanto, justificada de forma alguma. Nesse sentido, o leitor perde a conexão desse princípio com outros conceitos e noções termodinâmicas bastante concretos. Em seu capítulo 5, Callen mostra a equivalência da maximização de entropia com o que chama de princípio de minimização de energia, apresentando argumentos físicos e matemáticos para tal equivalência.

Mostramos no artigo que a apresentação de Callen pode induzir ao equívoco de se pensar que, ao se levar um sistema termodinâmico para o equilíbrio com entropia constante ou com energia constante, poderia se chegar no mesmo estado de equilíbrio. Embora a condição de equilíbrio seja a mesma (isto é, a temperatura dos subsistemas é igual), a temperatura final obtida em cada caso é diferente – fato que não é enfatizado por Callen.

Assim, embora a abordagem postulacional e a abordagem das três leis possam ser consideradas equivalentes, podemos concluir que, no que tange ao problema da equivalência entre o princípio de mínima energia e máxima entropia, a abordagem abstrata de Callen pode dificultar a compreensão do significado físico associado ao formalismo estudado. Ademais, a partir da apresentação de Callen, não se faz uma relação direta com as condições específicas de equilíbrio, como propõe Oliveira, de forma que a discussão de Callen pode parecer demasiadamente fragmentada.

Por fim, ao trazer a discussão original de Gibbs, reforçamos a importância de complementar os textos didáticos contemporâneos com textos históricos originais, como uma forma de não somente motivar os alunos, mas também explicitar as preocupações e construções originais, que levaram ao desenvolvimento da Teoria como a conhecemos hoje. Esperamos, com esse trabalho, contribuir para o esclarecimento dos detalhes conceituais que envolvem a equivalência entre o Princípio de Máxima Entropia e Mínima Energia bem como para o ensino de Termodinâmica de uma forma geral, promovendo uma primeira discussão sobre as diferenças epistemológicas e didáticas entre a apresentação das leis e dos postulados da Termodinâmica.

Referências

- [1] M. Jammer, *The Philosophy of Quantum Physics* (John Wiley & Sons, New York, 1974).
- [2] M. Kardar, *Statistical Physics of Particles* (Cambridge University Press, Cambridge, 2007).
- [3] J.W. Gibbs, *Trans. Connect. Acad.* **3**, 108 (1876).
- [4] H.B. Callen, *Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics* (John Wiley & Sons, New York, 1985).
- [5] M.J. Oliveira, *Termodinâmica* (Livraria da Física, São Paulo, 2005).
- [6] S.R.A. Salinas, *Introdução à Física Estatística* (EDUSP, São Paulo, 2013).
- [7] R. Karam e O. Krey, *Sci. Educ.* **24**, 661 (2015).

- [8] F. Reif, *Fundamentals of Statistical and thermal physics* (McGraw-Hill, New York, 1965).
- [9] F.M.S. Lima, Rev. Bras. Ens. Fís. **37**, 1701 (2015).
- [10] W.H.C. Freire e D. Leite, Rev. Bras. Ens. Fís. **38**, 1702 (2016).
- [11] S. Carnot, *Reflection of the motive power of heat* (John Wiley & Sons, New York, 1897).
- [12] H. Chang, em: *The Oxford Handbook of the History of Physics* (Oxford University Press, Oxford, 2013), p. 473.
- [13] O. Darrigol, em: *Séminaire Poincaré 2* (Paris, 2003).
- [14] R. Clausius, *The Mechanical Theory of Heat with its applications to the steam-engine and to the physical properties of bodies* (John Van Voorst, London, 1867).
- [15] M. Bunge, *Física e Filosofia* (Perspectiva, São Paulo, 2015).
- [16] F. Ostermann e M. A. Moreira, Investig. em Ensino Ciências **5**, 23 (2000).
- [17] N.W. Lima, M.M. Nascimento, C. Cavalcanti e F. Ostermann, Rev. Bras. Ens. Fís. **42**, e20190134 (2020).