

6 – As Quatro Leis da Termodinâmica

Nesse livro, a sequência dos conceitos apresentados segue basicamente a trajetória histórica. A humanidade inventou as máquinas térmicas antes de estabelecer a ciência da termodinâmica. Hoje essa ciência pode ser resumida em quatro leis fundamentais. Em sua nomenclatura, as quatro leis começam com a lei zero e terminam com a terceira lei. Isso ocorre por motivos históricos, onde a lei zero foi estabelecida por último, mas considerada mais fundamental que as demais.

6.1 – A Primeira Lei da Termodinâmica

No Cap. 1, quando discutimos sobre a natureza da energia, vimos que antes das máquinas térmicas e de personalidades como Mayer e Joule, o conceito de energia não estava estabelecido. A visão mais comum entendia fenômenos mecânicos e térmicos como pertencentes a “realidades físicas” distintas. Vimos que os conceitos de calórico (fluido de calor) e *vis viva* (fluido de movimento) ainda eram populares. Mais do que isso, mesmo conceitos dentro do escopo dos fenômenos mecânicos, como a diferenciação entre momento (linear e angular) e energia cinética, ainda não estavam bem esclarecidos. Isso começou a mudar com os estudos das máquinas térmicas e outras evidências experimentais, como o aquecimento Joule em circuitos elétricos, quando os cientistas buscaram por novas formas de explicar os fenômenos. Joule e Mayer notaram que calor poderia ser convertido em movimento mecânico e vice versa, e passaram utilizar o conceito mais abrangente de energia, embora a palavra “energia” já tivesse sido usada anteriormente por Thomas Young e Gustave-Gaspard Coriolis em ocasiões mais pontuais. Nesse contexto, Mayer declarou “energia não pode ser criada ou destruída” e é considerado o primeiro a formular a lei da conservação da energia.

A primeira lei trata do princípio da conservação da energia no escopo da termodinâmica, onde está explícita a relação entre trabalho e calor e a possibilidade de conversão entre essas duas formas de energia.

A primeira lei da termodinâmica pode ser descrita pela equação:

$$\Delta U = \Delta Q - W \quad (6.1)$$

Onde ΔU representa a variação da energia interna do sistema, ΔQ é a quantidade de energia térmica fornecida ao sistema, e W é o trabalho realizado pelo sistema. Essa equação se baseia no conceito de “energia interna”, que não é tão intuitivo quanto os conceitos de calor e trabalho. Por outro lado, a eq. 6.1 é resultado do trabalho empírico que se iniciou com os pioneiros no estudo das máquinas térmicas como Rankine e Clausius, além dos trabalhos mais fundamentais sobre a natureza do calor e do trabalho, realizados por Kelvin e Joule. Note que por estar comprometido com o conceito de calórico, Carnot não tomou parte na construção histórica da primeira lei.

Para entendermos melhor o significado da primeira lei, podemos retornar à nossa análise das máquinas térmicas, especificamente ao sistema cilindro-pistão descrito na Fig. 5.3. Representamos o mesmo sistema, porém de uma forma um pouco diferenciada na Fig. 6.1. A

situação inicial é representada na Fig. 6.1a, onde temos um gás confinado em um sistema cilindro-pistão. Em um primeiro processo, suponhamos que certa quantidade de calor ΔQ_1 é adicionada ao sistema (Fig. 6.1b). Suponhamos também que o pistão seja mantido na sua posição e, portanto, não há trabalho realizado pelo sistema. A única mudança perceptível do sistema é o aumento da temperatura. Usando a primeira lei para esse processo podemos dizer que:

$$\Delta U = \Delta Q_1 \quad (6.2)$$

Ou seja, a variação da energia interna do sistema é igual à quantidade de calor que inserimos no sistema.

Agora suponhamos que o calor continua continue sendo fornecido de forma que a quantidade total não seja mais ΔQ_1 , mas ΔQ_2 . Nesse caso, vamos considerar a situação em que o pistão se move, resultado em um trabalho realizado pelo sistema¹. Sendo assim, o calor fornecido ΔQ_2 não é totalmente convertido em energia térmica do sistema, mas parte do calor é convertida em trabalho realizado (Fig. 6.1c), ficando claro o motivo pelo qual esta energia na forma de trabalho deve ser subtraída de ΔQ_2 . Nesse caso, o processo é descrito pela equação:

$$\Delta U = \Delta Q_2 - \text{Trabalho} \quad (6.3)$$

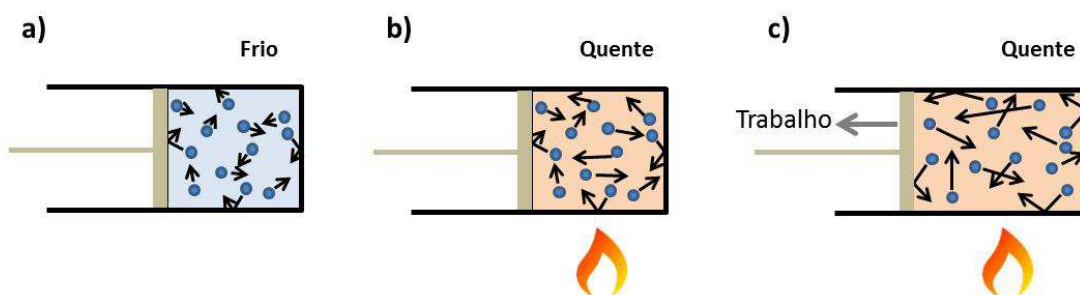


Fig. 6.1: Sistema cilindro pistão ilustrando como a primeira lei pode ser aplicada.

Em geral, pode-se considerar a energia interna do sistema como sendo a quantidade de energia térmica nele contida. Esse é o caso quando consideramos um gás ideal em que os elementos constituintes são pontos materiais dotados de energia cinética translacional, além de não interagirem uns com os outros, isto é, uma partícula do gás não “sente” a presença de outra partícula, não importa o quão próximas estejam. Porém existem sutilezas quando lidamos com gases reais. Estes são em geral poliatômicos e, portanto, dotados de modos de rotação e vibração além do movimento translacional. Além disso, existe um potencial de interação entre as partículas, ou seja, quando muito próximas, uma molécula do gás tende a

¹ Na maior parte dos livros textos existe uma preocupação maior em formalizar os processos envolvidos (adiabáticos, isotérmicos, isocóricos etc) bem como o conceito de trabalho realizado. Por isso, na análise de um sistema como o ilustrado na Fig. 6.1 há toda uma preocupação em livrar o sistema de efeitos indesejados, como o atrito e a capacidade térmica do próprio cilindro e pistão (paredes do sistema) e as representações podem variar em sofisticação. Este livro foi concebido para alunos ingressantes, apresentando os conceitos de maneira mais básica e formativa. Por isso, o objetivo aqui é mais fenomenológico e menos formal.

repelir a outra. Como vimos no Cap. 1, energia térmica é normalmente associada ao grau de agitação das moléculas que compõem o gás. Nesse sentido, simplesmente atribuir a energia interna do sistema à energia térmica pode não ser uma boa abordagem, uma vez que se deve levar em conta que parte da energia interna se manifesta na energia associada ao potencial de interação entre as partículas do gás.

A primeira lei pressupõe que calor pode ser convertido em trabalho e vice-versa. No período clássico da termodinâmica, experimentos cuidadosos realizados por cientistas como Kelvin, Joule, Rankine e Clausius já traziam evidências de que isso pode ocorrer. Há o experimento bem conhecido de Joule onde uma quantidade controlada de trabalho mecânico é utilizada para agitar uma amostra de água e o aumento da temperatura desta foi constatado e quantificado.

Como já discutimos, somente mais tarde houve a preocupação sobre a compreensão microscópica da termodinâmica, de onde podemos tirar questões interessantes. Como a conversão de energia térmica em trabalho ocorre do ponto de vista microscópico? Para respondermos a essa pergunta, precisamos primeiro estabelecer a compreensão do conceito de pressão de um gás em uma parede sob o ponto de vista microscópico. Vamos considerar um gás confinado em um recipiente, como um sistema cilindro pistão como na Fig. 6.1. De forma simplificada, um gás é considerado um conjunto enorme de partículas. Nesse conjunto, as partículas se deslocam nas mais variadas direções e também apresentam módulos de velocidade diferentes. Nesse modelo, pode-se imaginar que inúmeras partículas se chocam elasticamente contra as paredes do sistema a todo instante, vindas das mais variadas direções e dotadas das mais variadas intensidades. O resultado dessas inúmeras colisões é a pressão do gás sobre as paredes, segundo a interpretação microscópica clássica.

Agora vamos considerar esse sistema nas situações descritas pela Fig. 6.1a e 6.1c para entendermos o que ocorre quando no processo de conversão de calor em trabalho. Estas duas situações são reapresentadas novamente nas Fig. 6.2a e 6.2b de forma mais detalhada. Vamos considerar primeiramente a situação da Fig. 6.2a onde o êmbolo permanece imóvel e não há trabalho realizado pelo sistema. Como acabamos de descrever, temos um gás confinado que exerce pressão nas paredes desse sistema. A Fig. 6.2a procura mostrar em detalhe o processo de colisão entre uma partícula do gás e a superfície do êmbolo. Por simplicidade, consideramos o caso de uma colisão frontal. Como a massa do êmbolo é sob o ponto de vista prático, é infinitamente maior do que a massa da partícula, o resultado de uma colisão elástica nesse caso é que a velocidade da partícula depois da colisão (v_d) é a mesma que a velocidade antes da colisão (v_a), porém elas possuem sentidos opostos². Se o módulo da velocidade da partícula é o mesmo antes e depois da colisão, significa que sua energia cinética também se conserva na colisão (colisão elástica), o que significa também que a contribuição da energia cinética desta partícula para a energia térmica do gás permanece inalterada³. Nesse sentido,

² Como se fosse uma bola de pingue-pongue colidindo frontalmente com uma parede de concreto.

³ O modelo proposto aqui é bastante simplificado e limitações podem ser apontadas. Mas grande parte das limitações pode ser remediada com a devida sofisticação, como por exemplo, considerando que o próprio êmbolo é composto de partículas e dotado de energia térmica, estando este em equilíbrio térmico com o gás e o ambiente e incluindo se os devidos tratamentos estatísticos etc. O importante é que o conceito básico permanece adequado e gostaríamos de manter o argumento simplificado.

podemos dizer que as paredes são “perfeitas” e o gás nunca perde sua energia térmica e permanece com temperatura constante indefinidamente.

Considere agora o que ocorre da situação 6.2b, que ilustra o processo descrito no contexto da Fig. 6.1c onde parte do calor fornecido ao sistema é convertida em trabalho. Note que enquanto o trabalho é realizado, o êmbolo se move. É a pressão do gás, agora maior devido ao aumento da temperatura, que empurra o êmbolo. Podemos dizer que o êmbolo se move com velocidade v_e na direção indicada na Fig. 6.2b. Nesse caso, quando uma partícula do gás se choca frontalmente com a superfície do êmbolo, o módulo da velocidade é significativamente menor após a colisão. Se a velocidade é menor, significa que a contribuição da energia cinética da partícula para a energia térmica do gás é menor após a colisão. Sendo assim, fica intuitivo perceber como a energia térmica pode ser consumida no processo de realização de trabalho pelo êmbolo.

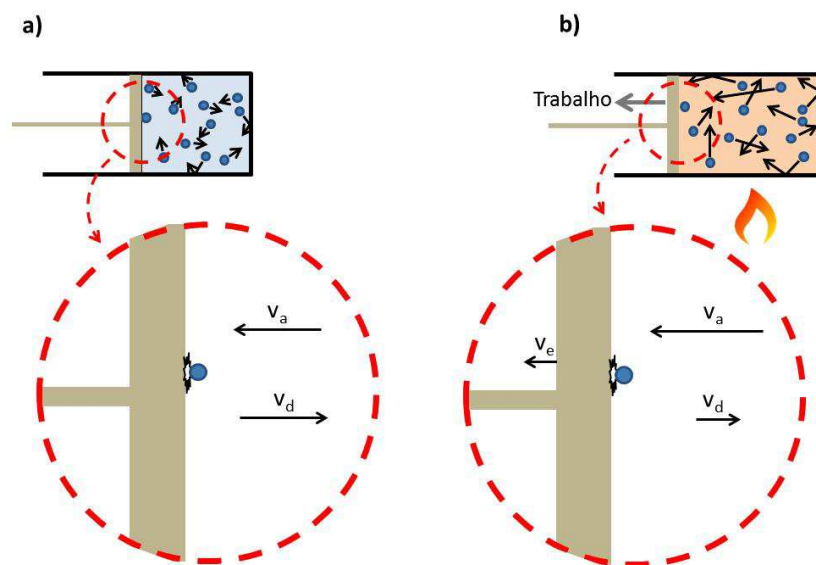


Fig. 6.2: Representação esquemática da compreensão microscópica da conversão de energia térmica em trabalho.

6.2 – A segunda lei da termodinâmica

A segunda lei é a mais controversa e a mais sutil das leis da termodinâmica. Veremos vários motivos pelos quais isso é assim. Ela pode ser enunciada de várias formas e isso a torna mais fascinante.

Apesar de ser adepto do conceito obsoleto de calórico, muitos consideram que Carnot foi o primeiro a estabelecer uma compreensão rudimentar da segunda lei. Antes dele, os cientistas e engenheiros focavam seus estudos nas fontes de calor, características do fluido de trabalho e outras técnicas para estudarem as máquinas térmicas, mas Carnot foi o primeiro a considerar a máquina a vapor como um ciclo que ocorre entre dois reservatórios térmicos, sendo um representado pela fonte de calor e outra representada pelo ambiente. Nesse sentido, Carnot chamou a atenção para o fato de que as máquinas térmicas inevitavelmente perdem calor para o ambiente, o que pode ser considerado uma forma rudimentar de definição da segunda lei.

Qualquer lei física pode ser interpretada como o resultado da observação da natureza. Mas nas leis da termodinâmica, esse aspecto é mais evidente. Suas leis descrevem aspectos bastante fenomenológicos. Não é a toa que as leis costumam ter mais de um enunciado e um excelente exercício é demonstrar a equivalência entre esses enunciados.

O enunciado de Clausius da segunda lei é dado da forma:

“É impossível a construção de um dispositivo que, por si só, isto é, sem intervenção do meio exterior, consiga transferir calor de um corpo para outro de temperatura mais elevada.”

O enunciado de Kelvin-Planck é dado da forma:

“É impossível a construção de um dispositivo que, por si só, isto é, sem intervenção do meio exterior, consiga transformar integralmente em trabalho o calor absorvido de uma fonte a uma dada temperatura uniforme.”

Note que em geral, as leis da física procuram descrever como os fenômenos ocorrem, ou seja, coisas do tipo “qual a força resultante”, “em que ângulo de refração”, “em qual trajetória”, etc, enquanto que a segunda lei, conforme os enunciados acima, procura descrever o que não ocorre. Isso reforça o caráter fenomenológico da termodinâmica, no sentido de que a declaração formal da lei indica que o proponente “nunca viu calor transferir-se espontaneamente do corpo mais frio para o mais quente”.

O ditado “não chore pelo leite derramado” e a tradição de se quebrar um copo em um casamento judaico tem muito em comum. O que está feito, está feito e não há como voltar atrás. É a irreversibilidade da natureza. A segunda lei está muito relacionada com a irreversibilidade. Mas o que queremos dizer quando nos referimos ao conceito de irreversibilidade? Mais uma vez podemos recorrer à comparação entre a mecânica e a termodinâmica.

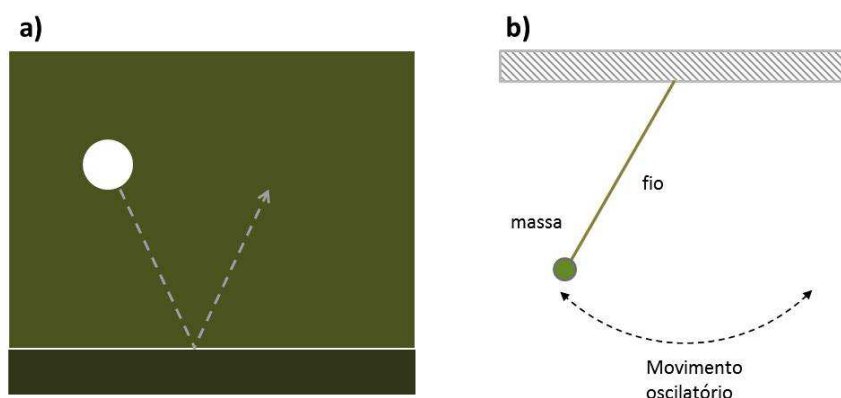


Fig. 6.3: Exemplos de fenômenos mecânicos essencialmente reversíveis. **a)** colisão elástica entre uma bola de bilhar e a parede da mesa, vista de cima. **b)** o movimento harmônico de um pêndulo simples.

A Fig. 6.3 mostra dois exemplos de fenômenos reversíveis. Em mecânica, comumente se recorre ao jogo de bilhar para ilustrar a física de colisões elásticas. A Fig. 6.3a ilustra a colisão de uma bola de bilhar com a parede da mesa, onde o movimento ocorre da esquerda para a

direita. Se filmássemos o processo e depois mostrássemos o filme no sentido reverso, o que observaríamos pareceria perfeitamente normal, como uma colisão elástica de uma bola que vem da direita e sai à esquerda. Da mesma forma, a Fig. 6.3b ilustra o movimento harmônico de um pêndulo, e um filme em sentido reverso seria praticamente indistinguível de um filme na sequência regular. Nesse sentido, os fenômenos mecânicos são essencialmente reversíveis.



Fig. 6.4: Exemplos de fenômenos termodinâmicos e irreversíveis. **a)** Um copo com uma mistura de água e gelo entrando em equilíbrio térmico com o ambiente. **b)** Um copo que se quebra. **c)** Um gás inicialmente confinado em uma metade de um reservatório com o auxílio de uma divisória passa a ocupar o reservatório como um todo depois que a divisória é removida.

Já os fenômenos termodinâmicos se caracterizam pela irreversibilidade. A Fig. 6.4 ilustra três exemplos clássicos. Considere a situação em que acrescentamos algumas pedras de gelo a um copo com água como na Fig. 6.4a. Sabemos da experiência que, de forma mais imediata, haverá troca de calor que resultará no derretimento do gelo e o resfriamento da água. Se aguardarmos tempo suficiente, todo o sistema entrará em equilíbrio térmico com o entorno, restando apenas um copo com água a temperatura ambiente. Note a relação entre esse processo e o enunciado de Clausius para a segunda lei. Certamente, ao adicionar gelo em um copo d'água, ninguém até hoje observou o gelo se tornar mais frio e a água se aquecer.

Conforme já mencionamos, outro processo irreversível é a quebra de um copo, ilustrado na Fig. 6.4b. Imagine que filmássemos o derretimento do gelo no copo com água (no caso da Fig. 6.4a) e a queda de um copo de uma mesa e sua quebra com o impacto com o solo. Se mostrássemos os filmes no sentido reverso, os processos nos pareceriam evidentemente anormais, denotando de forma clara o caráter irreversível dos processos termodinâmicos típicos.

O processo da Fig. 6.4c é mais bem representado de forma esquematizada. Considere certa quantidade de gás inicialmente confinada em uma metade de um reservatório por meio de uma divisória. A outra metade do reservatório está vazia, ou seja, há vácuo. O processo consiste na acomodação do gás após a remoção da divisória. O gás passa a ocupar o volume total do reservatório em um processo irreversível. Podemos aguardar um longo tempo, voltar a inserir a divisória, mas o gás não voltará espontaneamente a ocupar apenas um lado do reservatório.

É interessante notar que, apesar da irreversibilidade característica, os processos termodinâmicos são comumente modelados a partir de processos reversíveis que ocorreriam

em condições especiais. Isso não chega a ser de todo descabido, pois os modelos mecânicos também se usam de aproximações, desconsiderando atritos, alterações de dimensões com carga etc.

Também já destacamos aqui, sob o ponto de vista histórico, como o estudo dos fenômenos térmicos foi essencialmente fenomenológica no início, adquirindo um caráter mais construtivo mais adiante, com o advento da mecânica estatística. Isso porque a abordagem corpuscular da natureza passou a ganhar força na virada do séc. XIX para o séc. XX. Basta recordar os trabalhos de Boltzmann, que considerava os gases como um conjunto de partículas, Mendeleiev, que ajudou a estabelecer a tabela periódica dos elementos, Thomson e Rutherford, na descoberta do elétron e da estrutura do átomo, Planck e Einstein, estabelecendo interpretação corpuscular da energia, etc. Nesse contexto, os fenômenos termodinâmicos passaram a ser estudados com uma nova abordagem, onde parâmetros macroscópicos como pressão e temperatura de um gás passaram a ser compreendidos como resultantes da movimentação de um número muito grande de partículas que constitui o gás. Sendo assim, quando lidamos com uma grande quantidade de uma determinada coisa, nos valem os tratamentos estatísticos. Por isso, essa nova abordagem ficou conhecida pelo nome de mecânica estatística e em muitos casos é tratada como sinônimo de termodinâmica.

Nesse sentido, a segunda lei pode ser abordada tanto de forma essencialmente termodinâmica, como essencialmente estatística. De fato, grande parte do esforço dos pioneiros em mecânica estatística foi no sentido procurar demonstrar que seus resultados são congruentes com os da termodinâmica, tendo sido bem sucedidos nesse objetivo.

Pode se dizer que a sequência dos processos mostrados na Fig. 6.4 tende a ir de algo essencialmente termodinâmico para algo essencialmente estatístico. Se a análise é termodinâmica, focamos nos processos de transferência de energia térmica como o que acontece na Fig. 6.4a.

Ao analisar os processos irreversíveis da termodinâmica, é muito útil fazer uso do conceito de entropia. Clausius estudou a fundo o ciclo proposto por Carnot para explicar as máquinas térmicas, e por isso, analisou criteriosamente o processo de conversão de calor em trabalho em um sistema do tipo cilindro pistão. Vimos isso quando estudamos a primeira lei no contexto da Fig. 6.1. Vamos considerar em detalhe a situação da Fig. 6.1c onde há calor sendo fornecido ao sistema e parte desse calor é convertida em trabalho. Mas, assim como Carnot, Clausius focou sua análise em uma situação especial. Imagine que o calor seja fornecido de uma forma bastante controlada, em uma taxa bem baixa, e que o sistema tenha sido construído de forma bastante cuidadosa de forma a evitar atritos e outras perdas. Nesse sistema ideal, todo o calor fornecido é transformado em trabalho e o gás permanece em temperatura constante (Fig. 6.5). O processo é concebido de forma a ocorrer lentamente, de forma que podemos considerar que ele está sempre em equilíbrio, isto é, a distribuição de

energia térmica no sistema é homogênea ao longo de todo o processo⁴. Algo que é inviável de ser realizado na prática, mas vale como ferramenta de análise.

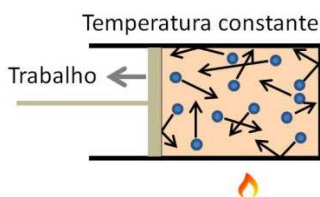


Fig. 6.5: Mesma situação retratada na Fig. 6.1c, porém em um contexto mais idealizado. Nesse caso, o processo ocorre lentamente e em temperatura constante de forma que toda a energia térmica é convertida em trabalho.

Nessa situação é conveniente usarmos da definição de variação de entropia, definida por Clausius da forma:

$$\Delta S = \frac{\Delta Q}{T} \quad (6.4)$$

onde ΔQ é a quantidade de calor inserido no sistema cilindro-pistão e T é a temperatura do sistema.

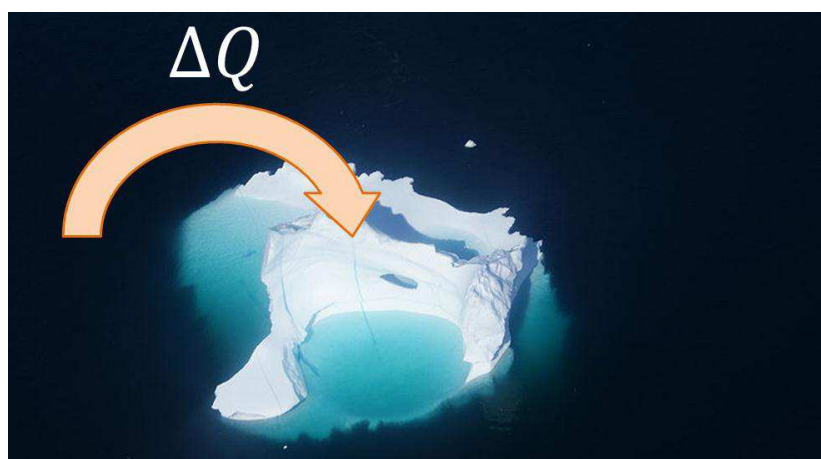


Fig. 6.6: Iceberg derretendo no mar da Groenlândia.

Vamos aplicar essa definição em um sistema termodinâmico simples, o gelo derretendo na água, como ilustrado na Fig. 6.4a, mas representado novamente em situação análoga na Fig. 6.6 na forma do derretimento de um iceberg no mar. Para fins de argumento, vamos considerar haja uma diferença de temperatura significativa entre o iceberg, definida como T_i e o mar, definida como T_m . Sabemos que o processo natural é o derretimento do iceberg, conforme este entra em equilíbrio térmico com o mar. Isso ocorre, pois há calor sendo transferido do mar, que é o corpo mais quente, para o iceberg e temos que analisar esses dois

⁴ Na realidade, o sistema descrito por Carnot e Clausius é ainda mais restritivo e formalizado do que o descrito aqui. Por critérios didáticos, podemos dizer que o sistema descrito aqui se aproxima bem o suficiente do sistema proposto por Carnot e Clausius.

corpos para podermos apreciar o processo como um todo. Com relação ao iceberg, a variação de entropia (ΔS_i) é dada por

$$\Delta S_i = \frac{\Delta Q}{T_i} \quad (6.5)$$

Uma vez que a energia se conserva, a quantidade de calor recebida pelo iceberg é a quantidade de calor cedida pelo mar, ou seja, o valor de ΔQ é o mesmo, mas o sinal é invertido, a variação de entropia é dada por

$$\Delta S_m = -\frac{\Delta Q}{T_m} \quad (6.6)$$

E a variação total de entropia é dada por

$$\Delta S = \Delta S_i + \Delta S_m = \frac{\Delta Q}{T_i} - \frac{\Delta Q}{T_m} \quad (6.7)$$

Note que $T_i < T_m$, logo ΔS é positivo. Esse é um resultado bastante fundamental. Veja também que o enunciado de Clausius sobre a primeira lei diz que nunca o sistema em questão passaria espontaneamente calor do iceberg para o mar, o que resultaria em um resfriamento do iceberg e um aquecimento do mar, além de uma variação de entropia negativa. De fato, outra forma de se enunciar a segunda lei é: em qualquer processo que ocorre em um sistema isolado, a variação de entropia é positiva. Essa máxima tem se mostrado consistente com os mais diversos sistemas termodinâmicos estudados, desde máquinas térmicas a reações químicas.

Acabamos de abordar a visão termodinâmica da entropia. Mas há também a visão da mecânica estatística, defendida e estabelecida por cientistas como Ludwig Boltzmann, James Clerk Maxwell e Josiah Willard Gibbs. Nessa visão, a entropia é proporcional ao número de configurações, ou estados, possíveis que um sistema pode apresentar. A grande sutileza dessa abordagem é definir o significado de “estados possíveis” de um sistema. Tratar dessa questão aqui, sem lançar mão das ferramentas de cálculo, é um grande desafio.

Considere um gás confinado em um recipiente como na Fig. 6.4c, na situação inicial onde a divisória prende o gás em uma metade do recipiente. Segundo a visão de Boltzmann, o gás consiste em um número enorme de partículas com diferentes velocidades e em diferentes posições no recipiente. Nesse contexto, o número de estados possíveis corresponde ao número de combinações, considerando a posição e a velocidade⁵ de cada partícula, que o gás como um todo pode apresentar. Ou seja, estatisticamente falando, uma determinada partícula poderia estar no canto superior esquerdo, com uma velocidade relativamente baixa e próxima de outra dada partícula, como da mesma forma, poderia estar no canto inferior, com uma velocidade mais alta e longe dessa outra partícula. Dessa maneira, o leitor pode inferir a quantidade enorme de combinações possíveis considerando as posições e velocidades relativas entre N partículas, sendo N da ordem de moles. De fato, há modelos e técnicas para

⁵ Na verdade o parâmetro físico em questão é o momento e não a velocidade. Como momento é a velocidade multiplicada pela massa das partículas, se considerarmos um gás composto de partículas iguais, o argumento permanece o mesmo.

contar o número total de estados possíveis, e este número chamamos de Ω , e a entropia é definida da forma:

$$S = k \ln(\Omega) \quad (6.8)$$

onde S é a entropia, k é a constante de Boltzmann⁶. Note que, de forma mais específica, a entropia é proporcional ao logaritmo do número de estados possíveis do sistema. Boltzmann definiu dessa forma com o objetivo de linearizar um comportamento que cresce exponencialmente com o aumento do sistema. Outro ponto importante é que a entropia estatística se refere a um estado do sistema, e a entropia termodinâmica se refere a um processo, quantificando sua variação.

Se a entropia fosse igual ao logaritmo do número de estados possíveis, ela não teria dimensão alguma e seria um conceito bastante distinto da definição da entropia de Clausius (Eq. 6.4). A constante de Boltzmann se insere na equação para garantir a relação entre as abordagens estatística e termodinâmica. Atualmente a constante de Boltzmann é dada por:

$$k = 1.38064852 \times 10^{-23} \frac{J}{K} \quad (6.9)$$

Note que k apresenta unidades de Joule por Kelvin, garantindo que a entropia estatística tem a mesma unidade da entropia termodinâmica.

A termodinâmica lida com parâmetros macroscópicos do sistema, como temperatura, volume, pressão etc. Em mecânica estatística nos preocupamos com a descrição microscópica destas realidades. Quando estamos contando os estados possíveis do sistema para mensurar sua entropia, como no caso descrito para a Fig. 6.4c, fundamentalmente estamos dizendo que, para o sistema com aquele dado volume, temperatura e pressão, temos num número muito grande de estados microscópicos que podem corresponder àquelas condições. Ou seja, aquela determinada partícula poderia estar de um lado ou do outro do sistema, ou com velocidade grande ou baixa, e ainda sim este apresentaria a mesma temperatura, pressão e volume. Em outras palavras, quanto maior a entropia (estados possíveis) de um sistema, menos informação temos sobre o este. Daí vemos, de uma forma fundamental, a relação entre informação e entropia, uma vertente da física estatística muito importante para a tecnologia da informação.

A Eq. 6.8 é profunda importância e significado, pois representa a conexão entre a mecânica e a termodinâmica. É a constante de Boltzmann e a Eq. 6.8 que dão respaldo à afirmação de que “a temperatura está relacionada com o grau de agitação das moléculas”. Pois de acordo com a definição de Clausius para a entropia

$$\text{Se } \Delta S = \frac{\Delta Q}{T} \quad \text{então} \quad T = \frac{\Delta Q}{\Delta S} \quad (6.10)$$

Ou seja, podemos atribuir uma temperatura a qualquer sistema onde compreendemos como sua energia térmica se comporta em relação aos seus estados possíveis. E como vimos,

⁶ Boltzmann nunca escreveu essa equação, embora ela reflita suas concepções de forma acurada. Quem propôs essa expressão pela primeira vez foi Max Planck em 1900.

contamos estados possíveis considerando posição e velocidade das partículas, estabelecendo uma relação matemática e direta entre movimento das partículas e a temperatura do sistema.

Mas, voltemos ao sistema representado na Fig. 6.4c. Dissemos que, quando a divisória é retirada, um processo irreversível ocorre e o gás se espalha por todo o compartimento. Dissemos também que todo processo que ocorre em um sistema isolado, a variação de entropia é sempre positiva. Usando o modelo estatístico de Boltzmann, podemos dizer que a entropia do sistema aumentou, pois o volume ocupado pelo gás dobrou. Sendo assim, no cálculo de estados possíveis do sistema, cada partícula contribui com o dobro de possibilidades em termos de posições possíveis⁷.

De forma análoga, quando aumentamos a temperatura de um gás, aumentamos também sua entropia. Isso porque a maior energia térmica implica em um “grau maior de agitação”, ou, dito de outra forma, maior energia cinética das partículas. Isso implica que no cálculo dos estados possíveis do sistema, cada partícula possui um intervalo maior de velocidades que ela pode possuir.

No caso da quebra do copo, note que se pode conseguir um número maior de configurações, ou estados possíveis com o copo fragmentado do que com ele inteiro, corroborando a visão de um processo que aumenta a entropia. E assim vamos sedimentando a ideia de que a entropia está relacionada com o conceito de desordem de um sistema. Se você organizar um conjunto de livros em ordem alfabética, há apenas um modo de fazer isso, agora, se o ordenamento pode ser aleatório, existe uma grande quantidade de formas de realizá-lo.

No caso do derretimento do gelo na água, ilustrado nas Fig. 6.4a e 6.6, há uma visão estatística para o aumento da entropia: quando a água está congelada, cada uma de suas moléculas está fixa em uma determinada posição do retículo que forma o sólido. Com o derretimento, as moléculas estão livres, abrindo possibilidade para ocupar diferentes posições além da possibilidade de movimento translacional. É um caso análogo à quebra do copo, onde temos o caso extremo em que cada caco é representado por uma molécula de água.

Ainda no caso do derretimento do iceberg, pode se aplicar uma pergunta bastante fundamental: se a quantidade de calor é a mesma, porque a variação da entropia foi maior para o iceberg do que para o mar? A resposta está relacionada com a contribuição dessa quantidade de calor para o aumento da entropia. Se correlacionarmos o parâmetro físico de entropia com as qualidades de desordem e caos, podemos fazer uma analogia com outra forma de energia dissipativa que não o calor, mas sim, o som. Podemos correlacionar a “temperatura ambiente”, com o “ruído ambiente”. Dessa forma, como já argumentamos, quanto maior a temperatura, maior a entropia, da mesma maneira que, quanto maior o ruído ambiente, maior a entropia também. Agora, imagine que você está andando por uma rua movimentada onde o ruído ambiente seja relativamente alto. Se você espirrar, ou seja, contribuir com a sua porção de “energia sonora”, isso pouco significará para o ruído ambiente do lugar, e a entropia do local segue praticamente inalterada. Por outro lado, se você estiver em uma biblioteca ou em uma sala de leitura, onde o ruído ambiente é baixo, um espirro

⁷ Existe um efeito secundário na temperatura do gás devido ao efeito da expansão volumétrica, mas isso não muda a essência da análise feita aqui.

representa um grande distúrbio, o que implica em uma grande contribuição para a desordem (entropia) do ambiente. Ou seja, quanto maior o ruído ambiente, menor é a contribuição de seu espirro para o aumento da entropia. No caso do iceberg derretendo no mar, quanto maior a temperatura do corpo, menor é o impacto entrópico do fluxo de calor e por isso a variação de entropia no mar é menor que no iceberg.

Aqui temos uma ideia da razão pela qual a termodinâmica e a mecânica estatística são tão fascinantes e ao mesmo tempo tão desafiadoras. Podemos descrever um fenômeno no âmbito da segunda lei, lançando mão de abordagens diferentes, seja utilizando transferência de calor, por estados possíveis do sistema, pela informação que se tem sobre o sistema, ou pelo grau de desordem. No escopo dessa última abordagem, muitas vezes a segunda lei é definida de forma coloquial como “em qualquer processo em um sistema isolado, o grau de desordem sempre aumenta”. Essa definição é coloquial, pois em termodinâmica o termo “desordem” não representa um parâmetro físico definido, da mesma forma como “pressão” ou “volume”.

6.3 – A terceira lei da termodinâmica

Vamos descrever agora um experimento simples que poderia ser realizado com gases. Considere uma caixa de volume V com paredes rígidas, de forma que o volume nunca se altere. Suponha que, inicialmente, temos certa quantidade de vapor d’água acondicionada de tal forma que sua condição inicial é $T = 500\text{ °C}$ e $P = 2,072\text{ atm}$ (Fig. 6.7).

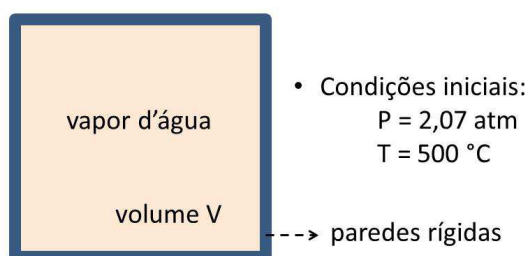


Fig. 6.7: Caixa rígida de volume V contendo vapor d’água a $T = 500\text{ °C}$ e $P = 2,072\text{ atm}$.

O sistema é então resfriado gradualmente enquanto são realizadas medições de temperatura e pressão. A Fig. 6.8 faz uma representação dos dados experimentais obtidos em um teste como esse.

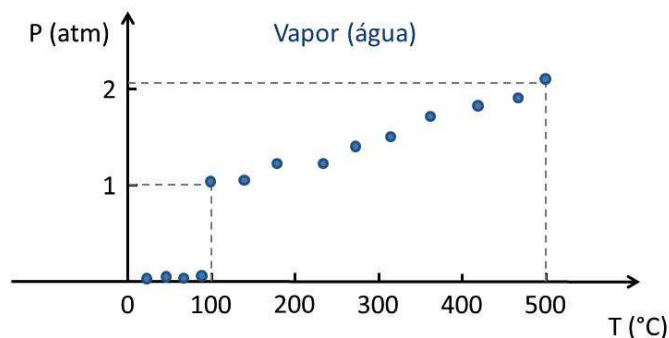


Fig. 6.8: Representação dos dados experimentais obtidos com a medição da pressão e da temperatura do vapor confinado na caixa representada na Fig. 6.7.

Como já sabemos da lei dos gases ideais, a pressão diminui com a diminuição da temperatura, até chegar a $T = 100^{\circ}\text{C}$ e $P = 1 \text{ atm}$ ⁸ quando sabemos que, nessas condições a o vapor d'água condensa, ocasionando uma diminuição drástica de pressão que pode ser observada na figura.

Agora suponhamos que fizéssemos o mesmo experimento, iniciando com as mesmas condições, porém usando nitrogênio ao invés de vapor d'água. Uma representação dos dados experimentais é ilustrada na Fig. 6.9. Em primeira vista, o comportamento é similar, porém, o nitrogênio permanece gasoso até temperaturas muito baixas. Mesmo assim, se diminuíssemos a temperatura o nitrogênio o suficiente, este se tornaria líquido em uma temperatura em torno de $T = -205^{\circ}\text{C}$ ⁹, onde novamente perceberíamos uma diminuição abrupta da pressão no interior da caixa.

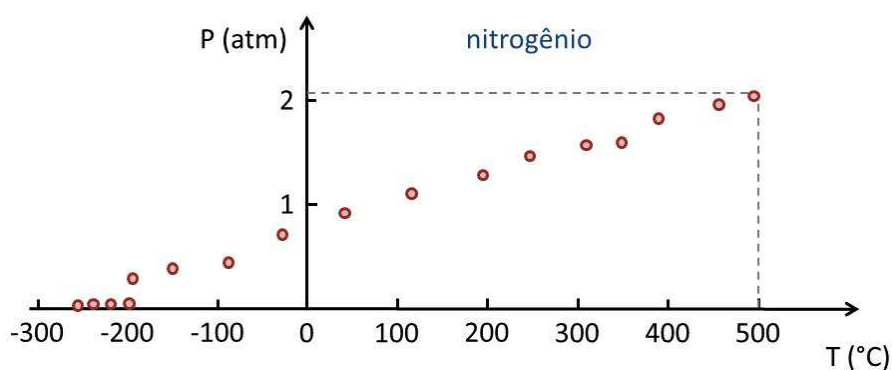


Fig. 6.9: Representação dos dados experimentais obtidos com a medição da pressão e da temperatura do gás nitrogênio confinado na mesma caixa representada na Fig. 6.7.

Porém como estamos interessados no estudo dos gases, podemos ignorar os dados que correspondem aos estados condensados. Se realizássemos a sobreposição dos dados obtidos para os dois gases no mesmo sistema de coordenadas (Fig. 6.10), veríamos um resultado bastante interessante relacionado aos gases ideais: os dados se sobrepõem. Em uma aproximação muito boa, poderíamos dizer que os dados se sobreporiam para qualquer gás, desde que as condições iniciais sejam as mesmas. Note que isto está implícito na lei dos gases ideais uma vez que R é conhecida como a constante universal dos gases. Mais do que isso, o comportamento universal dos gases aponta para uma temperatura mínima absoluta se extrapolarmos os dados para o caso de pressão nula. Foi a partir desse tipo de observação que permitiu que Kelvin inferisse sobre a existência do zero absoluto. Hoje temos condições de medir com boa precisão que essa temperatura mínima absoluta vale $T = -273,15^{\circ}\text{C}$ ¹⁰. A escala

⁸ Daí a escolha das condições iniciais, de forma que o experimento se referisse a parâmetros conhecidos das propriedades da água.

⁹ Note que para pressões diferentes de 1 atm, o ponto de ebulição do nitrogênio não é o conhecido valor de $T = -195,8^{\circ}\text{C}$.

¹⁰ Atualmente o zero absoluto é definido nesse valor, e a escala se adapta de acordo com essa definição.

Kelvin de temperatura foi estabelecida em homenagem a ele e possui o mesmo incremento da escala Celsius, porém o zero da escala coincide com a temperatura mínima absoluta.

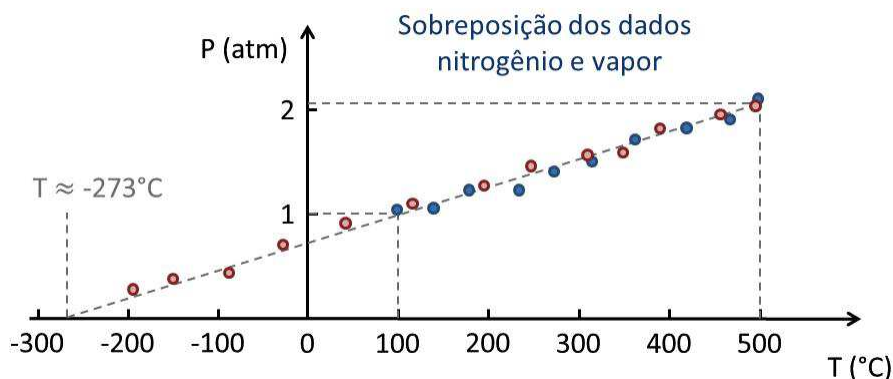


Fig. 6.10: Sobreposição dos resultados experimentais para o vapor e nitrogênio, evidenciando o comportamento universal dos gases. Esse comportamento indica a existência de uma temperatura mínima absoluta.

Vamos analisar a lei dos gases ideais de acordo com o experimento que acabamos de descrever. Uma vez que o volume é constante, podemos reescrever a equação isolando se a pressão em função da temperatura, da forma:

$$PV = nRT \quad \Rightarrow \quad P = \frac{nR}{V} T \quad 6.11$$

constante
y = ax

Note que o resultado é a equação de uma reta cuja abcissa é o eixo da temperatura e a ordenada é o eixo da pressão, tal como observamos nas figuras. Note também que não há coeficiente linear, ou seja, a reta deve cruzar o sistema de coordenadas na origem. Isso mostra que a equação dos gases ideais foi formulada e funciona apenas na escala Kelvin conforme mostra a Fig. 6.11.

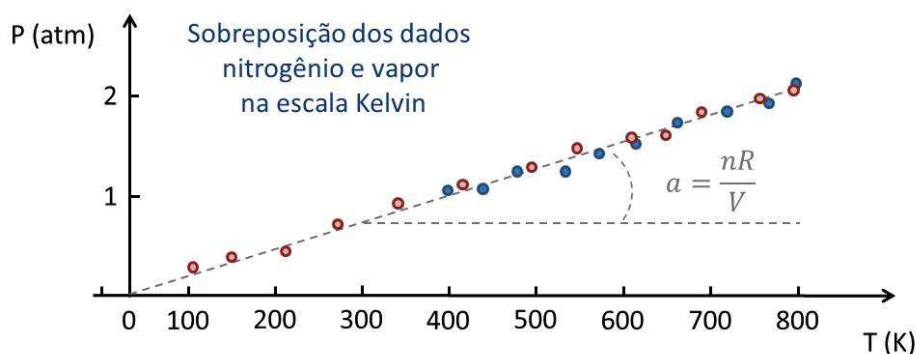


Fig. 6.11: Gráfico da Fig. 6.10 refeitos na escala Kelvin, adequando-se à descrição da lei dos gases ideais.

A terceira lei tem relação com o zero absoluto. Basicamente ela implica que não é possível reduzir a temperatura de um sistema até o 0 K. Como a termodinâmica sempre trata

de processos, pode se dizer que temperatura de 0 K em um sistema é inatingível em um número finito de processos¹¹.

A terceira lei tem forte relação com a segunda lei. Como vimos, Carnot modelou as máquinas térmicas por meio de interação de um sistema com dois reservatórios, um frio e outro quente, de onde é possível quantificar a eficiência de uma máquina térmica ideal. Essa eficiência ideal depende unicamente das temperaturas dos reservatórios. Se o reservatório frio tiver temperatura 0 K, indica que a eficiência da máquina é de 100%, o que violaria o enunciado de Kelvin-Planck da segunda lei. Nesse sentido, pode-se dizer que a terceira lei dá respaldo para que a segunda lei seja sempre válida.

Vamos considerar novamente o caso de um sistema formado por vapor d'água. Vimos que a entropia desse sistema é calculada contando-se as possíveis combinações de posição e velocidade de cada partícula. Vimos também como essa entropia diminui com a diminuição da temperatura. Suponhamos o caso em que a temperatura diminui causando a condensação do vapor para o estado líquido. Há grande similaridade entre os estados líquidos e gasosos quanto à forma de se avaliar a entropia do sistema. As partículas do líquido também possuem uma distribuição de velocidades e se movimentam umas em relação às outras. A grande diferença está nas posições possíveis, uma vez que no estado líquido o volume do sistema é consideravelmente menor. De maneira similar ao vapor, a entropia da água no estado líquido diminui conforme se diminui a temperatura. Se diminuirmos ainda mais a temperatura, teremos o congelamento da água. No sólido, as partículas do sistema estão fixas de acordo com o retículo cristalino. Nesse caso, pode se perguntar: como a energia térmica se manifesta em um sólido? A resposta está no que chamamos de “vibrações da rede cristalina”, ou seja, os átomos e íons que compõem o sólido oscilam em torno de suas posições de equilíbrio, podendo apresentar vários modos de vibração entre eles. São esses diferentes modos e amplitudes de vibração que determinam os estados possíveis do sistema, isto é, sua entropia. Conforme a temperatura diminui ainda mais, os possíveis modos e amplitudes de vibração vão se reduzindo, o que significa diminuição da entropia. Podemos então ser levados a acreditar que, se o sistema for reduzido à temperatura de zero absoluto, ou seja, ao seu estado fundamental, a entropia será zero. Coloquialmente, o termo “entropia zero” é bastante utilizado para designar sistemas completamente conhecidos e ordenados. Mas isso é uma força de expressão. Isso é assim, pois, tanto classicamente quanto quanticamente, os sistemas possuem vários estados possíveis em seu estado fundamental. São as chamadas degenerescências do sistema. E cada sistema possui um número diferente de estados possíveis, embora em muitos casos, estes estados possam ser contados.

6.4 – A Lei Zero da Termodinâmica

A lei zero foi a última a assumir o caráter de “lei”, mas por ser mais fundamental que as outras adquiriu essa denominação não usual de “lei zero”. Ela justifica o termômetro e o parâmetro da temperatura.

¹¹ A definição formal faz uso da entropia e de processos isotérmicos reversíveis.

Quando se deseja medir o comprimento de uma mesa, essa informação é obtida rapidamente com o auxílio de uma trena. Uma grande distância, como a que separa a Terra da Lua pode ser medida em uma fração de segundo por meio de um dispositivo baseado em laser. Já a medida de temperatura não é tão simples. Qualquer mãe, ao verificar a possibilidade de febre, sabe o esforço que é manter uma criança quieta por alguns minutos até que o termômetro axilar indique que a leitura pode ser feita. Tudo bem que existem os termômetros auriculares que podem realizar medidas mais rápidas, mas são bem mais caros e ainda não possuem a mesma confiabilidade dos termômetros axilares. Os termômetros auriculares se baseiam em uma tecnologia alternativa, mais indireta, que pressupõe as características da radiação térmica do tímpano, uma membrana vastamente abastecida de vasos sanguíneos.

Para se medir um parâmetro físico com acurácia, é necessário entender profundamente o parâmetro em questão. É por isso que há grande investimento em institutos e centros de metrologia em todo o mundo. Muitas vezes, a problemas de metrologia passam por questões fundamentais, de difícil resolução. Até hoje se discute qual a natureza do tempo, por exemplo. Como medir tempo então? A solução utilizada ao longo dos séculos é adotar eventos periódicos como o solstício, o nascer do Sol, a oscilação de um pêndulo, as transições hiperfinas de um núcleo de Césio, e contar quantas vezes eles ocorrem. Com isso determinamos quantos anos, dias e segundos se passaram. Para a questão da medida de tempo, a humanidade encontrou soluções muito boas. Até a definição do metro hoje depende da medida do tempo, ou seja, das transições hiperfinas do Césio. Mas para isso, uma compreensão muito boa do tempo teve que ser desenvolvida, a ponto de os efeitos relativísticos causados pela gravidade terrestre no núcleo de Césio ser levado em conta na definição de segundo.

Voltamos à pergunta feita no Cap. 1: o que é temperatura? A resposta mais comum é que temperatura está relacionada com o grau de agitação de suas partículas, sejam estas moléculas, átomos, íons que formam o sistema. Mas nem sempre tivemos essa visão. Antes da mecânica estatística, já havia termômetros. Assim como ocorreu com a marcação do tempo, a humanidade inventou soluções de acordo com a compreensão que dispunha na época. Há muito tempo que se sabe que os corpos dilatam com o aumento da temperatura. Em 1714, o termômetro de coluna de mercúrio foi inventado por Daniel Gabriel Fahrenheit. Da mesma forma que o sistema cilindro-pistão restringe o movimento de expansão térmica de um gás em uma única direção, exacerbando o efeito da expansão, Fahrenheit percebeu que poderia amplificar a manifestação visível da expansão térmica de uma quantidade de mercúrio confinando o volume expansível em uma coluna delgada. Até pouco tempo atrás era a tecnologia mais utilizada para se medir temperatura em uso doméstico. A tecnologia mais utilizada para fabricação dos termômetros axilares hoje em dia baseia-se em um princípio parecido, ou seja, aproveitando-se de outro parâmetro físico que depende da temperatura. Sabemos que a resistividade elétrica dos materiais em geral varia com a temperatura. Sendo assim, dado o comportamento elétrico de um material conhecido, devemos apenas medir sua resistividade para sabermos a temperatura.

Paralelamente ao desenvolvimento de sensores de temperatura, desenvolveu-se uma compreensão mais sofisticada da natureza da temperatura, sendo essa associada ao movimento incoerente, aleatório das partículas do sistema. Para apreciarmos o problema,

vamos considerar uma sala preenchida com ar a temperatura ambiente. Sabemos que o ar é composto de moléculas diferentes, de nitrogênio, oxigênio, gás carbônico. Se associamos a temperatura à energia cinética, é natural que perguntemos: qual é a velocidade das moléculas que compõe o ar em temperatura ambiente? Dezenas, centenas, milhares de metros por segundo? De forma grosseira, podemos ter uma resposta preliminar com nossa experiência do cotidiano. Se a velocidade típica das partículas fosse da ordem de unidades ou dezenas de metros por segundo, então se deslocássemos em relação a essas partículas em uma velocidade comparável, apreciaríamos um aumento da sensação térmica que esse gás proporciona. Ou seja, o ar nos pareceria mais quente ao andarmos de bicicleta ou moto, por exemplo. Portanto, a velocidade das partículas deve ser tipicamente, pelo menos uma ordem de grandeza maior para que esse efeito seja desprezível.

O modelo mais aceito para responder a essa questão foi desenvolvido ao fim do séc. XIX. Foi Maxwell que introduziu os principais elementos conceituais ao modelo e fez largo uso de argumentos heurísticos¹². Apesar de ser mais sensato assumir que há uma distribuição de velocidades das partículas de um gás ao invés de supor que todas se deslocam com a mesma velocidade, não estava claro que distribuição seria essa. Boltzmann, além de generalizar os resultados de Maxwell, procurou justificar com argumentos físicos. O modelo mostra uma distribuição de probabilidades de velocidade que uma partícula pode ter em uma dada temperatura. A distribuição de Maxwell-Boltzmann é mostrada na Fig. 6.12 a uma temperatura de 298,15 K (25 °C) para diferentes gases nobres.

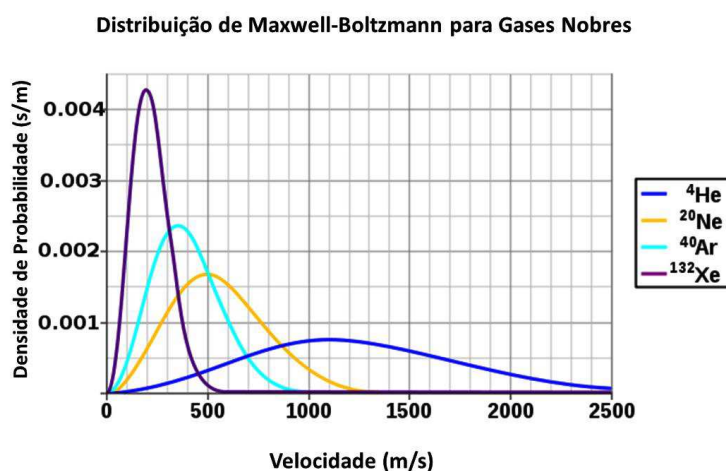


Fig. 6.12: Distribuição de velocidades de Maxwell-Boltzmann calculados para diversos gases nobres a uma temperatura de 298,15 K (25 °C).

Para auxiliar na interpretação desse gráfico, vamos tomar como exemplo o caso do neônio, que está representado pela curva amarela. Há um pico em $v = 500$ m/s. Esse pico indica que a velocidade mais provável de um átomo de Ne em um gás a uma temperatura de 25 °C é de 500 m/s. Mas isso não exclui o fato de que, em uma amostra típica, há átomos com velocidades inferiores a 100 m/s e uma quantidade considerável de átomos com velocidades acima de 1000 m/s. Mas o número de partículas com essas velocidades extremas é menor do que o número de partículas com velocidades em torno de 500 m/s. Há que se levar em

¹² Uma solução heurística introduz elementos com a principal justificativa de resolver um problema.

consideração, que o número de partículas presentes em sistemas típicos é da ordem de moles, ou seja, da ordem de 10^{23} partículas, e que sofrem uma quantidade enorme de interações a cada segundo. Ou seja, mesmo para velocidades que apresentem probabilidades muito pequenas, sempre haverá grande quantidade de partículas que apresentam esses estados menos prováveis¹³.

Vale ressaltar que, ao contrário da famosa distribuição gaussiana, a distribuição de Maxwell-Boltzmann é assimétrica, tendo como limite inferior a velocidade nula, mas sem limite superior para velocidades. Na Fig. 6.12, podemos perceber que as velocidades típicas para os gases nobres são da ordem de centenas ou milhares de metros por segundo, corroborando nossa hipótese preliminar de que estas deveriam ser superiores a dezenas de metros por segundo. Note que a massa atômica da molécula de nitrogênio é 28 e do oxigênio é 32, sendo o comportamento compatível com algo entre o neônio e o argônio. Não percebemos o aquecimento aerodinâmico quando andamos de moto, mas o efeito é importante quando as velocidades de deslocamento são comparáveis às partículas do ar, como por exemplo, os aviões, e principalmente os jatos supersônicos. Um caso extremo é o dos ônibus espaciais, que realizam a reentrada na atmosfera a partir de uma velocidade de 28000 km/h (7770 m/s) e devem ter uma preparação minuciosa em termos de revestimentos cerâmicos para suportar a carga térmica no processo de reentrada.

Na representação da distribuição em relação às velocidades, partículas com massas diferentes apresentam distribuições diferentes. A representação da distribuição pode ser feita substituindo a velocidade pela energia das partículas. Nessa representação alternativa, as distribuições associadas aos gases nobres acima coincidiriam.

Inicialmente, o modelo foi elaborado para ser aplicado aos gases ideais. Mas logo foi incorporado em outros temas da física, como o movimento browniano, difusão e dinâmica de reações químicas, ganhando grande aderência na comunidade científica. A distribuição também ajuda a explicar muitos comportamentos térmicos em física do estado sólido, como a condutividade de semicondutores por exemplo.

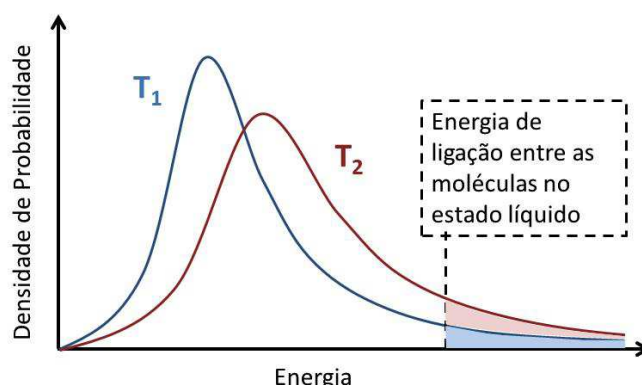


Fig. 6.13: Representação esquemática da distribuição de Maxwell-Boltzmann para as partículas de um líquido que se apresenta temperatura abaixo da temperatura de ebulição. Duas temperaturas diferentes são apresentadas onde $T_1 < T_2$. A assimetria da distribuição está exagerada nessa representação.

¹³ Tomem o sentido dessa frase da forma mais coloquial. Formalmente, o termo “sempre” é abusivo. O termo “sempre” está lá por que, na prática, é quase sempre seguro considerar dessa forma.

A distribuição de Maxwell-Boltzmann ajuda a explicar a evaporação de um líquido que se encontra abaixo da temperatura de ebulição. Se deixarmos um pequeno volume de água em um copo à temperatura ambiente, esta evaporará em questão de horas ou dias, dependendo da quantidade e da superfície exposta ao ar. Note que existe uma energia de ligação entre as moléculas que as mantém dentro do volume do líquido. Ao se explicar o processo de evaporação nesse caso, considera-se que as moléculas que compõe o líquido apresentam uma distribuição de velocidades de acordo com a distribuição de Maxwell-Boltzmann, conforme representado na Fig. 6.13. Sendo assim, parte das partículas do líquido possui energia cinética superior a energia de ligação que as mantém no estado líquido, destacado na parte hachurada da figura. Pode ocorrer que parte dessas partículas se encontra próximo à superfície do líquido e se movimentando na direção correta de forma a se desprender do líquido, evaporando. Note que somente partículas de alta energia sofrem esse processo, deixando apenas as partículas de baixa energia. Note que para a temperatura T_2 , que é maior que T_1 , há mais partículas com energia suficiente para escapar do líquido, por isso, o processo é mais rápido. A dinâmica do processo faz com que o sistema sempre apresente uma distribuição consistente, mas a tendência é a diminuição da temperatura do fluido. Esse fato explica a sensação gelada que sentimos quando o álcool evapora em contato com nossa pele.

Com a discussão feita até agora, reforçamos a ideia de que a temperatura está relacionada com uma manifestação da energia cinética das partículas que compõe o sistema. Mas vamos retornar a discussão inicial dessa sessão, sobre a medição da temperatura. Em todos os casos, para ocorrer uma medida confiável de temperatura, o elemento sensor deve entrar em equilíbrio térmico com o corpo de interesse. Daí os minutos que a mãe deve esperar até poder fazer a leitura do termômetro que mede a febre de seu filho. Era assim com o termômetro de mercúrio, é assim com o atual termômetro digital e é assim em qualquer outra medida que se faz em laboratórios e na indústria¹⁴.

Mas o que é equilíbrio térmico afinal? Definir o equilíbrio térmico é mais desafiador do que definir temperatura. Do experimento descrito na Fig. 6.4a, do gelo introduzido no copo com água, sabemos por experiência que a heterogeneidade de estado físico e temperatura tende, com o tempo, dar lugar a um sistema homogêneo, tendo todo o volume de água, a mesma temperatura. Mas como justificar isso? Carnot acreditava que calor era a manifestação de um fluido, o calórico, e que o equilíbrio térmico era atingido com a passagem de calórico do corpo quente para o corpo frio, até que a distribuição desse fluido fosse a mesma. Porém sabemos que o modelo baseado no calórico se tornou obsoleto. Hoje os modelos que tratam da transferência de calor são bastante complexos, pois envolve diferentes mecanismos tais como condução, convecção, irradiação, cada qual devotado para sistemas diferentes. Por exemplo, vamos considerar a visão mais moderna de condução de calor em um objeto sólido tal como uma barra metálica. Sabemos, também por experiência, que se uma barra metálica possui uma extremidade mais quente que a outra, ou seja, apresenta um gradiente de temperatura, a energia térmica fluirá da extremidade mais quente para a mais fria. A explicação moderna para esse fenômeno vem da mecânica estatística que pressupõe uma

¹⁴ Onde se utiliza largamente a técnica de termopares.

realidade corpuscular da matéria, assim como a própria compreensão da temperatura. Aprendemos que uma barra de ferro, por exemplo, é composta de uma rede íons de Fe imersos em um mar de elétrons livres. A presença dos elétrons livres explica a condutividade elétrica, e é também explica a boa parte da condutividade térmica dos metais¹⁵. A física moderna resolve esse problema tratando a barra como uma caixa contendo um gás de elétrons. As melhores soluções provêm de tratamentos quânticos, mas pode-se dizer que a extremidade mais quente possui elétrons mais energéticos, ou seja, possuindo um grau maior de agitação. O movimento destes elétrons ao longo do cristal metálico, realizando interações e transferindo essa energia para outros elétrons e para a rede em si, acabam resultando na transferência de energia térmica de uma extremidade para outra.

A condutividade térmica entre sistemas formados por corpos sólidos e reservatórios de gases são igualmente difíceis de descrever, mas facilmente apreendidas de forma intuitiva. Se água gelada for introduzida em um copo de vidro à temperatura ambiente, logo entrarão em equilíbrio térmico. O grau de agitação que as partículas do sistema se manifestem de forma diferente no vidro e na água sendo basicamente vibracional no primeiro e uma combinação de translacional e rotacional no segundo. Mesmo assim, podemos descrever a transferência de energia térmica do mais quente para o mais frio por meio da interação das partículas mais energéticas do primeiro, causando maior agitação nas partículas menos energéticas do segundo.

A lei zero da termodinâmica se insere nessa complexidade para se justificar algo que tomamos como certo em nosso cotidiano: o equilíbrio térmico. Uma forma de enunciar a lei zero é: se o corpo A está em equilíbrio térmico com B e o corpo B está em equilíbrio térmico com o corpo C, então o corpo C está em equilíbrio térmico com o corpo A.

6.5 – A Termodinâmica é diferente das outras áreas da física

A ciência é feita por pessoas, e diferentes áreas apresentam características próprias. O próprio conceito de método científico pode diferir para áreas distintas como a biologia e a cosmologia. Nesse sentido, mesmo dentro da grande área da física a termodinâmica possui características que a diferencia das demais áreas. Quando estudamos ótica, nos é descrito como as lentes delgadas defletem a luz em direção ao foco. Na física das colisões, as bolas de bilhar de movimentam e colidem, e comparamos a situação antes e depois da colisão. Na queda livre, apenas observamos os objetos caírem. Existe uma separação entre o cientista e o objeto. É comum argumentarem que, na física clássica, o observador procura não interferir no sistema e que isso se tornou impossível na escala microscópica, abrindo caminho para a mecânica quântica. Mas a “não interferência” já não era praticada na termodinâmica. Nessa área da física, o normal é a interação do cientista com o sistema: calor é introduzido no container, o pistão é movimentado, a partição é removida, dois corpos são colocados em contato térmico etc. Normalmente há uma ação do cientista entre o antes e o depois.

¹⁵ Outra contribuição, menos importante, vem das vibrações da rede cristalina.

Outra diferença é que, em outras áreas da física, as leis descrevem o que ocorre: qual é o comprimento de onda da radiação, qual é o ângulo de reflexão, qual é a direção resultante da trajetória etc. Mas as leis da termodinâmica normalmente definem o que não pode ocorrer: não há motores 100% eficientes, não é possível atingir o zero absoluto em temperatura, não é possível reverter o processo, não é possível saber a posição e velocidade de todas as partículas etc.

O cientista britânico Charles Percy Snow, famoso pelo seu ensaio “As Duas Culturas”, possui uma definição bem humorada das leis da termodinâmica. Imagine que você está em um jogo contra a natureza. Você está inserido nela, portanto o jogo já está acontecendo. Ganhar o jogo significa dominar a natureza sob o ponto de vista da energia. Nesse contexto, a definição das leis segundo Snow é:

Lei zero: Sua participação no jogo é obrigatória

Primeira lei: Você não pode ganhar

Segunda lei: Você não vai conseguir nem empatar

Terceira lei: O jogo nunca termina

Como já mencionado, a ciência possui características próprias de acordo com a área de atuação. Note que a biologia gosta de separar, seja no trabalho de identificar novas espécies, seja na administração da pesquisa. A física por sua vez, gosta de unificar, seja na descrição das forças fundamentais, como também na administração da pesquisa. A título de exemplo, os comitês de avaliação da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (Capes) no colégio de Ciências da Vida as Ciências Biológicas estão divididas em 4 comitês (Ciências Biológicas I, II, III, e Biodiversidade). Já no colégio de Ciências Exatas, Tecnológicas e Multidisciplinar, a Física e a Astronomia estão agrupados em apenas um comitê. É comum um biólogo que trabalha com biodiversidade afirmar se sua atuação não tem aderência com a área de biologia molecular, ao passo que é normal que físico nuclear afirme que cosmologia possui forte aderência com sua especialidade. Além disso, muitos físicos entendem que a física engloba a química e que a biologia é um derivado específico da física (química). Quantas vezes ouvimos que a vida nada mais é do que um conjunto de reações físico-químicas. É claro que tudo isso é bastante discutível, mas não deixa de ser uma ilustração de uma tendência clara: os biólogos celebram quando uma nova espécie é identificada, e os físicos celebram quando dois modelos são unificados. Newton é celebrado por unificar a queda dos corpos com o movimento dos planetas e Maxwell é celebrado por unificar a eletricidade, o magnetismo e a luz em um único modelo.

Nesse contexto a mecânica estatística é bastante apreciada, pois representa a ponte que unifica os fenômenos térmicos com os mecânicos. Mas interpretar temperatura como o “grau de agitação das moléculas”, apesar de representar uma ferramenta poderosa para descrever e modelar fenômenos térmicos, ainda apresenta uma série de dificuldades do ponto de vista teórico.

Uma das principais dificuldades é explicar a irreversibilidade dos fenômenos termodinâmicos a partir dos pressupostos da mecânica. Desde o surgimento da mecânica estatística até hoje há debates sobre esse assunto. Discutimos isso de forma superficial na seção 6.2 no contexto da Fig. 6.3 e 6.4, mas o assunto merece uma análise mais detalhada.

Primeiramente por que o próprio conceito de irreversibilidade não está bem estabelecido. Uma meta análise da literatura mostra que o conceito de irreversibilidade aparece com, basicamente, três diferentes acepções:

- *Não invariância na reversão temporal*: observe os exemplos da mecânica da Fig. 6.3. Se gravássemos o fenômeno e assistíssemos no sentido reverso, não nos pareceria estranho. O sol sempre nasce no leste e se põe no oeste. Mas não há nada nas leis da mecânica que impeça a Terra de realizar seus movimentos de rotação e translação no sentido contrário, fazendo com que o sol passe a nascer no oeste. Essa invariância não ocorre com os fenômenos termodinâmicos.
- *Irrecuperabilidade*: Dado um processo termodinâmico, diz-se que há recuperabilidade se existe algum outro processo (excluído a reversão temporal no sentido de que todas as partículas do sistema fazem o mesmo caminho de volta) que possa ser realizado para recuperar o sistema e o ambiente ao seu estado original. Por exemplo: o processo do gelo derretendo no copo com água. Após o derretimento, existe um processo no qual se obtém de volta o sistema heterogêneo com gelo e água, sendo que o entorno também volte a ficar no mesmo estado que antes do derretimento inicial?
- *Não ser quase-estático*: como vimos, cientistas como Carnot e Clausius desenvolveram seus modelos considerando que seus sistemas evoluem de forma muito lenta, a partir de pequenos incrementos, como se, paradoxalmente, o sistema estivesse em equilíbrio a medida em que evolui durante o processo. Para essas condições, adota-se o termo “processo quase-estático”. Muitas vezes, argumenta-se que um processo termodinâmico é reversível quando ocorre muito lentamente e em incrementos infinitesimalmente pequenos. Um processo irreversível seria um processo que não respeitasse essas condições.

Em grande parte dos casos, os textos em termodinâmica utilizam o termo “irreversível” sem especificar qual das acepções se refere, sendo que, em muitos casos, está implícito de que mais de uma acepção é considerada.

No que se refere à conexão entre a termodinâmica e a mecânica, a primeira acepção da irreversibilidade é a que introduz maior complicação. Isso porque o modelo clássico para um gás ideal considera este constituído de partículas não interagentes. O termo “não interagente” significa que as partículas não “sentem” ou “enxergam” umas as outras por meio de um campo, seja ele qual for. Em outras palavras, o potencial de interação entre as partículas não se manifesta como uma forma de energia do sistema. A interação entre as partículas ocorre apenas em colisões simples e instantâneas. Ou seja, as partículas do gás são concebidas como esferas duras, como se fossem minúsculas bolas de bilhar, que sofrem colisão apenas quando suas trajetórias se cruzam. Existe uma questão delicada nessa abordagem: como vimos, Maxwell e Boltzmann tinham razões para acreditar que as partículas de um gás possuem uma distribuição de velocidades específica, hoje conhecida como distribuição de Maxwell-Boltzmann. Porém quando se considera que um gás é formado por partículas não interagentes que sofrem colisões instantâneas como esferas rígidas tem-se uma distribuição que não necessariamente segue a de Maxwell-Boltzmann. Essa questão levou Boltzmann a propor o

teorema H. Basicamente, o que Boltzmann fez foi atribuir uma natureza estatística em cada colisão das partículas do gás, substituindo o caráter estritamente mecânico, de forma que a distribuição de Maxwell-Boltzmann fosse sempre observada no sistema. Ou seja, introduziu uma solução heurística para fundamentar outra solução heurística. Há soluções mais modernas para o problema, inclusive usando tratamentos quânticos. Mas todas essas soluções sofrem de uma inconsistência básica: elas não diferenciam o sentido temporal, ou seja, as equações descrevem a mesma evolução do sistema se substituirmos o tempo variando positivamente ou negativamente. Isso é fundamentalmente inconsistente com a termodinâmica, pois, como já vimos, se filmássemos os fenômenos e depois assistíssemos o filme no sentido contrário, estes nos pareceriam anormais.

Há outra digressão interessante relacionada à segunda lei. Após o advento da teoria da relatividade muitos cientistas passaram a incorporar a visão de que o tempo é uma componente de um universo quadridimensional, adquirindo um status similar às outras três dimensões espaciais. Mesmo assim, o tempo continua a ter uma característica que a diferencia das demais dimensões. No espaço, podemos ir para um lado ou para o outro, ir para frente ou para trás, para cima ou para baixo. Mas o tempo, não controlamos. Conforme ele passa, progredimos na linha do tempo, nos distanciando dos pontos do passado e nos aproximando dos pontos no futuro. O que justifica a diferença entre o passado e o futuro? Muitos atribuem essa diferenciação à ação da segunda lei e sua relação com a irreversibilidade. Esse ponto ainda reserva boa dose de controvérsias.

Questionário

1 – Como a energia térmica é entendida sob o ponto de vista microscópico? Em que momento, no contexto da história da ciência, essa forma de entender a energia térmica ganhou predominância?

2 – O que é movimento browniano e qual a sua relação com a energia térmica?

3 – Na visão científica dominante, a energia térmica de um gás é associada à energia cinética de suas partículas constituintes. Nesse sentido, a diferença entre uma bola que se desloca e uma bola imóvel, porém aquecida, seria a forma (coerente ou estatística) em que a energia cinética de suas partículas se manifesta. Nesse contexto, considere o sistema formado por um cilindro-pistão que contém um gás. Explique a transformação de energia térmica em energia cinética quando o gás desse sistema é aquecido.

4 – A lei dos gases ideais (eq. 5.1) leva em conta o caráter corpuscular, considerando o número de moles (ou número de partículas) que constitui a quantidade de gás estudada. Até o início do sec. XX, o caráter corpuscular da matéria não representava uma abordagem científica estabelecida, embora alguns indivíduos já tenham estudado em torno da hipótese antes disso. Pesquise sobre o experimento de Benjamin Franklin e a gota de óleo no lago. Que ano foi realizado? Discuta como esse experimento pode ser considerado um precursor de outros experimentos em torno da determinação da natureza corpuscular da matéria.

5 – Qual é a hipótese de Avogadro? Que ano ela foi proposta? Em 1926, Jean Baptiste Perrin ganhou prêmio Nobel por vários experimentos quantitativos em torno da hipótese corpuscular, inclusive a determinação da constante de Avogadro. Em que ano foi esse experimento? Que outros experimentos ele ficou famoso por realizar?

6 – Em 1905, Einstein escreveu e publicou seu artigo sobre a relatividade especial. Assim que terminou, deu um suspiro de satisfação (aqui é permitido romantizar um momento histórico). Pense nisso: você pode dividir essa satisfação com ele! Toda noite antes de dormir, dê um suspiro também. No ato desse suspiro, você insere em seus pulmões pelo menos um átomo contido no suspiro de Einstein. A afirmação sublinhada é absurda ou plausível? Justifique.

7 – Por que os líquidos se resfriam no processo de evaporação? Essa pergunta está intimamente relacionada com a sensação gelada resultante da evaporação de um solvente em nossa pele.

8 – Considere um gás como sendo uma mistura de hélio e argônio a uma temperatura T . As velocidades típicas dos átomos de hélio e argônio são iguais? Justifique com a ajuda de um desenho.

9- Explique como Kelvin pode inferir sobre uma temperatura mínima absoluta, hoje conhecida como zero Kelvin.

10 - Dado que $n = 1$ mol, qual é o volume do sistema ilustrado na Fig. 6.7?

11 - Correlacione e contextualize as leis enunciadas por C. P. Snow com os enunciados tradicionais da termodinâmica.

12 – Qual é a relação entre a primeira lei da termodinâmica e as máquinas térmicas?

13 – Qual é a relação entre a segunda lei da termodinâmica e as máquinas térmicas?

14 - A segunda lei pode ser abordada tanto do ponto de vista da termodinâmica quanto da mecânica estatística. Explique os conceitos de entropia e da segunda lei de acordo com essas duas abordagens, destacando as semelhanças e as diferenças.

15 - represente a distribuição de Maxwell Boltzmann para um gás quente e outro frio. Pesquise a respeito e discuta sobre as diferenças e semelhanças entre as distribuições. Por que os pontos máximos de densidades de probabilidades apresentam valores diferentes?

16 – No texto sobre a distribuição de Maxwell Boltzmann foi dito “A representação da distribuição poderia ser feita substituindo a velocidade das partículas pela energia. Nessa representação alternativa, as distribuições associadas aos gases nobres acima (Fig. 6.12) coincidiriam”. Justifique.

17 – Recordando o conteúdo do Cap. 3, a terra recebe energia do Sol. Existe também uma relação entrópica entre os dois. Para cada fóton que a Terra recebe do Sol, 20 são emitidos de volta ao espaço pela Terra. Discuta de forma mais aprofundada a relação energética e entrópica entre a Terra e o Sol.

18 - Por que a termodinâmica tradicionalmente se ocupa do estudo dos gases, sendo estes os principais sistemas físicos ilustrados nos livros texto?

Créditos das figuras:

Fig. 6.4a Public Domain, <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=525263>

b) public domain <http://www.publicdomainpictures.net/view-image.php?image=44560&picture=broken-glass>

c) arte própria

Fig. 6.6; Adaptado de foto de Algalv (Own work) [CC BY-SA 3.0 (<http://creativecommons.org/licenses/by-sa/3.0/>)], via Wikimedia Commons .

Fig. 6.12 By The original uploader was Pdbailey at English Wikipedia Later versions were uploaded by Cryptic C62 at en.wikipedia. Convert into SVG by Lilyu from Image:MaxwellBoltzmann.gif. - Originally from en.wikipedia; description page is/was here., Public Domain, <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=3662707>

Todas as demais figuras são fruto de arte própria.