

chester. Ao se começar a escrever a história da teoria atômica foram esquecidas suas origens, a sequência de idéias foi invertida. Foi o próprio Thomas Thomson que iniciou esse processo, em 1830, com Dalton vivo e ativo: "Mr. Dalton informed me that the atomic theory first occurred to him during his investigations of olefiant gas and carburetted hydrogen gases, at that time imperfectly understood, and the constitution of which was first fully developed by Mr. Dalton himself. It was obvious... that the constituents of both were carbon and hydrogen, and nothing else. He found further, that if we reckon the carbon in each the same, then carburatted hydrogen gas contains exactly as much hydrogen as olefiant gas does. This determined him to state the rations os these constituents in numbers, and consider the olefiant gas as a compound of one atom of carbon and one atom of hydrogen, and carburetted hydrogen of one atom of carbon and two atoms of hydrogen. The idea thus conceived was applied to carbonic oxide, water, ammonia, etc., and numbers representing the atomic weights of oxygen, azote, etc., *deduced*".

Assim começou a interpretação *dedutiva* da teoria atômica, que, ademais, seria originária de problemas de química analítica. Na realidade a teoria de Dalton serviu bem a Química, mas suas origens estavam mais relacionadas com os ventos do Atlântico e com a força motriz do vapor, do que com os problemas da análise química; sua gênese, de-

corrente mais da intuição científica do seu autor do que de deduções rigorosas.

REFERÊNCIAS

- 1 Greenaway, F.; "John Dalton and the Atom", Cornell University Press (1966) p. 231.
- 2 Rheinboldt, H.; "Balança e Pesagens na Época Preclássica da Química", *Seleta Química* (1945) 3.
- 3 Escrevi essas linhas num momento de recordação dos meus anos de estudante em São Paulo, na década de 40. Heinrich Rheinboldt (1891-1955), notável químico inorgânico e historiador da Química, foi o criador e primeiro diretor do Instituto de Química da USP e uma influência marcante na Química brasileira.
- 4 Roscoe, H.E.; Harden A.; "A New View of the Origin of Dalton's Atomic Theory", London (1986).
- 5 Em muitos livros de texto a teoria de Dalton continua sendo ensinada como um exemplo do *método dedutivo*, quando na realidade sua gênese foi uma vitória da *intuição científica*.
- 6 Rheinboldt também escreveu uma pequena mas admirável nota biográfica desse atormentado químico alemão (ref.(2) p. 119-126).

HISTÓRIAS DA QUÍMICA

O SEGUNDO PRINCÍPIO DA TERMODINÂMICA E O DEMÔNIO DE MAXWELL – UMA VISÃO HISTÓRICA

Breno Marques da Silva* e Artur de Jesus Motheo

*Instituto de Física e Química de São Carlos – USP;
13560 – São Carlos (SP).*

(recebido em 20/02/87)

ABSTRACT

The story of the Maxwell's demon has been rarely used in the teaching of thermodynamics, and in addition to it, there is also very few literature about the subject, what unfortunately represents a great fault. The knowledge of this story is extremely necessary in order to have a good understanding of the concept of entropy and of the second law of thermodynamics.

The aim of this present paper is to improve this situation. This work is a historical review of the "Maxwell's demon" paradox.

INTRODUÇÃO

A ciência que estuda as transformações térmicas e as conversões recíprocas de calor em trabalho, a termodinâmica, conta com alguns princípios que possibilitam a proposição de todo um sistema de leis.

O primeiro princípio da termodinâmica simplesmente estabelece que, na conversão de calor em trabalho, existe uma relação quantitativa definida entre o calor convertido e o trabalho realizado, mas nada esclarece sobre a máxima quantidade de trabalho que pode ser obtida a partir de uma dada quantidade de calor. A resposta a essa questão é fornecida pelo segundo princípio da termodinâmica. De fato, ele trata da evolução das transformações em sistemas isolados, evolução esta que invariavelmente tem um sentido pre-

* Endereço Permanente: Departamento de Química – Universidade Federal de Ouro Preto; 35400 – Ouro Preto (MG).

ferencial para se realizar. Finalmente, para suprir as limitações das funções definidas com o auxílio das leis anteriores, é adotado o terceiro princípio. Este foi de várias formas enunciado, como por exemplo, na versão de Planck que diz que a entropia de um sólido é nula a temperatura do zero absoluto.

O objeto deste trabalho é o chamado Demônio de Maxwell, o qual desempenhou um papel importante no estabelecimento do segundo princípio da termodinâmica. Tal ser hipotético, constituído até de certas propriedades humanas, cooperou imensamente para a compreensão do conceito de entropia. Esse demônio teve longa vida: "nasceu" em 1871 pelos argumentos de James Clerck Maxwell e "morreu" em 1951, quando a análise "correta" para o problema foi formulada por León Brillouin. O demônio de Maxwell, durante todo este tempo, constituiu um paradoxo. Tratava-se de um dispositivo por meio do qual se poderia violar a segunda lei da termodinâmica. A história deste paradoxo mostra como foi difícil a sua solução e comprova a sólida relação existente entre a física estatística e o segundo princípio da termodinâmica.

O objetivo deste artigo é revisar criticamente as principais tentativas de resolução do problema e mostrar as profundas consequências que este paradoxo deixou sobre o pensamento científico. Além disto, tenta-se mostrar também que a resolução do problema pode ter sido, sob alguns aspectos, temporária, e portanto, permanece a polêmica.

O SURGIMENTO DO DEMÔNIO DE MAXWELL

Em 11 de dezembro de 1867, James Clerck Maxwell (1831-1879) escreveu uma carta a seu amigo e professor de filosofia natural em Edinburgh, Peter Guthrie Tait. A carta continha um curioso trecho, no qual ele considera um gás em um recipiente fechado, isolado e dividido em duas porções *A* e *B* por um diafragma contendo um buraco, com a porção *A* tendo uma temperatura maior que a porção *B*¹:

"Now conceive a finite being who knows the paths and velocities of all the molecules by simple inspection but who can do no work except to open and close a hole in the diaphragm by means of a slide without mass... This being would open and close a hole in the diaphragm, and would alternately let molecules from *A* and from *B* pass through the hole, selecting the molecules so that faster molecules in *B* would pass into *A*, while slower molecules from *A* would pass into *B*. The result of this process would be that energy in *A* is increased and that in *B* is diminished; that is, the hot system has got hotter and the cold colder and yet no work has been done, only the intelligence of a very observant and neat-fingered being has been employed".

Estas idéias foram reafirmadas em 1871, quando Maxwell publicou um livro chamado "*Theory of Heat*" em cuja parte final, página 328, consta uma observação sob o título "*Limitation of the Second Law of Thermodynamics*"²:

"One of the best established facts in thermodynamics is that it is impossible in a system enclosed in an envelope

which permits neither change of volume nor passage of heat, and in which both the temperature and the pressure are everywhere the same, to produce any inequality of temperature or of pressure without the expenditure of work. This is the second law of thermodynamics, and it is undoubtedly true so long as we can deal with bodies only in mass and have no power of perceiving or handling the separate molecules of which they are made up. But if we conceive a being whose faculties are so sharpened that he can follow every molecule in its course, such a being, whose attributes are still as essentially finite as our own, would be able to do what is at present impossible to us. For we have seen that molecules in a vessel full of air at uniform temperature are moving with velocities by no means uniform though the mean velocity of any great number of them, arbitrarily selected, is almost exactly uniform. Now let us suppose that such a vessel is divided into two portions *A* and *B*, by a division in which there is a small hole, and that a being, who can see the individual molecules, opens and closes this hole, so as to allow only the swifter molecules to pass from *A* to *B*, and only the slower ones to pass from *B* to *A*. He will thus, without expenditure of work, raise the temperature of *B* and lower that of *A*, in contradiction to the second law of thermodynamics".

Este ser hipotético, invocado quase que de improviso por Maxwell nas passagens precedentes, ficou conhecido por demônio de Maxwell, e frequentou o mundo dos físicos por quase um século. Muitos acreditam que o demônio tenha sido a saída de momento que Maxwell teve para opor a idéia da "morte" térmica do universo. Quanto seriamente Maxwell compreendeu e deu importância a seu demônio é discutível, mas em qualquer caso, ele não publicou nenhuma idealização de dispositivos que pudessem testar suas hipóteses. Por outro lado, o demônio de Maxwell serviu de tema de discussão entre proeminentes cientistas por muitos anos, pois tratava-se de um paradoxo. O dispositivo de Maxwell era um meio através do qual se poderia violar a segunda lei da termodinâmica, a lei do crescimento da entropia em sistemas isolados. Assim, haveria a possibilidade de se construir máquinas de movimento perpétuo, derivando suas ações mecânicas, por exemplo, das diferenças de temperaturas entre os compartimento *A* e *B* do recipiente isolado de Maxwell. Um sistema prático de tal tipo, imune à segunda lei da termodinâmica, teria consequências econômicas fantásticas, e talvez por esta razão, o paradoxo intrigou não somente físicos mas também engenheiros.

A SITUAÇÃO DA TERMODINÂMICA NO SÉCULO PASSADO

Em 1840, o médico Robert Mayer deixou registrado em seu diário de uma viagem a ilha de Java, algumas observações³. Numa delas, ele se referia ao fato de que quando provocava sangrias nos marinheiros enfermos, o sangue de suas veias não era escuro, como estava acostumado a ver o médico europeu, mas sim vermelho vivo. Mayer idealizou uma explicação incomum para a sua época: a de que o homem é similar a uma máquina térmica, e o calor que des-

prende de seu corpo surge como resultado da combustão do "oxigênio" contido no seu sangue. Os resíduos da combustão levados pelas veias aos pulmões escurecem o sangue. Como os homens de regiões frias sofrem mais perdas de calor, necessitam de uma maior quantidade de combustão interna, portanto haveria mais resíduos e o sangue venoso destes seria mais escuro. Estas idéias foram absolutamente incompreendidas naquela ocasião. Em 1841, Mayer enviou um confuso artigo para a revista "*Anaes de Física*", editada por Poggendorff, e sequer mereceu resposta. No ano seguinte, com a ajuda do fisiólogo Liebig publicou numa revista de química um trabalho melhor elaborado. Somente em 1845 pôde Mayer escrever um detalhado trabalho sobre suas idéias, "*O Movimento Orgânico e sua Relação com o Metabolismo*". Nesta época, já estava então claramente estabelecido para Mayer o princípio da conservação da energia. Porém seu trabalho não atraiu os físicos e nem mesmo foi aceito pelos biólogos.

R. Mayer teve um trágico destino. Passou dez anos em um manicômio, e apenas em 1878, poucos anos antes de sua morte foi reconhecido. Durante os anos em que Robert Mayer tentava inutilmente convencer o mundo científico de suas idéias, James Joule desenvolvia teorias semelhantes em Manchester, Inglaterra. Com um certo suporte experimental, Joule determinou o equivalente mecânico do calor em 1841. Já no final desta década, um novo impulso foi dado por Helmholtz à lei de conservação da energia, mesmo sem dar explícitas referências aos trabalhos de Mayer.

Em 1824, o engenheiro francês Sadi Carnot, aos 28 anos de idade, publicou o livro "*Réflexions sur la Puissance Motrice du Feu*". Neste livro ele estabelece o conceito de temperatura, e baseando-se no modelo do calórico, descreve a lei que governa a transformação de calor em trabalho, a segunda lei da termodinâmica. A genialidade e o poder de abstração envolvidos neste fantástico trabalho são exemplificados no seguinte trecho⁴:

"The phenomenon of the production of motion by heat has not been considered from a sufficiently general point of view. We have considered it only in machines the nature and mode of action of which have not allowed us to take in the whole extent of application of which it is susceptible. In such machines the phenomenon is, in a way, incomplete. It becomes difficult to recognize its principles and study its laws.

In order to consider in the most general way the principle of the production of motion by heat, it must be considered independently of any mechanism or any particular agent. It is necessary to establish principles applicable not only to steam-engines but to all imaginable heat-engines, whatever the working substance and whatever the method by which it is operated".

Sadi Carnot morreu em 1832 durante uma epidemia de cólera que varreu Paris, sem que suas idéias recebessem qualquer crédito. Ao morrer, Carnot deixou algumas anotações em um pequeno caderno. Era uma tardia tentativa de escrever um segundo livro. Seu irmão, o sociólogo Hippolyte Sadi, sem suspeitar da extraordinária importância daqueles manuscritos, guardou-os em sua biblioteca par-

ticular. Em 1878, Hippolyte doou-os a Academia Francesa de Ciências, mas apenas em 1927 foram completamente publicados. Tais anotações atestam o pioneirismo de Sadi Carnot no estabelecimento da primeira e segunda leis da termodinâmica, apesar de que através de um complicado e às vezes confuso vocabulário.

A Figura 1 ilustra a primeira representação gráfica do ciclo de Carnot, feita por Emile Clapeyron em 1834, no seu manuscrito "*Memoire sur la Puissance Motrice de Feu*". Neste trabalho, Clapeyron dotou as idéias básicas de Sadi Carnot em um elegante embasamento matemático⁵.

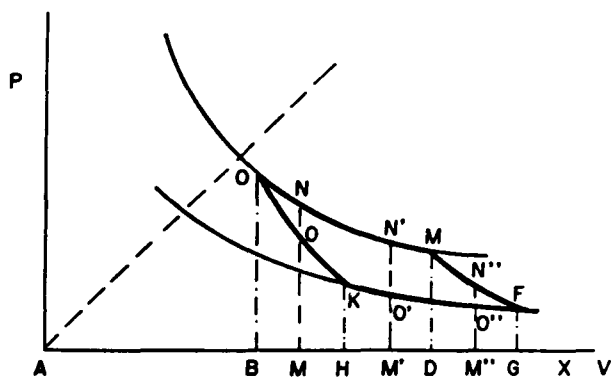


Figura 1. Representação gráfica do ciclo de Carnot em um diagrama pressão versus volume, feita primeiramente por Clapeyron em 1834⁵.

Um pouco mais tarde, W. Thomson se interessou pela questão do significado da temperatura e baseando-se no teorema de Carnot publicou um artigo em 1848, onde as bases de uma escala absoluta de temperatura, independente das propriedades dos corpos, foram estabelecidas⁶.

Entre 1851 e 1867, Rudolf Clausius publicou três artigos fundamentais, todos eles tendo como ponto de partida os trabalhos de S. Carnot, E. Clapeyron e W. Thomson. No primeiro deles "*On the Moving of Heat, and the Laws Regarding the Nature of Heat Itself which are Deducible Therefrom*"⁷, a segunda lei está claramente enunciada:

"It is impossible for a self-acting machine, unaided by any external agency, to convey heat from one body to another at a higher temperature".

Somente no terceiro artigo desta série, "*On Different Forms of the Fundamental Equations of the Mechanical Theory of Heat and Their Convenience for Application*", o conceito de entropia é pela primeira vez proposto⁸:

"Hence I propose that we call S the entropy of the body after the Greek word "ητροπη" meaning "transformation". I have intentionally formed the word entropy to be as similar as possible to the word energy, since the two quantities that are given these names are so closely related in their physical significance that a certain likeness in their names has seemed appropriate".

Clausius finaliza este mesmo artigo com o famoso aforismo acerca do universo:

"The energy of the universe is constant. The entropy of the universe strives to attain a maximum value".

Neste ponto é interessante observar que estas duas generalizações são somente aceitas hoje em dia, se por "uni-verso" for considerado um sistema termodinâmico fechado e isolado, e não o universo das estrelas. De acordo com Sommerfeld⁹ é difícil aceitar que este último universo constitua necessariamente um sistema termodinâmico fechado e isolado, além de que, para se fazer qualquer afirmação acerca da sua entropia, é necessário observá-lo em estados de equilíbrio, os quais são dificilmente imagináveis.

Uma longa evolução nos pensamentos de W. Thomson e R. Clausius ocorreu desde suas primeiras contribuições; eles se influenciaram mutuamente e suas visões gradativamente convergiram. Em 1852 W. Thomson publicou um trabalho onde enuncia o segundo princípio da termodinâmica¹⁰.

"It is impossible, by means of inanimate material agency, to derive mechanical effect from any portion of matter by cooling it below the temperature of the coldest of the surrounding objects".

W. Thomson excluiu deste enunciado os seres vivos e afirmou que a capacidade dos animais de produzirem efeitos mecânicos não poderia ser compreendida sem novas experiências e observações. Em outros artigos publicados até 1870, R. Clausius e W. Thomson aplicaram, com total sucesso, a termodinâmica a uma variedade de fenômenos termodinâmicos, termoelétricos, e outros.

Em 1878, o físico americano J.W. Gibbs divulgou o trabalho "*On the Equilibrium of Heterogeneous Substances*". Esta e várias outras contribuições de Gibbs¹¹, juntamente com os trabalhos de Max Planck (1879) e do matemático C. Caratheodory (1909), completam o desenvolvimento da segunda lei, como nós a conhecemos hoje em dia.

Também no final do século passado, Ludwig Boltzmann esforçou-se no sentido de correlacionar a termodinâmica com a mecânica clássica. Ele conseguiu estabelecer, de forma espetacular, as bases da termodinâmica estatística. A Figura 2 mostra um modelo mecânico, criado por L. Boltzmann em 1884, para ilustrar a segunda lei da termodinâmica¹².

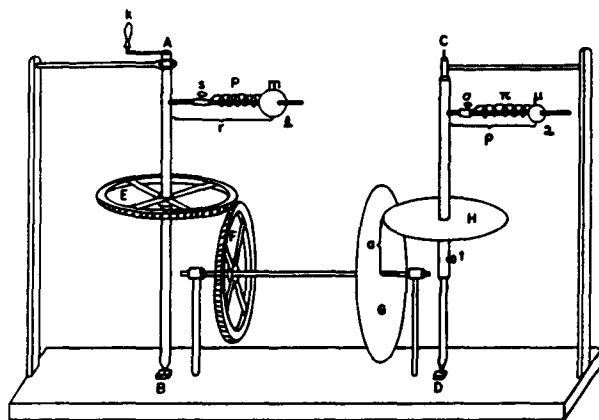


Figura 2. Modelo mecânico criado por Boltzmann para ilustrar a segunda lei da termodinâmica, feito em 1884¹².

Assim, na termodinâmica do final do século passado, estava tudo claro: os processos ocorrem de tal maneira nos sistemas isolados, que a entropia cresce e não há meio de

violar esta lei! Foi neste contexto de plena segurança com relação as leis termodinâmicas que surgiu o demônio de Maxwell.

Todas as contribuições que surgiram daí em diante, no sentido de resolver o paradoxo, se concentraram sobre o demônio propriamente dito, e compartilharam a idéia comum de que haviam sido atribuídas, ao demônio, propriedades que contradiziam as leis então firmemente estabelecidas.

AS VÁRIAS CONTRIBUIÇÕES AO PROBLEMA DO DEMÔNIO DE MAXWELL

Willian Thomson (Lord Kelvin)

Em 1871, Lord Kelvin postulou algumas possíveis propriedades necessárias para o demônio¹³:

"The definition of a demon, according to the use of this word by Maxwell, is an intelligent being endowed with free-will and fine enough tactile and perceptive organization to give him the facility of observing and influencing individual molecules of matter... A Clerk Maxwell's demon differs from real living animals only in the extreme smallness and agility; he cannot creat or annul energy; he can store up limitet quantities and reproduce them at will... The conception of the sorting demon is purely mechanical, and is of great value in purely physical science. It was not invented to help us deal with questions regarding the influence of life and of mind on the motions of matter, questions essentially beyond the range of mere dynamics".

Assim, na visão de Kelvin, o ser hipotético deve ter algumas ou todas as seguintes propriedades: inteligência, animação (movimento próprio) e dimensões atômicas. Estas propriedades, postuladas como necessárias ao "transgressor", formaram a base sobre a qual se aprofundaram todas as subseqüentes discussões. A animação, por exemplo, é o movimento próprio inerente aos animais, e não é por si só suficiente para tornar o demônio habilitado a violar a segunda lei da termodinâmica. W. Ehrenberg¹³ relata que isto só foi compreendido com os trabalhos realizados separadamente por Erwin Schrodinger¹⁴ e Carl Friedrich von Weizsacker¹⁵, acerca da termodinâmica de seres vivos. Basicamente, eles concluíram que os processos vitais, investigados por meios físicos, sempre satisfazem as leis da física. Embora os seres vivos sofram decréscimos de entropia, à medida em que mais e mais matéria se organiza dentro deles, estes decréscimos são mais que compensados pelo aumento de entropia que eles provocam em suas vizinhanças. Portanto, os corpos animados estão sujeitos à segunda lei da termodinâmica.

Marian von Smoluchowski

Em 1912, o físico polonês M. von Smoluchowski publicou um artigo¹⁶, acerca da validade da segunda lei da termodinâmica, e em 1913 proferiu uma palestra sobre o mesmo assunto na Universidade de Göttingen. Em ambas as leituras, Smoluchowski noticiou o possível efeito da agitação

Browniana (térmica) sobre o demônio, o qual poderia resultar em uma caótica operação de abertura e fechamento do buraco, perturbando assim seriamente o trabalho do demônio de Maxwell.

A argumentação básica de Smoluchowski é a seguinte: Qual deverá ser o tamanho do demônio, em comparação com as dimensões moleculares, para que ele possa operar de forma correta? Se o demônio consistir de uma ou poucas moléculas, ele próprio realizará um movimento Browniano, e em seu sistema de coordenadas lhe será difícil medir as velocidades das moléculas e ainda não poderá permanecer todo o tempo junto ao buraco, para abri-lo ou fechá-lo a tempo. Conclui-se então que o demônio deverá ser pequeno mas pesado, de forma que possa permanecer junto ao buraco, praticamente imóvel. Assim, os choques agora não o moveriam de seu lugar. Mas para medir as velocidades das moléculas ele necessita ter nas mãos um instrumento que reaja rapidamente ante estes choques, por exemplo, uma lâmina leve suspensa por um fio. Porém, de que dimensões deve ser esta lâmina? Se é muito pequena e leve, ela não poderá permanecer imóvel e freqüentemente se afastará do demônio e do buraco. E assim, todos os raciocínios se repetem indefinidamente. Para que o demônio pudesse cumprir suas funções, ele, e ao mesmo tempo o seu instrumento, deveriam ser mantidos a uma temperatura muito baixa, por exemplo, pelo resfriamento constante com um gás liquefeito. Então seus movimentos térmicos seriam detidos e ele poderia medir as velocidades das moléculas. Além do mais, o demônio não precisa observar cada molécula em separado, mas pode acompanhar suas flutuações de temperatura, ou seja, ele deve abrir a porta do buraco entre os compartimentos *A* e *B* de Maxwell, quando a temperatura nas suas vizinhanças aumentar um pouco e fechá-la em caso contrário. O demônio não obteria benefício líquido algum deste trabalho: a energia gasta no resfriamento do próprio demônio, em conter suas próprias flutuações, seria igual ou maior que a energia obtida com seu trabalho!

Smoluchowski concluiu que o movimento Browniano impossibilita uma contínua operação do demônio, já que as leis das flutuações não dependem dos detalhes particulares dos corpos, senão apenas de suas temperaturas. Assim, as flutuações atingem igualmente o gás, as paredes do recipiente, o demônio e qualquer instrumento associado ao sistema.

Do raciocínio de Smoluchowski fica descartada qualquer possibilidade do demônio ser constituído por um corpo puramente automatizado. Restaria apenas uma chance ao demônio de Maxwell: ser um ente dotado de inteligência! Mas este ser inteligente, advertiu Smoluchowski, deve diferir do homem normal que não pode trabalhar sem aumentar a entropia. Assim, para Smoluchowski permaneceu duvidosa a possibilidade de violação da segunda lei da termodinâmica por seres vivos inteligentes. Como será visto posteriormente, estas questões só foram retomadas 16 anos depois.

O movimento Browniano havia sido descoberto em 1827 pelo botânico inglês Robert Brown. Porque somente após 40 anos da divulgação do paradoxo de Maxwell o fenôme-

no foi incluído na análise do problema? Smoluchowski respondeu claramente esta questão em sua palestra em Göttingen. Ele lembrou do descrédito da teoria cinética atomística no século passado e a radical mudança de postura dos físicos do início deste século, que adotavam novamente uma atitude especulativa, largamente causada pelo sucesso dos trabalhos de Einstein-Perrin e daqueles sobre a física dos elétrons.

Leo Szilard

Em 1929, a questão da validade da segunda lei da termodinâmica foi retomada pelo engenheiro eletricitista Leo Szilard¹⁷, no artigo "*Über die Entropieverminderung in einem thermodynamischen System bei Eingriffen intelligenter Wesen*", sobre a redução de entropia de um sistema termodinâmico, causada por seres inteligentes.

De acordo com Szilard, é suficiente que o demônio tenha uma inteligência constituída por apenas um tipo de memória. Isto lhe bastaria para provocar reduções de entropia. Assim, na parte inicial deste artigo, Szilard descreveu alguns esquemas onde a memória poderia ser utilizada para provocar reduções de entropia. O mais simples destes esquemas está ilustrado na Figura 3, e pode ser usado da seguinte forma:

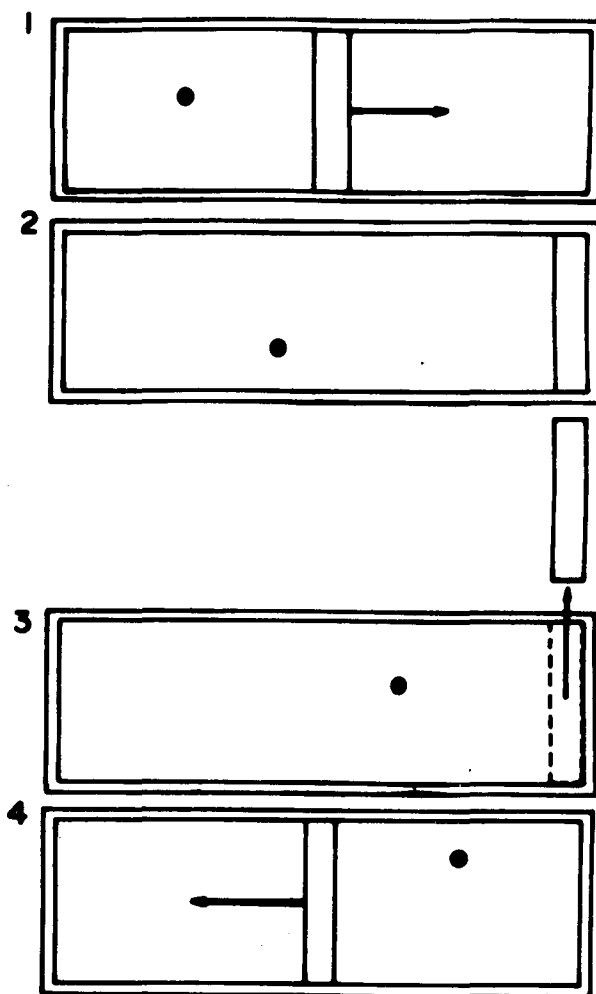


Figura 3. Ilustração do mais simples exemplo de Szilard de um procedimento para a redução da entropia de um sistema, pelo uso da memória (ver texto)¹³.

O cilindro da figura está em contato térmico com suas vizinhanças, contém uma única molécula no seu interior e está associado a um mecanismo para inserir uma parede divisória, ou pistão, que por sua vez pode mover-se de um lado para outro. Inicialmente, a parede está situada no meio do cilindro.

Se nós conhecermos em qual lado da caixa está situada a molécula, se nossos sentidos puderem distinguir entre as duas alternativas (mesmo com a ajuda de instrumentos) e reter esta informação, então, podemos mover o pistão até que dobre o volume disponível para a molécula, portanto, realizando trabalho pela expansão isotérmica. No fim de cada expansão, o pistão é retirado do cilindro por algum mecanismo e é inserido novamente no centro do cilindro, de forma que o ciclo pode ser repetido indefinidamente. A termodinâmica elementar mostra que a entropia das vizinhanças (banho térmico) decresce uma quantidade igual a $-RT \ln 2$, à cada expansão.

Szilard, baseando-se neste e noutros exemplos mais engenhosos e complexos, concluiu que se nós não quisermos admitir que a segunda lei possa ser violada, nós temos que concluir que a obtenção de informações é indissoluvelmente conectada com a produção de entropia. Para Szilard, o demônio de Maxwell ao se informar a respeito do movimento detalhado das moléculas do gás não pode fazê-lo sem aumentar a entropia do sistema, de maneira a compensar a posterior redução, advinda do uso que o demônio faz das informações.

Szilard talvez acreditasse colocar um ponto final em meio século de discussões acerca do paradoxo de Maxwell, e no entanto, mal sabia estar iniciando uma das mais profícuas áreas da ciência, a teoria de informações.

A grande virtude do postulado de Szilard é a generalidade: Qualquer ação resultando num decréscimo de entropia de um sistema deve ser precedida por uma operação de aquisição de informações, a qual por sua vez, é acoplada com a produção de igual ou maior quantidade de entropia. Somente após duas décadas as idéias de L. Szilard foram seriamente consideradas.

John Clarke Slater

Em 1939, J.C. Slater considerou em seu livro *"Introduction to Chemical Physics"*¹⁸, a questão do papel do princípio de incerteza no paradoxo de Maxwell.

Segundo Slater, o demônio precisaria medir (conhecer), simultaneamente, a posição e a velocidade de um dado átomo ou molécula, para poder operar de maneira conveniente. No entanto, estas duas quantidades não podem ser medidas de forma simultânea com infinita precisão; as incertezas nas medidas estão submetidas a relação de incerteza de Heisenberg.

Assim, Slater apontou que as restrições quânticas do princípio de incerteza poderiam impedir a operação do demônio de Maxwell. Se o demônio medisse com muita precisão a posição da molécula, por outro lado não saberia determinar precisamente sua velocidade, e então faria um cálculo errado do momento adequado em que deveria abrir o buraco na parede que divide as duas porções A e B do recipiente

isolado de Maxwell. Da mesma forma ocorreria se ele medisse bem a velocidade.

Duas objeções às considerações de Slater podem ser apontadas, sob o ponto de vista exclusivamente histórico. A primeira delas se refere à questionável aceitação do princípio de incerteza e suas interpretações ocorridas naquela época, sob o calor de tremendas discussões entre as escolas antagônicas de Heisenberg-Born (interpretação de Copenhagen) e Albert Einstein. A inaceitabilidade da interpretação clássica do princípio de incerteza, claramente defendida por A. Einstein dificultaria de certa maneira a assimilação das ponderações de Slater.

Mas, a discussão perdura até hoje em dia: A natureza é determinista ou indeterminista? Como se interpreta a função de onda? Haverá na realidade "variáveis escondidas" que permitiriam uma descrição "completa" de um sistema quântico? David Bohm¹⁹, por exemplo, tem despendido esforços neste sentido, e recentemente ele especulou que os eventos quânticos seriam determinados por um sistema sub-quântico, atuando fora ou antes do universo no nosso espaço-tempo.

Por outro lado, o formalismo da temperatura quântica e a interpretação de Copenhagen tem sido incorporados solidamente na descrição de uma enorme gama de fenômenos. Deste modo, as ponderações de Slater, exigiam um julgamento daqueles que assimilaram o formalismo e a interpretação clássica.

Neste sentido, Demers publicou dois importantes trabalhos, respectivamente em 1944 e 1945, onde resolveu a questão levantada por Slater, de maneira simples e satisfatória^{20,21}, além de que, forneceu as primeiras pistas para a solução "definitiva" do paradoxo de Maxwell. De acordo com Demers, as considerações de J. Slater são plenamente aceitáveis quando o gás contido no recipiente de Maxwell é constituído por átomos leves e a altas pressões, ou seja, quando se trata de números quânticos pequenos e o sistema precisa ser tratado quanticamente. Mas se o sistema é constituído por átomos ou moléculas pesadas a baixas pressões, as restrições quânticas são desprezíveis e o tratamento mecânico clássico é completamente suficiente; o princípio de incerteza neste caso perde seu significado. Assim, as idéias de Slater não impediram o pleno funcionamento do inteligente "transgressor" de Smoluchowski, para o caso de gases usuais.

A outra contribuição de Demers, como será visto, regenera as idéias de L. Szilard.

Leon Brillouin — o demônio "exorcisado"

A essencial questão acerca da operação do demônio de Maxwell foi abordada por Demers, e se baseia no seguinte raciocínio: antes de se medir a velocidade e posição de uma certa molécula, com qualquer precisão, seria possível para o demônio ver as moléculas?

A indagação de Demers foi respondida por Leon Brillouin em 1951, através do trabalho²²: *"Maxwell's Demon Cannot Operate: Information and Entropy — I"*. De acordo com Brillouin, em um recipiente fechado e à temperatura constante, como o proposto por Maxwell, a

radiação é tal como de um corpo negro, e o demônio não pode ver as moléculas. Assim, ele não pode operar a porta e é incapaz de violar o segundo princípio da termodinâmica. Brillouin acrescenta que se for fornecido ao demônio uma fonte de luz (por exemplo, uma lanterna), o demônio então poderia ver as moléculas, mas neste caso o balanço total de entropia seria positivo.

Em um livro publicado em 1962, "*Science and Information Theory*", Brillouin discute a possibilidade do demônio utilizar outros métodos, diferentes da radiação luminosa, para tentar detectar as moléculas²³: medição de forças de Van der Waals, de campos elétricos devido a momentos de dipolos, etc... Tais campos são de curto alcance, ou seja, suas intensidades decaem com a distância elevada a algum expoente positivo. O demônio poderia, nestes casos, detectar a proximidade de moléculas somente quando elas estivessem muito próximas da parede e do buraco. Isto iria requerer uma extrema agilidade do demônio para operar a porta e também envolveria gastos de energia. Os campos elétricos ou magnéticos colocados à disposição do demônio, através de seus instrumentos de detecção, devem agir sobre a porta, o que fatalmente exigiria um trabalho extra do demônio. Assim, Brillouin adverte que na análise do paradoxo, é essencial considerar aqueles métodos em que a molécula pode ser detectada longe, antes de se aproximar da parede, a uma tal distância em que todos os campos de curto alcance possam ser satisfatoriamente negligenciados. Com estes argumentos, Brillouin justifica o uso da radiação luminosa como meio de detecção mais apropriado na análise do problema.

Sob esta ótica, Brillouin argumentou da seguinte maneira: embora qualquer observador dentro de um corpo negro seja exposto a radiações, ele não pode nunca saber qual fóton em particular vem de uma molécula ou é refletido de uma parede. O observador deve usar então uma lâmpada que emita luz a um comprimento de onda não acentuadamente presente na radiação do corpo negro, para que possa ver as moléculas. Estas são as condições mínimas necessárias para a operação do demônio.

O balanço de entropia para o demônio de Maxwell deve ser feito baseando-se em um sistema que englobe as anteriores características, possuindo portanto os seguintes elementos:

- 1) Uma bateria carregada e uma lâmpada elétrica, representando a fonte de luz;
- 2) Um gás a temperatura constante T_0 , contido numa cavidade de Maxwell, com uma partição dividindo a vasilha em duas porções A e B , e um buraco alojado na parede divisória;
- 3) Um demônio que opera a porta do buraco. O sistema é todo isolado e fechado;

A bateria aquece o filamento até uma temperatura $T_1 \gg T_0$. Esta condição é requerida para obter-se luz visível, ou seja, $h\nu_1 \gg kT_0$, de modo que a luz possa ser distinguida da radiação de "fundo" na cavidade.

O demônio só poderá detectar uma molécula quando pelo menos um quantum de energia $h\nu_1$ é espalhado por uma molécula e absorvido no seu olho (cela fotoelétrica, etc...). O demônio sofre então, um acréscimo de entropia

$\Delta S_d = h\nu_1/T_0 = kb$, onde $b = h\nu_1/kT_0$. Com esta absorção de luz, o demônio passa a conhecer a posição da molécula, e assim, o sistema gasoso torna-se melhor especificado. Segundo Boltzmann, a entropia inicial do sistema seria $S_i = k \ln(P_0)$, onde P_0 é número total de possíveis configurações microscópicas do sistema. Após a informação ter sido obtida a entropia do sistema decresce para uma quantidade $S_f = k \ln(P_0 - p)$, sendo $p \ll P_0$. Assim a variação total de entropia do sistema será $\Delta S \cong \cong k(b - p/P_0)$, sendo que ΔS é positivo, já que $b \gg 1$ e $p/P_0 \ll 1$. Portanto, o resultado é um aumento de entropia do sistema isolado.

Supõe-se que o demônio, através do procedimento anterior, seja capaz de provocar uma certa diferença de temperatura ΔT entre as porções A e B do recipiente de Maxwell, tal que $T_b > T_a$ e $T_b = T + \Delta T/2$. Nesta nova etapa o demônio seleciona as moléculas rápidas em A , com energia cinética média de $(3kT/2) \cdot (1 + e_1)$, e as direciona para B . Ele também seleciona as moléculas lentas em B , com energia cinética média de $(3kT/2) \cdot (1 - e_2)$, e as leva para A . Para ver estes dois tipos de moléculas, o demônio usa pelo menos 2 quanta de luz, e sofre então um aumento de entropia de pelo menos $\Delta S_d = 2kb$.

Por outro lado, a troca de moléculas resulta numa transferência de energia, no sentido de A para B , de uma quantidade $Q = (3kT/2) \cdot (e_1 + e_2)$. A correspondente variação de entropia do sistema gasoso será $\Delta S_g = (-3/2)k\eta$, onde $\eta = (e_1 + e_2) \Delta T/T$ e $\eta \ll 1$.

O balanço global de entropia leva ao valor de $\Delta S = k(2b - 3\eta/2)$. É fácil concluir que $\Delta S \gg 0$, já que $b \gg 1$ e $\eta \ll 1$. Assim, com a operação do demônio, vê-se que o princípio de Carnot é absolutamente satisfeito: o aumento de entropia envolvido na obtenção de informações compensa o decréscimo de entropia devido ao trabalho do demônio.

Ainda neste artigo, Brillouin retoma as idéias mais gerais de Szilard:

"Qualquer medida física requer um correspondente aumento de entropia, e há um limite mínimo de entropia abaixo do qual a medida torna-se impossível. Este limite mínimo de entropia correspondente a um "bit" de informação obtida vale $k \ln 2$, onde k é a constante de Boltzmann".

Brillouin comenta no final deste artigo²², que é muito surpreendente que um tão importante resultado geral tenha sido omitido até então. Neste trabalho, e em muitos outros publicados posteriormente, Brillouin desenvolve uma brilhante teoria termodinâmica de informações.

Considerações Complementares:

A termodinâmica "sem" o demônio de Maxwell

W. Ehrenberg¹³ afirma que o erro cometido por Maxwell e seus seguidores parece ter sido o negligenciamento da relevante parte da operação do demônio, que é a aquisição de informações. Ele acrescenta ainda que este é o principal tipo de equívoco que tem sido cometido pelos inventores de máquinas de movimento perpétuo.

Ehrenberg levantou também uma questão não abordada por Brillouin: Um demônio, ou um ser inteligente, poderia primeiro meditar acerca da razão de ganho/perda de entropia, ou seja, ele poderia pacientemente esperar que acontecesse grandes flutuações térmicas no gás, por exemplo, um abaixamento pronunciado de temperatura nas suas vizinhanças. Ele necessitaria, para identificar uma destas raras flutuações, de poucos quanta, já que ele poderia observar apenas algumas moléculas do "cristal" formado, por amostragem. Ehrenberg reconhece que esta situação não é tão favorável assim, já que, de vez em quando, e por um longo tempo, o demônio deveria esforçar-se para enxergar tais raros eventos, e em cada tentativa iria dispendir fótons, e na enorme maioria das observações não veria o "cristal" aparecer! A não ser que o demônio tenha muita sorte de que o evento ocorra nas primeiras tentativas.

Uma outra possibilidade que se levanta, e que torna a questão muito mais polêmica, é a de que o demônio poderia utilizar "forças para-físicas". Por meio destas ele poderia "intuir" a velocidade das moléculas! Neste aspecto, o "entferro" do demônio de Maxwell em 1951 poderia ter sido apenas temporário!

Por outro lado, no final do século passado, o genial matemático francês Poincaré²⁴ demonstrou com um teorema, que num sistema semelhante ao de Maxwell (com o diafragma mas sem o demônio), todas as moléculas podem virtualmente juntar-se espontaneamente numa das porções (A ou B), em alguma ocasião. Em 1907, Paul e Tatiana Ehrenfest²⁴, através de simulações, calcularam a probabilidade da ocorrência de uma flutuação deste tipo e encontraram o valor de 2^{-n} , onde n é o número de partículas do sistema, confirmando assim o teorema de Poincaré. Esta probabilidade é fantasticamente pequena, mesmo quando $n = 100$. Isso explica por que o comportamento da natureza, tal como é observado, desenvolve-se apenas em um sentido. A história humana toda é lastimavelmente breve, comparada ao tempo que certa porção da natureza levaria para inverter-se! Mesmo assim, sob a ótica humanocosmológica, as raras flutuações podem ter uma certa importância, já que talvez se possa responsabilizá-las pela ocorrência de alguns raros desastres.

W. Ehrenberg levanta outras importantes questões. Por que razão um paradoxo de tais proporções afetou primeiramente e unicamente a termodinâmica? Porque nunca se ouve falar de um demônio que age contra a gravitação ou contra as leis de Maxwell do eletromagnetismo? Ele justifica que a termodinâmica é uma parte da ciência sem um corpo próprio, e com um forte caráter dual, semelhante ao existente nas mecânicas clássica e quântica. Há também uma gritante diferença entre as dualidades na mecânica e na termodinâmica. Na primeira a dualidade está ligada provavelmente a aspectos inexplorados do mundo atômico; talvez os objetos da mecânica quântica respondam a peculiaridades de um mundo subatômico recheado de variáveis ocultas. Já na dualidade termodinâmica, conforme foi demonstrado por Brillouin, a responsabilidade do comportamento termodinâmico deve ser visto como uma manifestação do mundo dos átomos e moléculas, quando estes são coletivizados.

Aqui é interessante citar as idéias do pensador alemão Friedrich Engels, elaboradas em meados do século passado e publicadas no livro "*Anti-Duhring*"²⁵. Trata-se da correlação existente entre o comportamento (a qualidade) e a quantidade.

Segundo tal filósofo, o aumento de uma quantidade pode implicar em certas ocasiões em acentuadas mudanças na qualidade (alterações de comportamento). Estas correlações são genericamente encontradas não só na natureza (por exemplo, transições de fases), como também nas relações sociais, econômicas e políticas. Engels exemplifica este último caso, citando uma curiosa anotação de Napoleão Bonaparte acerca dos guerreiros. Segundo o famoso general, um guerreiro francês de sua tropa é pior cavaleiro, mas mais disciplinado, que um guerreiro bárbaro. Assim, no embate entre poucos guerreiros franceses e poucos guerreiros bárbaros prevalece o fator boa cavalgada, e os bárbaros saem vitoriosos. Quando se coloca uma maior quantidade de guerreiros, parece haver um balanceamento dos fatores e a previsão do resultado é impossível. No entanto, quando a luta envolve mais de uns mil soldados, os franceses são sempre vitoriosos, devido a predominância do fator disciplina. O resultado final é fortemente dependente do número total de soldados, com iguais quantidades de bárbaros e franceses.

A termodinâmica estatística reconciliou o que parecia um conflito entre os pontos de vista da termodinâmica e da cinética, relativamente à natureza, ao demonstrar que não há contradição real entre ambos, quando a segunda lei é interpretada de maneira flexível, ou seja, a segunda lei tem somente uma certeza estatística.

A "*resolução*" do paradoxo de Maxwell, dentro do contexto geral da física moderna, contribuiu para mudar a atitude do cientista, a tal ponto que estes deixaram de presumir que as leis da natureza são estruturadas de forma rígida, atemporal e dogmática. Apesar do demônio de Maxwell não ter sido útil para fornecer o fantástico motor ideal, ela ajudou muito a compreender mais um pouco os intrincados caminhos da natureza e também os caminhos usados pelo homem na observação desta natureza.

A história deste paradoxo nos mostra que a ciência se parece um pouco com um tribunal povoado de novos e velhos demônios "*transgressores*", mas os réus são os homens; estes sim, submetidos a uma eterna retificação, são levados constantemente a reconhecer que muito não se havia compreendido. Por outro lado, com esta eterna condenação histórica do passado, não há lugar para retrocessos em direção daquele ambiente restrito e indeciso de outrora, mas há uma superação e complementação, a bem da verdade, temporais.

BIBLIOGRAFIA

- 1 Goldman, Martin. "The Demon in the Aether — The Story of James Clerk Maxwell", Paul Harris Publis., 1st Ed., Edinburgh (1983) p. 123.

- ² Jeans, Sir James; "The dynamical theory of gases", 4th Ed., Dover Publis. Inc., N. York (1925) p. 183.
- ³ Smorodinski, Ya. "La Temperatura", Ed. Mir., Moskow (1983) p. 39.
- ⁴ "The second law of thermodynamics", Edited by Joseph Kestin, vol. 5; Dowden, Hutchinson and Ross, Inc., Pennsylvania (1976) p. 19.
- ⁵ Harman, P.M. "Energy, Force, and Matter – The Conceptual Development of Nineteenth-Century Physics", Cambridge University Press, Cambridge, 1st Ed. (1982) p. 50.
- ⁶ Ref. 4, p. 59.
- ⁷ Ref. 4, p. 87.
- ⁸ Ref. 4, p. 186.
- ⁹ Sommerfeld, A.; "Lectures in theoretical physics", vol. 5: "Thermodynamics and statistical mechanics", Academic Press, N. York (1956) p. 38.
- ¹⁰ Ref. 4, p. 111.
- ¹¹ "The Scientific Papers of J.W. Gibbs", vol. 1: "Thermodynamics", Dover Publis., Inc., N. York (1961) p. 462.
- ¹² Ref. 5, p. 144.
- ¹³ Ehrenberg, W.; Scientific American (1967) 317, 103.
- ¹⁴ Schrödinger, E.; "What is life? Mind and Matter", Cambridge University Press, Cambridge (1944).
- ¹⁵ "A Question of Physics: Conversations in Physics and Biology", Ed. by P. Buckley and F.D. Peat, University of Toronto Press, Toronto (1979) p. 62.
- ¹⁶ Smoluchowski, V. von; Z. Physik (1912) 13, 1069.
- ¹⁷ Szilard, L.; Z. Physik (1929) 53, 840.
- ¹⁸ Slater, J.C.; "Introduction to Chemical Physics", McGraw-Hill, N. York (1939).
- ¹⁹ Wilson, R.A.; "Schrödinger's Cat", Sphere Books, London (1980).
- ²⁰ Demers, P.; Canadian Jour. Res. (1944) 22, 27.
- ²¹ Demers, P.; Canadian Jour. Res. (1945) A23, 47.
- ²² Brillouin, L.; J. Applied Physics (1951) 334.
- ²³ Brillouin, L. "Science and Information Theory", 2nd Ed., Academic Press, N. York (1962).
- ²⁴ McCracken, Daniel D.; Scientific American (May 1955) 90.
- ²⁵ Engels, Friedrich; "Anti-Dühring", Ed. Paz e Terra, São Paulo, 2ª Ed. (1979).

NOTAS TÉCNICAS

GERAÇÃO DE DOIS TRENS DE PULSOS COM DEFASAGEM DE ALTA PRECISÃO UTILIZANDO-SE O MICROCOMPUTADOR TELEMÁTICA TSI-1000

Ione Iga e Lee Mu-Tao

Departamento de Química; UFSCar; C. Postal 676; 13560 – São Carlos (SP)

(recebido em 5/8/86 – cópia revisada recebida em 29/7/87)

A técnica de coincidência por tempo de voo é bastante utilizada em diversos estudos experimentais em física e química. O método é bastante simples e é utilizado quando se quer determinar a energia cinética de partículas resultantes de um dado processo. Para tal mede-se o tempo dispendido pela partícula da região de interação até o detector. Dependendo-se do sistema em estudo, o tempo de voo varia de intervalos de nanosegundos (ns), no caso de elétrons¹, a microsegundos (μs), no caso de íons² ou fragmentos moleculares.

Em nosso laboratório estudamos processos do tipo:



onde e^- representam elétrons, M_2 uma molécula diatômica homonuclear, M^+ o fragmento iônico cuja energia cinética se quer determinar e M o fragmento neutro.

Um esquema experimental padrão utilizado é mostrado na Figura 1. Um canhão pulsado é acionado pelo gerador

de pulsos que simultaneamente aciona o "início" do "Biased time to pulse height converter", BTPHC, Ortec model 457. O íon M^+ ao atingir o detector aciona o "pare". A diferença de tempo é transformada em pulso de amplitude proporcional e é armazenado no Analisador operado no modo PHA.

Um problema que surge na implantação desta técnica refere-se à calibração da escala de tempo. Para tal necessita-se de 2 pulsos com uma defasagem entre si, conhecida com precisão. Um dos pulsos é usado para acionar o "início" do BTHC e outro para o "pare", produzindo-se um pulso de amplitude proporcional. Variando-se a defasagem entre os pulsos calibra-se a escala de tempo na faixa desejada.

Um procedimento que se utiliza em geral para a produção de trens de pulsos, defasados na região de nanosegundos (ns), é através de caixa de atraso acoplada ao gerador de pulsos.

Na faixa de tempos maiores ou iguais a microsegundos