Termodinâmica Clássica e Teoria da Informação

Gabriel Golfetti

1 Acessibilidade Adiabática

Definição. Um *sistema termodinâmico* consiste em um *espaço de estados* Γ onde temos pontos $X \in \Gamma$ chamados *estados*. Podemos realizar a *composição* de sistemas termodinâmicos Γ, Δ denotada por $\Gamma \oplus \Delta$ tal que para quaisquer $X \in \Gamma$ e $Y \in \Delta$ temos $X \oplus Y \in \Gamma \oplus \Delta$. Podemos também construir para qualquer $t \geq 0$ e qualquer sistema Γ uma *cópia redimensionada* $t\Gamma$ onde, para todo ponto $X \in \Gamma$ existe um ponto $tX \in t\Gamma$. Supomos que para quaisquer sistemas Γ, Δ, estados $X \in \Gamma, Y \in \Delta$ e $t, s \geq 0$ vale

- $\Gamma \oplus 0\Delta = \Gamma, \quad X \oplus 0Y = X$
- $1\Gamma = \Gamma, \quad 1X = X$
- $t(s\Gamma) = (ts)\Gamma, \quad t(sX) = (ts)X$
- $\Gamma \oplus \Delta = \Delta \oplus \Gamma, \quad X \oplus Y = Y \oplus X$
- $t(\Gamma \oplus \Delta) = (t\Gamma) \oplus (t\Delta), \quad t(X \oplus Y) = (tX) \oplus (tY)$

Definição. Dados dois estados X, Y, dizemos que Y é *adiabaticamente acessível* de X, denotado $X \preceq Y$ se existe uma transformação que leva de X para Y por meio de interação com algum dispositivo e um peso, de forma que o dispositivo retorna ao seu estado inicial após o processo, mas o peso pode ter subido ou descido. Quando vale pelo menos um de $X \preceq Y$ ou $Y \preceq X$, dizemos que X e Y são *comparáveis*. Quando valem ambos, dizemos que são *adiabaticamente equivalentes*, ou $X \equiv Y$. Quando apenas $X \preceq Y$ mas não vale que $Y \preceq X$, denotamos por $X \prec Y$. A relação $\preceq$ satisfaz

A1) **Reflexividade**. $X \equiv X$

A2) **Transitividade**. $X \preceq Y \wedge Y \preceq Z \Rightarrow X \preceq Z$

A3) **Consistencia** $X \preceq Y \wedge Z \preceq W \Rightarrow X \oplus Z \preceq Y \oplus W$

A4) **Invariância de escala**. $\forall t > 0\, (X \preceq Y \Rightarrow tX \preceq tY)$

A5) **Recombinação**. $\forall t \in [0,1]\, (X \equiv tX \oplus (1-t)X)$

A6) **Estabilidade**. $\exists Z, W, a_n \to 0^+\, \forall n \in \mathbb{N}\, (X \oplus a_n Z \preceq Y \oplus a_n W) \Rightarrow X \preceq Y$

$\equiv$ é uma relação de equivalência, e suas classes são chamadas *adiabatas*.

Teorema 1.1 (Cancelamento)**.** *$X \oplus Z \preceq Y \oplus Z \Rightarrow X \preceq Y$.* □

Com o cancelamento podemos estender a definição das cópias redimensionadas para todo $\mathbb{R}$ no contexto de sistemas compostos na acessibilidade adiabática:

$$X \oplus tY \preceq Z \Leftrightarrow X \preceq (-tY) \oplus Z.$$

Definição. Um espaço de estados Γ é dito satisfazer a *hipótese de comparação* (**HC**) se, para todo $X, Y \in \Gamma$ vale pelo menos um de $X \preceq Y$ ou $Y \preceq X$.

Lema 1.1. *Sendo $X_0, X_1 \in \Gamma$ com $X_0 \prec X_1$, definimos*

$$\Omega(\lambda \,|\, X_0, X_1) = \{X \in \Gamma \,|\, (1-\lambda)X_0 \oplus \lambda X_1 \preceq X\}.$$

*Se todos os $t\Gamma$ satisfazem **HC**, vale que*

1. $\forall X \in \Gamma\, \exists \lambda \in \mathbb{R}\, (x \in \Omega(\lambda \,|\, X_0, X_1))$
2. $\forall X \in \Gamma\, (\sup\{\lambda \in \mathbb{R} \,|\, X \in \Omega(\lambda \,|\, X_0, X_1)\} < \infty)$ □

Definição. Dados $X_0, X_1 \in \Gamma$ com $X_0 \prec X_1$, a **entropia canônica** com **pontos de referência** X_0, X_1 é definida por

$$S_0(X \,|\, X_0, X_1) = \sup\{\lambda \in \mathbb{R} \,|\, X \in \Omega(\lambda \,|\, X_0, X_1)\}$$

Lema 1.2 ($\preceq$ é equivalente a $\leq$)**.** *Suponha que $X_0 \prec X_1$ e que $a_0 + a_1 = b_0 + b_1$. Vale que*

$$a_0X_0 \oplus a_1X_1 \preceq b_0X_0 \oplus b_1X_1 \Leftrightarrow a_1 \leq b_1$$

Em particular, $a_0X_0 \oplus a_1X_1 \equiv b_0X_0 \oplus b_1X_1 \Leftrightarrow a_1 = b_1$. □

Lema 1.3 (Caracterização da entropia)**.** *Suponha que Γ satisfaz **HC**. São equivalentes*

1. $\lambda = S_0(X \,|\, X_0, X_1)$
2. $X \equiv (1-\lambda)X_0 \oplus \lambda X_1$ □

Lema 1.4 (Unicidade da entropia)**.** *Se Γ satisfaz **HC** e $S^* : \Gamma \to \mathbb{R}$ é tal que*

$$(1-t)X \oplus tY \preceq (1-t)Z \oplus tW$$

se, e somente se

$$(1-t)S^*(X) + tS^*(Y) \leq (1-t)S^*(Z) + tS^*(W)$$

então

$$S^*(X) = (S^*(X_1) - S^*(X_0))S_0(X \,|\, X_0, X_1) + S^*(X_0).$$

Teorema 1.2 (Princípio da entropia)**.** *Seja $\preceq$ uma relação definida sobre um sistema termodinâmico Γ e suas composições de cópias redimensionadas. São equivalentes.*

1. *$\preceq$ satisfaz **A1-A6** e vale **HC** para todos os $t\Gamma$*
2. *Existe uma* entropia *$S : \Gamma \to \mathbb{R}$ que caracteriza $\preceq$ no seguinte sentido. Para todos $t_1 + \cdots + t_m = s_1 + \cdots + s_n$, temos que*

$$\bigoplus_{i=1}^{m} t_iY_i \preceq \bigoplus_{j=1}^{n} s_jZ_j \Leftrightarrow \sum_{i=1}^{m} t_iS(Y_i) \leq \sum_{j=1}^{n} s_jS(Z_j).$$

   S é única até uma transformação afim. □

Teorema 1.3 (Escalas consistentes de entropia)**.** *Suponha que uma familia de sistemas satisfaça as seguintes condições:*

1. *Quaisquer dois sistemas são disjuntos*

2. *Todas as composições de cópias redimensionadas de sistemas da família também pertencem à família*

3. *Todo sistema da família satisfaz* ***HC***

Para cada Γ *na família seja* S_Γ *uma entropia neste definido. Então existem constantes* $\alpha_\Gamma, \beta_\Gamma$ *tal que a função definida para todos os estados dos sistemas da família por*

$$S(X) = \alpha_\Gamma S_\Gamma(X) + \beta_\Gamma$$

quando $X \in \Gamma$ *têm as propriedades*

a. *Se* X *e* Y *vêm do mesmo sistema,*

$$X \preceq Y \Leftrightarrow S(X) \leq S(Y)$$

b. *S é extensiva, ou seja,*

$$S(X \oplus Y) = S(X) + S(Y)$$
$$S(tX) = tS(X)$$

□

2 Sistemas simples

Definição. Um *sistema simples* é definido por um subconjunto aberto e convexo $\Gamma \in \mathbb{R}^{n+1}$. Seus pontos são denotados $(U, \mathbf{V})$, onde $U \in \mathbb{R}$ é chamado de *energia* e $\mathbf{V} \in \mathbb{R}^n$ são os *volumes* ou *coordenadas de trabalho*. Suas cópias redimensionadas são obtidas por simples multiplicação:

$$t\Gamma = \{tX \mid X \in \Gamma\}, \quad t(U, \mathbf{V}) = (tU, t\mathbf{V}).$$

Além disso supomos que para um sistema simples vale

S1) **Combinação convexa**. $\forall X, Y \in \Gamma, t \in [0,1]\, (tX \oplus (1-t)Y \preceq tX + (1-t)Y)$

S2) **Irreversibilidade** $\forall X \in \Gamma\, \exists Y \in \Gamma\, (X \prec Y)$

S3) **Planos tangentes Lipshitz** Para todo $X \in \Gamma$ o setor de sucessores A_X possui um plano de suporte único Π_X. Este plano tangente é assumido possuir inclinação finita com relação às coordenadas de trabalho, chamada *pressão*. Esta é suposta ser uma função localmente Lipshitz

S4) **Fronteiras conexas** As fronteiras ∂A_X são conexos por caminhos

Teorema 2.1 (Setor de sucessores é convexo). *Para todo* $X \in \Gamma$, A_X *é convexo.* □

Teorema 2.2 (Princípio de Cathéodory). *Em toda vizinhança de todo* $X \in \Gamma$ *existe* Z *tal que* $X \npreceq Z$. *Logo,* $X \in \partial A_X$. □

Lema 2.1 (Pontos colineares). *Considere três pontos colineares de um sistema simples,* X, Y, Z, *com* Y *entre* X *e* Z. *Se* $Y \preceq Z$ *então* $X \preceq Y$. □

Teorema 2.3 (Setor de sucessores é fechado). $\forall X \in \Gamma\, (\bar{A}_X = A_X)$ □

Teorema 2.4 (Setor de sucessores tem interior). $\forall X \in \Gamma\, (A_X^\circ \neq \emptyset)$ □

Definição. Para $X \in \Gamma$, X é dito *positivo* (*negativo*) se o vetor normal a Π_X apontando para A_X° tem componente de energia positiva (negativa).

Lema 2.2 (Energia no setor de sucessores)**.** *Se $X = (U_0, \mathbf{V}_0)$ é tal que A_X é positivo, então*

$$A_X \cap \{(U, \mathbf{V}_0) | U \in \mathbb{R}\} = \{(U, \mathbf{V}_0) | U \in \mathbb{R}\} \cap \Gamma.$$

Se for negativo, a desigualdade troca de direção. □

Teorema 2.5 (Setores de sucessores têm o mesmo sinal)**.** *Se A_X é positivo para algum $X \in \Gamma$, então o mesmo vale para todo Γ. Em particular,* □

Teorema 2.6 (Segunda Lei (Kelvin))**.** $(U_X, \mathbf{V}) \preceq (U_Y, \mathbf{V}) \Leftrightarrow U_X \leq U_Y$. □

Definição. A *projeção de trabalho* da fronteira de um setor de sucessores A_X é definida

$$\rho_X = \{\mathbf{V} \in \mathbb{R}^n \,|\, \exists U \in \mathbb{R}\,((U, \mathbf{V}) \in \partial A_X)\}$$

Teorema 2.7 (A função u_X)**.** *Fixamos $X = (U_0, \mathbf{V}_0) \in \Gamma$.*

1. *Se $Y \in \partial A_X$, então A_X tem um plano tangente em Y e este é Π_Y*

2. *ρ_X é aberto e conexo em $\mathbb{R}^n$*

3. *Definindo $u_X : \rho_X \to \mathbb{R}$,*
$$u_X(\mathbf{V}) = \inf\{u \,|\, (u, \mathbf{V}) \in A_X\},$$
temos que $\partial A_X = \{(u(\mathbf{V}), \mathbf{V}) \,|\, V \in \rho_X\}$. u_X é localmente convexa e
$$\{(U, \mathbf{V}) \,|\, \mathbf{V} \in \rho_X \wedge U \geq u_X(\mathbf{V})\} \cap \Gamma \subseteq A_X$$

4. *u_X é diferenciável em ρ_X e satisfaz a equação diferencial*
$$\nabla u_X(\mathbf{V}) = -\mathbf{p}((u_X(\mathbf{V}), \mathbf{V}))$$
onde as pressões $\mathbf{p}$ *são definidas pelos planos tangentes*
$$\Pi_Y = \{Z \in \Gamma \,|\, (1, \mathbf{p}(Y)) \cdot (Z - Y) = 0\}$$

5. *u_X é a única função diferenciável que satisfaz a equação acima e $u_X(\mathbf{V}_0) = U_0$.* □

Teorema 2.8 (Reversibilidade na fronteira)**.** $Y \in \partial A_X \Rightarrow X \in \partial A_Y \Rightarrow A_X = A_Y$. □

Teorema 2.9 (Aninhamento dos setores de sucessores)**.** *Dados $X, Y \in \Gamma$, vale exatamente um de*

1. $A_X = A_Y$

2. $A_X \in A_Y^\circ$

3. $A_Y \in A_X^\circ$

Para um sistema simples, vale ***HC****.* □

Lema 2.3 (Convexidade de Ω)**.** *Para um sistema simples,*

1. *$\Omega(\lambda \,|\, X_0, X_1)$ é convexo*

2. *Se* $X \in \Omega(\lambda \mid X_0, X_1)$ *e* $X' \in \Omega(\lambda' \mid X_0, X_1)$ *então para todo* $t \in [0,1]$ *temos que* $tX + (1-t)X' \in \Omega(t\lambda + (1-t)\lambda' \mid X_0, X_1)$ □

Teorema 2.10 (Concavidade da entropia)**.** *Para um sistema simples,* $S_0(X \mid X_0, X_1)$ *é côncava.* □

Teorema 2.11 (Acessibilidade em $\Gamma \oplus \Gamma$ determina entropia)**.** *Suponha que* $S : \Gamma \to \mathbb{R}$ *satisfaz*

1. *Para todo* $X, Y, Z, W \in \Gamma$

$$X \oplus Y \preceq Z \oplus W \Leftrightarrow S(X) + S(Y) \leq S(Z) + S(W)$$

2. *A imagem de* S *é um intervalo*

Se $S^* : \Gamma \to \mathbb{R}$ *satisfaz 1, então* $S^*(X) = \alpha S(X) + \beta$ *para* $\alpha > 0$.

3 Equilíbrio térmico

Definição. A noção de contato e equilíbrio térmico segue os seguintes axiomas

T1) Contato térmico. Para qualquer par de sistemas simples Γ, Δ, existe um sistema simples $\mathcal{T}(\Gamma, \Delta)$ chamado de *junção térmica* de Γ, Δ, definido por

$$\mathcal{T}(\Gamma, \Delta) = \{(U + U', \mathbf{V}, \mathbf{W}) \mid (U, \mathbf{V}) \in \Gamma \wedge (U', \mathbf{W}) \in \Delta\}.$$

Vale que

$$(U, \mathbf{V}) \oplus (U', \mathbf{W}) \preceq (U + U', \mathbf{V}, \mathbf{W})$$

T2) Repartição. Para qualquer $(U_0, \mathbf{V}, \mathbf{W}) \in \mathcal{T}(\Gamma, \Delta)$ existe pelo menos um par de estados

$$(U, \mathbf{V}) \oplus (U', \mathbf{W}) \equiv (U_0, \mathbf{V}, \mathbf{W})$$

com $U + U' = U_0$. Em particular, suponhamos que se $X = (U, \mathbf{V}) \in \Gamma$,

$$(U, (1-\lambda)\mathbf{V}, \lambda V) \equiv X$$

T3) Lei zero. Quando $(U, \mathbf{V}) \oplus (U', \mathbf{W}) \equiv (U + U', \mathbf{V}, \mathbf{W})$ dizemos que $X = (U, \mathbf{V})$ e $Y = (U', \mathbf{Y})$ estão em *equilíbrio térmico*, ou

$$X \sim Y$$

Vamos supor que $X \sim Y \wedge Y \sim Z \Rightarrow X \sim Z$, ou seja, $\sim$ é uma relação de equivalência. Suas classes são chamadas *isotermas*.

T4) Transversalidade. Para todo $X \in \Gamma$, existem $X_0 \sim X_1$ tais que $X_0 \prec X \prec X_1$.

T5) Temperatura universal. Para todo $X \in \Gamma$ e todo $(U, \mathbf{V}) \in \Delta$ existe $Y = (U', \mathbf{V}) \in \Delta$ tal que $X \sim Y$.

Teorema 3.1 (Invariância de escala)**.** $\forall X \in \Gamma, Y \in \Delta, \lambda, \mu \geq 0\, (X \sim Y \Rightarrow \lambda X \sim \mu Y)$. □

Teorema 3.2 (Direção dos setores de sucessores)**.** *Os setores de sucessores de todos os sistemas simples têm o mesmo sinal.* □

Teorema 3.3 (Direção dos setores de sucessores)**.** *Os setores de sucessores de todos os sistemas simples têm o mesmo sinal.* □

Teorema 3.4 (Princípio da máxima entropia)**.** *Seja S uma entropia consistente em Γ, Δ. Dados $X = (U, \mathbf{V}) \in \Gamma$ e $Y = (U', \mathbf{W}) \in \Delta$ então*

$$X \sim Y \Leftrightarrow S(X) + S(Y) = \max_{E \in \mathbb{R}} [S(E, \mathbf{V}) + S(U + U' - E, \mathbf{W})]$$

□

Definição. Dados dois estados $X_0 \prec X_1$ de Γ, definimos a *faixa* $\Sigma(X_0, X_1) = \{X \in \Gamma \,|\, X_0 \preceq X \preceq X_1\}$.

Lema 3.1 (Extensão de faixas)**.** *Supondo que $X_0 \prec X_1, Y_0 \prec Y_1$, e que*

$$\begin{aligned} X &\equiv (1-\lambda)X_0 \oplus \lambda X_1 \\ X_1 &\equiv (1-\lambda_1)Y_0 \oplus \lambda_1 Y_1 \\ Y_0 &\equiv (1-\lambda_0)X_0 \oplus \lambda_0 X_1 \end{aligned}$$

então

$$X \equiv (1-\mu)X_0 \oplus \mu Y_1$$

onde

$$\mu = \frac{\lambda\lambda_1}{1 - \lambda_0 + \lambda_0\lambda_1}$$

□

Teorema 3.5 (Comparação em sistemas compostos)**.** *Seja Γ um sistema simples e $a_1, \dots a_m$, $b_1, \dots b_n$ reais positivos com $a_1 + \cdots a_m = b_1 \dots b_n$. Então todos os pontos de $a_1\Gamma \oplus \cdots \oplus a_m\Gamma$ são comparáveis com todos de $b_1\Gamma \oplus \cdots \oplus b_n\Gamma$.* □

Teorema 3.6 (Localização de isotermas)**.** *Suponha que um sistema simples é tal que existe um par de pontos que não estão em equilíbrio térmico. Então existe pelo menos uma adiabata com um par de pontos que não estão em equilíbrio térmico.*

Lema 3.2 (Critério de comparação)**.** *Sejam Γ, Δ sistemas que satisfazem **HC** e também em suas composições de cópias redimensionadas. Se existem $X_0, X_1 \in \Gamma$ e $Y_0, Y_1 \in \Delta$ tal que*

$$X_0 \prec X_1, \quad Y_0 \prec Y_1$$

$$X_0 \oplus Y_1 \equiv X_1 \oplus Y_0$$

*então vale **HC** para composições mistas de Γ, Δ.* □

Teorema 3.7 (Existência de calibradores)**.** *Se Γ, Δ são sistemas simples, vale a hipótese do lema anterior.* □

4 Temperatura

Definição. A *temperatura superior* (*inferior*) de um estado $X = (U, \mathbf{V})$ de um sistema simples é definida por

$$\frac{1}{T_\pm(X)} = \lim_{\epsilon \to 0^\pm} \frac{S((U + \epsilon, \mathbf{V})) - S((U, \mathbf{V}))}{\epsilon}$$

Lema 4.1 (Continuidade em adiabatas). *As temperaturas são localmente Lipshitz nas adiabatas.* □

Teorema 4.1 (Unicidade da temperatura). *Para todo $X \in \Gamma$, vale que*

$$T_+(X) = T_-(X) = T(X) = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)^{-1}$$

Além disso, para $X, Y \in \Gamma$, temos que

$$X \sim Y \Leftrightarrow T(X) = T(Y).$$

□

Teorema 4.2 (Continuidade da temperatura). *A temperatura $T(X)$ é uma função contínua.* □

Teorema 4.3 (Diferenciabilidade da entropia). *A entropia de um sistema simples é uma função continuamente diferenciável.* □

Teorema 4.4 (Segunda Lei - Clausius). *Dados dois estados X, Y com $T(X) < T(Y)$, sejam X', Y' tais que*

$$X \oplus Y \preceq \mathcal{T}(X, Y) \equiv X' \oplus Y'$$

Então a energia de X' é maior do que a de X. □

5 Misturas e reações

Definição. Dados dois sistemas Γ, Δ com uma função de entropia consistente S, definimos a *lacuna de entropia*

$$D(\Gamma, \Delta) = \inf\{S(Y) - S(X) \,|\, X \in \Gamma \wedge Y \in \Delta \wedge X \preceq Y\}$$

Note que vale sempre que $-D(\Delta, \Gamma) \leq D(\Gamma, \Delta)$. Este representa a acessibilidade direta de um sistema para outro. Com isso, definimos então

$$E(\Gamma, \Delta) = \inf\{D(\Gamma_1, \Gamma_2) + \cdots + D(\Gamma_{n-1}, \Gamma_n)\}$$

onde o ínfimo é tomado sobre todas as sequências finitas de espaços $\Gamma = \Gamma_1, \ldots, \Gamma_n = \Delta$. Este representa a acessibilidade com reações intermediárias. Finalmente definimos a *lacuna fundamental*

$$F(\Gamma, \Delta) = \inf\{E(\Gamma \oplus \Gamma_0, \Delta \oplus \Gamma_0)\}$$

com o ínfimo tomado sobre todos os espaços de referência Γ_0, que representa a acessibilidade com o uso de catalisadores. Vale que

1. $F(\Gamma, \Gamma) = 0$
2. $F(t\Gamma, t\Delta) = tF(\Gamma, \Delta)$
3. $F(\Gamma \oplus \Gamma', \Delta \oplus \Delta') \leq F(\Gamma, \Delta) + F(\Gamma', \Delta')$
4. $F(\Gamma \oplus \Gamma_0, \Delta \oplus \Gamma_0) = F(\Gamma, \Delta)$
5. $-F(\Delta, \Gamma) \leq F(\Gamma, \Delta)$

Este último portanto dá sentido ao seguinte axioma

M1) Reversibilidade química. $F(\Gamma, \Delta) = -F(\Delta, \Gamma)$

que nos permite definir uma relação de equivalência entre sistemas. Dizemos que Γ e Δ são quimicamente equivalentes

$$\Gamma \rightleftharpoons \Delta \Leftrightarrow F(\Gamma, \Delta) \leq \infty$$

Teorema 5.1 (Diferenças constantes)**.** *Se $X \in \Gamma$ e $Y \in \Delta$, temos que*

$$X \preceq Y \Leftrightarrow S(X) + F(\Gamma, \Delta) \leq S(Y)$$

□

Teorema 5.2 (Constantes de entropia)**.** *Existe uma função B definida em sistemas termodinâmicos tal que a função $S^*(X) = S(X) + B(\Gamma)$ é uma entropia consistente e*

$$X \equiv Y \Rightarrow S^*(X) = S^*(Y)$$
$$X \prec Y \Rightarrow S^*(X) < S^*(Y)$$