

A evolução dos conceitos da termodinâmica (trechos dos capítulos iniciais)

Laszlo Tisza

February 12, 2007

Abstract

Esse trabalho é uma tradução de algumas seções dos dois primeiros capítulos de “Generalized thermodynamics”, de Laszlo Tisza, The MIT Press, Cambridge, Mass., 1966, feita por Mario M. Rocha e Silvio R. A. Salinas há cerca de vinte anos.

Capítulo 1 - Termodinâmica preclássica: 1.1 - Termometria e calorimetria; 1.2 - Termodinâmica do calórico; 1.3 - A crise da teoria do calórico; 1.4 - O calor é matéria ou movimento?; 1.5 - O princípio de Carnot - Kelvin; 1.6 - O princípio de Mayer - Joule; Referências.

Capítulo 2 - Termodinâmica clássica: 2.1.- Termometria e calorimetria; 2.2 - A termodinâmica dos ciclos; 2.3 - A termostática de Gibbs (trechos iniciais); Referências.

1 Termodinâmica preclássica

1.1 Termometria e calorimetria

A termodinâmica teórica é baseada em observações e experimentos quantitativos pertencentes ao domínio dos “fenômenos térmicos”. Esses experimentos sempre envolvem o uso de “termômetros”, e a “termometria” é o estágio preparatório da evolução da termodinâmica.

A grandeza medida pelos termômetros é a temperatura, um conceito muito sutil, cuja definição apropriada somente pode ser dada dentro do contexto da teoria termodinâmica. A circularidade óbvia dessa situação não impediu a evolução da termometria, mas explica amplamente o caráter vacilante dos primeiros desenvolvimentos.

Os pioneiros da termometria não foram guiados por um entendimento claro das propriedades que eles queriam medir, mas avançaram por tentativa e erro, à procura de um correspondente objetivo, quantitativo, daquelas experiências subjetivas, qualitativas, que eram descritas como “frio”, “morno”, “quente”. Valia a pena o esforço? Havia uma expectativa razoável de sucesso? As respostas a essas questões não são óbvias. Mas na Europa do século XVII o interesse em medidas quantitativas “estava no ar”. Havia bastante gente tentando provar idéias sobre medidas de temperatura, contribuindo para que essa questão se resolvesse num período de pouco mais de um século.

Em termos gerais, a termometria é baseada na observação de que as variações fisiológicas no “grau de quentura” correspondem a várias mudanças físicas em determinados sistemas. A “propriedade termométrica” mais simples é o volume de um fluido, que pode ser considerado como uma medida da temperatura. Esse termo está sendo usado num sentido intuitivo equivalente a “grau de quentura”. O problema consiste em seguir o refinamento gradual desse termo até atingir o conceito termodinâmico preciso de temperatura.

A expansão do ar durante o aquecimento já era conhecida nos tempos da Grécia antiga, mas a idéia de utilizar esse fenômeno para propósitos termodinâmicos ocorreu provavelmente pela primeira vez a Galileu, por volta de 1600. O instrumento de Galileu era um bulbo de vidro contendo ar com uma longa haste estendida para baixo, dentro de um recipiente com água. A mudança de volume era considerada como uma mudança de temperatura. Esse aparelho tinha uma escala arbitrária e conseguia medir somente algum efeito combinado de pressão e temperatura. Era muito mais um “barotermoscópio” do que um verdadeiro termômetro. Entretanto, esse tipo de funcionamento não poderia mesmo ter sido compreendido antes da invenção do barômetro por Torricelli, aluno de Galileu, em 1643.

A preparação de capilares mais finos tornou possível a utilização de líquidos como substâncias termométricas. A expansão térmica dos líquidos é menor do que a dos gases, mas ela é pouco afetada por variações da pressão. Mais tarde, em torno de 1700, quando as propriedades dos gases estavam mais bem estabelecidas e já era possível controlar a pressão, o termômetro a gás tornou a merecer todo o respeito.

O primeiro líquido termométrico, em 1631, foi a água, que era uma escolha óbvia, embora muito pouco feliz devido às suas propriedades anômalas de expansão. O álcool foi utilizado alguns anos depois, e a haste aberta do tubo foi selada para evitar a evaporação.

A transição de termoscópios qualitativos a termoscópios quantitativos exigiu a introdução de pontos de referência reprodutíveis, conhecidos como pontos fixos, para possibilitar a definição de uma escala objetiva. Não é óbvio que a natureza nos forneça esses pontos fixos; de fato, as primeiras escalas de temperatura foram baseadas em pontos de referência pouco satisfatórios. Alguns exemplos típicos eram “o frio mais severo do inverno”, “o maior calor do verão”, “a água mais quente que a mão pode agüentar”, “a temperatura do corpo humano”, refletindo a contínua proximidade entre a termometria e as suas origens fisiológicas.

A escolha do ponto de fusão da manteiga e do congelamento do óleo de anis marcou um passo em direção à objetividade, mas essas temperaturas não eram bem definidas nem reprodutíveis com exatidão. Foi uma grande descoberta que os pontos de congelamento e ebulição da água, a uma dada pressão, o ponto do gelo e o ponto do vapor, são ambos muito bem definidos e reprodutíveis. Sua seleção como pontos fixos foi sugerida em 1694. Essa convenção baseia-se na teoria do equilíbrio de fases, desenvolvida muitos anos depois, tendo persistido até 1954, quando uma convenção internacional decidiu substituí-la pela escala de um único ponto fixo (ver mais adiante, no capítulo 2). O papel da água é puramente convencional; o fato importante é a escolha de uma substância quimicamente pura.

Dados os pontos fixos, pode-se estabelecer uma escala dividindo a expansão do volume entre esses pontos num certo número de partes iguais. As escalas Reaumur, Celsius (centígrada) e Fahrenheit são obtidas com divisões em 80, 100 e 180 partes iguais.

Essas escalas de temperatura certamente dependem da escolha das substâncias termométricas. Quando a escala de temperatura for baseada na expansão do álcool, a expansão do mercúrio não se mostrar muito uniforme e vice-versa. Do ponto de vista prático, não há objeção séria contra essa situação, já que escalas diferentes poderiam ser comparadas entre si. O expediente de colocar dois corpos em contato até que atinjam uma temperatura final comum permite determinar se as suas temperaturas eram originariamente diferentes e qual delas era maior. Esse é um resultado profundamente ligado à experiência comum, que mais recentemente tem sido reconhecido como a “lei zero” da termodinâmica. Dessa forma, podemos estabelecer marcações correspondentes às mesmas temperaturas em diferentes escalas. As temperaturas representam uma seqüência ordenada, mas essa marcação ainda não tem um caráter quantitativo absoluto, já que não dispomos de nenhuma indicação sobre a melhor escolha entre as diversas escalas e não

podemos esperar que nenhuma delas forneça a temperatura “verdadeira”. É claro que também podemos supor que não haja temperatura “verdadeira”, que seja necessário usar todo o poder da teoria termodinâmica para esclarecer a sutileza dessa questão, cuja discussão somos forçados a postergar até o próximo capítulo.

Podemos concluir esse panorama observando que por volta das primeiras décadas do século XVII os termômetros disponíveis eram tão bons quanto tinha sido possível projetá-los sem um conhecimento teórico mais profundo. Esses termômetros eram certamente adequados aos experimentos que tornariam possível esse conhecimento teórico.

Para estudar um sistema termodinâmico, em condições bem definidas e reprodutíveis, é necessário isolá-lo das suas vizinhanças, ou seja, criar condições de contorno adequadas para a sua análise. Do ponto de vista experimental, isso é freqüentemente obtido através da utilização de um “calorímetro”, que está entre os aparelhos mais importantes da termodinâmica experimental. Vamos agora discutir de forma esquemática os princípios subjacentes da calorimetria.

Os vários dispositivos, como recipientes, pistões, membranas, partições, utilizados para impor determinadas condições de contorno, são tradicionalmente chamados de “paredes”. As paredes disponíveis variam muito em termos de condutividade térmica. Através da manipulação de paredes de diferentes tipos nós podemos isolar ou transferir à vontade o conteúdo de calor de um sistema. O conceito de condutividade térmica, isto é, da qualidade do fluxo de calor, permite uma classificação dos diferentes tipos de parede de uma maneira relativamente simples. Esse procedimento tem uma certa circularidade, pois queremos usar a calorimetria para estabelecer o conceito de quantidade de calor e sua relação com o conceito de temperatura. Portanto, mesmo arriscando certa dose de prolixidade, vamos mostrar que as leituras de um termômetro são suficientes para caracterizar os diferentes tipos de paredes em termodinâmica.

Considere um sistema bem grande e mergulhe nesse sistema um pequeno recipiente contendo outro sistema (bem menor) a uma temperatura diferente. Essa temperatura vai mudar até atingir assintoticamente a temperatura do sistema “bem grande”. Isso é um exemplo da “lei zero da termodinâmica”. O caráter geral das curvas que representam essa temperatura está esquematizado na Figura 1. As várias curvas dessa figura correspondem a recipientes feitos de materiais diferentes. Embora a natureza qualitativa das curvas seja sempre a mesma, a velocidade do processo diminui quando se passa de uma

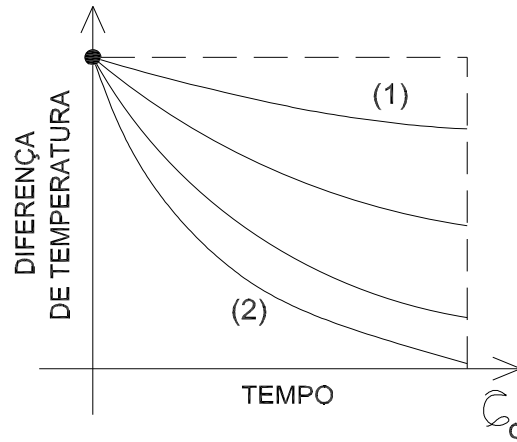


Figure 1: Diferença de temperatura em função do tempo decorrido

folha de cobre, por exemplo, a materiais como madeira ou amianto. Suponha que esse experimento termine no tempo $\tau = \tau_0$ e considere as curvas (1) e (2). No primeiro caso, a temperatura ficou pouco alterada, mas no segundo caso foi possível atingir o valor final.

Essa situação sugere a introdução de dois conceitos ideais, paredes “adiabáticas” e paredes “diatérmicas”. Um sistema completamente limitado por paredes adiabáticas pode ser mantido indefinidamente numa dada temperatura, independentemente da temperatura ambiente. Por outro lado, paredes diatérmicas não oferecem obstáculos à equalização das temperaturas.

Vamos descrever um experimento calorimétrico básico. O calorímetro é isolado adiabaticamente. No estado inicial, uma partição adiabática subdivide o sistema em dois subsistemas. A partição adiabática é substituída por uma parede diatérmica (ou simplesmente removida). Anota-se a leitura do termômetro nos estados inicial e final desse experimento.

Deve-se lembrar que paredes adiabáticas e diatérmicas são conceitos ideais. Em situações reais, o experimentador tem que ter cuidado com perdas de calor através de paredes supostamente adiabáticas e com trocas inadequadas de calor através de paredes diatérmicas.

1.2 Termodinâmica do calórico

A utilização combinada do termômetro e do calorímetro abriu uma vasta série de questões à investigação experimental. Entre os primeiros problemas estudados estava a mistura de quantidades de água diferentes a temperaturas iniciais distintas. O resultado desses experimentos pode ser resumido pela expressão da temperatura final,

$$t = \frac{m_1 t_1 + m_2 t_2}{m_1 + m_2}, \quad (1)$$

sendo m_1 e m_2 as massas (ou pesos) de água e t_1 e t_2 as temperaturas iniciais.

A equação (1) pode ser considerada como conseqüência de uma lei de conservação. De fato, podemos definir uma quantidade de calor,

$$\delta Q = m \delta t. \quad (2)$$

Então, a equação (1) é eqüivalente à lei de conservação

$$\delta Q_1 + \delta Q_2 = 0, \quad (3)$$

com

$$\delta Q_1 = m_1 \delta t_1 = m_1 (t - t_1) \quad (4)$$

e

$$\delta Q_2 = m_2 \delta t_2 = m_2 (t - t_2), \quad (5)$$

que expressa a bem conhecida relação de que “o calor ganho é igual ao calor perdido”. As equações (4) e (5) implicam a equação (1), mas a recíproca não é verdadeira. De fato, a definição de Q poderia ser modificada por qualquer fator constante e ainda estaria de acordo com a relação experimental (1).

Uma definição alternativa de quantidade de calor também parecia plausível aos primeiros investigadores. De acordo com essa alternativa, a lei da mistura poderia ser expressa em termos dos volumes,

$$t = \frac{v_1 t_1 + v_2 t_2}{v_1 + v_2}, \quad (6)$$

sugerindo a definição

$$\delta Q = v \delta t. \quad (7)$$

Não havia nada que indicasse a melhor escolha entre as possibilidades (3) e (7) com experimentos envolvendo uma única substância. Acreditava-se, no

entanto, que apenas uma dessas alternativas seria válida para misturas de substâncias diferentes [1,2].

Boerhave induziu Fahrenheit a estudar esse assunto experimentalmente. Nessas experiências, uma mistura calorimétrica de água e mercúrio revelou-se incompatível com as equações (1) e (3). No entanto, apesar da ausência de concordância quantitativa, as equações (6) e (7) foram capazes de prever pelo menos a ordem de grandeza correta dos valores experimentais.

Em vista desses resultados, a hipótese do volume, expressa pelas equações (6) e (7), foi aceita como o melhor resultado teórico compatível com os dados experimentais, permanecendo como uma interpretação incontestada durante cerca de trinta anos.

Uma concordância mais satisfatória com as experiências não poderia ter sido obtida sem a introdução de conceitos basicamente novos. Foi necessária a audácia e a perspicácia do físico-químico Joseph Black para compreender que este passo ainda poderia ser dado, com base no escasso material experimental disponível.

Black propôs a sua nova análise das experiências de Fahrenheit por volta de 1760, em suas conferências de química em Glasgow. As discrepâncias experimentais foram interpretadas como um sinal de que a relação entre quantidade de calor e temperatura era influenciada pelas propriedades específicas das substâncias individuais. A hipótese (3) foi substituída por

$$\delta Q = mc\delta t = C\delta t. \quad (8)$$

A constante c foi primeiramente chamada “afinidade pelo calor” ou “faculdade para receber calor”, sendo finalmente denominada “calor específico”. A constante $C = mc$ é a “capacidade calorífica”.

A inovação de Black marcou o começo da termodinâmica teórica, valendo a pena comparar as equações (2), (7) e (8) em detalhe.

Essas três equações se baseiam na idéia da conservação da quantidade de calor, de acordo com a equação (3). As diferenças aparecem na interpretação das leituras dos termômetros.

De acordo com a equação (2), a leitura do termômetro fornece o calor pela unidade de massa. De acordo com a equação (7), a leitura corresponde ao calor por unidade de volume. Portanto, uma única grandeza, a leitura do termômetro, que se chamava “calor” naquele tempo, parecia suficiente para decrever os estados térmico e calórico de um corpo. De acordo com a fórmula de Black, equação (8), esse conceito indiferenciado de calor separa-se

numa “intensidade de calor”, que vai ser chamada “temperatura”, e uma quantidade calor, chamada “calórico”.

Como já foi mencionado, as idéias de Black apoiavam-se originalmente em uma base experimental muito estreita. A sua teoria, portanto, representou um grande estímulo ao trabalho experimental.

A medida do calor específico de várias substâncias passou a ter um interesse óbvio, abrindo-se um campo totalmente novo para a investigação experimental. Como a equação (7) prevê que a distribuição do calor não deve ser afetada pela massa dos corpos, a velha teoria dava a impressão de que as experiências calorimétricas não teriam qualquer sentido.

Além dos valores numéricos dos calores específicos, as novas experiências calorimétricas também conduziram a novos resultados gerais. O calor latente (calórico) de transições de fase (congelamento, ebulição) foi descoberto por Black em 1762, logo após a introdução do calor específico. Esse foi um passo importante na verificação da lei de conservação, dada pela equação (3). Mais tarde, em 1780, Laplace e Lavoisier descobriram que, ao invés de constantes, os calores específicos são funções da temperatura.

Nesse ponto a estrutura da teoria do calórico estava praticamente completa. Seus resultados podem ser resumidos pela expressão do conteúdo calórico de um corpo,

$$Q(t) = Q(t_0) + \int_{t_0}^t C(t) dt, \quad (9)$$

onde t_0 é uma temperatura padrão arbitrária e

$$C(t) = C_0(t) + \sum_i L_i \delta(t - t_i), \quad (10)$$

onde $C_0(t)$ é a capacidade calorífica e L_i é o calor latente associado à transição de fase que ocorre à temperatura t_i . A somatória deve ser feita sobre todas as transições de fase entre t_0 e t , e $\delta(t - t_i)$ é a função delta de Dirac, tal que

$$\int f(t) \delta(t - t_i) dt = f(t_i) \quad (11)$$

quando o intervalo de integração incluir a temperatura t_i (anulando-se caso contrário).

Dois corpos colocados em contato trocam calórico de acordo com a equação (3).

As equações (9) e (10) representam uma versão preliminar da “equação de estado calórica”, contendo de forma concisa as propriedades calóricas de um corpo.

Nesse ponto devemos acrescentar que as propriedades térmicas de um corpo são dadas pela “equação de estado térmica”. Essa equação exprime o fato experimental de que o volume de uma dada quantidade de um elemento químico ou composto puro, no estado fluido, é uma função bem definida da pressão e da temperatura,

$$V = V(p, t). \quad (12)$$

A distinção entre as equações de estado térmica e calórica corresponde claramente à distinção entre temperatura e calórico.

O conjunto de equações (3), (9), (10) e (12) representa uma estrutura conceitual, que pode ser ampliada com material experimental concreto, dependendo da disponibilidade de substâncias quimicamente bem definidas. Em particular, a identificação dos gases comuns, como oxigênio, nitrogênio, hidrogênio e dióxido de carbono, abriu o caminho para o estudo quantitativo das equações de estado.

Não foi uma mera coincidência que a evolução da teoria do calórico tenha correspondido de perto ao esclarecimento dos conceitos básicos da química. De fato, o termo “calórico” foi explicado por Lavoisier no seu *Traité Élémentaire de Chimie*, de 1789, que é um marco na história da química.

Os princípios básicos da nova química são a conservação da massa e a invariância dos elementos químicos. Juntamente com a conservação do calórico, essa foi uma estrutura poderosa para a discussão das reações químicas. O conceito de calor de reação era uma extensão natural do conceito de calor latente. Com o acréscimo das reações químicas, o alcance da evidência experimental em favor da teoria do calórico assumiu proporções verdadeiramente impressionantes. O contraste entre calórico livre e latente corresponde à diferença entre energia cinética e potencial. De certa forma, o calórico pode ser concebido, sem nenhuma superficialidade, como um ancestral do conceito de energia.

O estudante contemporâneo certamente poderia argumentar que a teoria do calórico não era adequada para explicar o balanço de energia nas reações químicas, pois ela ignora o papel do trabalho de compressão exercido pela atmosfera. Isso é correto e pode ser, em princípio, bastante significativo. No entanto, do ponto de vista puramente empírico, a contribuição do trabalho mecânico aos calores de reação é pequena e frequentemente menor do que

a precisão das primeiras medidas. Tornava-se então razoável aceitar a concordância experimental com a teoria do calórico sem a necessidade de forçar excessivamente os fatos.

1.3 A crise da teoria do calórico

Apesar de todos os sucessos descritos na seção anterior, a teoria do calórico caminhou em direção a uma crise provocada pelos dramáticos fenômenos de conversão descobertos no século XIX.

As experiências do Conde Rumford, realizadas com a intenção bem definida de refutar a teoria do calórico, são bem conhecidas pelo estudante contemporâneo, mas de pequena influência real no desenvolvimento das idéias sobre o calor [1,2,3,4]. A ebulição da água causada pelo calor de fricção produzido pela perfuração de um canhão é muito bem conhecida e não precisa ser descrita. O ponto principal de Rumford era apontar que o trabalho mecânico era uma fonte inesgotável de criação de calórico. Portanto, o calórico não pode ser conservado e nem pode ter uma natureza material. Rumford sugeria a restauração do conceito mecânico abandonado meio século atrás.

A afirmação de que calor é movimento tem um som familiar para ouvintes contemporâneos. Rumford é freqüentemente apresentado como um precursor, talvez o fundador, da teoria do calor como energia. Na realidade, Rumford não tinha a concepção de energia, pois o princípio de conservação é um aspecto importante desse conceito. Rejeitando a concepção do calórico, Rumford não incluiu uma lei de conservação mais geral para tomar o lugar da lei de conservação do calórico. As célebres especulações microscópicas de Rumford também não podem ser levadas a sério se forem examinadas mais minuciosamente. Ele procurou estabelecer uma conexão entre a temperatura e a freqüência das vibrações moleculares. Isso poderia ter sido uma antecipação da teoria quântica, mas não foi útil para a cristalização do conceito de energia. É interessante notar que Rumford acreditava na “radiação do frio”. Ele supunha que a “radiação frigorífica” era uma espécie diferente de calor, embora obedecendo as mesmas leis.

Levando a sério a visão de Rumford, teria havido um atraso no desenvolvimento da termodinâmica fenomenológica. A diferenciação de Black entre a quantidade e a intensidade do calor teria sido abandonada pela dicotomia ingenuamente empírica, pré-científica, entre “quente” e “frio”.

Rumford tem que ser reconhecido por apontar que nem tudo estava bem com a teoria do calórico e pela ênfase na idéia da conversão (criação de

calórico através da ação mecânica). Entretanto, a sua rejeição do princípio da conservação do calórico sem nenhuma pista para um princípio alternativo e mais abrangente de conservação certamente não era a maneira de iniciar uma revolução construtiva. A influência de Rumford foi maior sobre os historiadores do século XX em procura de um ancestral da teoria mecânica do calor do que sobre os seus contemporâneos que continuaram usando o calórico por mais meio século. Isso foi ótimo, pois os princípios da termodinâmica clássica surgiram a partir das tentativas engenhosas que acabaram forçando a teoria do calórico além do seu alcance legítimo. Um dos problemas consistia em aceitar a idéia da “conversão” entre várias formas de energia, reconhecendo ao mesmo tempo o elemento de invariância, o “princípio de conservação”, no âmbito da grande confusão das transformações.

A mente científica dispõe-se a descobrir os traços simples das complexidades, tornando-se difícil aceitar a curiosa combinação dos princípios aparentemente contraditórios de “transformação e conservação”. Essa dificuldade foi combinada com outra ainda mais sutil. Embora diversas formas de energia sejam conversíveis umas nas outras de acordo com fatores definidos de conversão, elas ainda não estão no mesmo pé de igualdade. A energia mecânica pode ser convertida em calor sem reservas, mas a conversão reversa somente pode ocorrer sob certas condições. Essa assimetria básica dos processos termodinâmicos teve que ser incorporada em uma nova visão da teoria.

A maneira como essa situação complexa foi finalmente dominada pode ser descrita em termos da conciliação entre dois esquemas distintos. Inicialmente foram desenvolvidos dois esquemas conceituais diferentes, cada qual unificando conversão e conservação à sua própria maneira. O primeiro desses esquemas referia-se apenas ao caso limite dos processos reversíveis ideais e culminava com o princípio de Carnot (que vai ser descrito na seção 1.5). O segundo esquema encontrou uma expressão geral no princípio de Mayer-Joule (seção 1.6). Os dois esquemas são relativamente simples quando considerados de forma independente, mas somente puderam ser unificados num sistema consistente às custas da aceitação de uma dose considerável de abstração. Essa unificação dos dois princípios foi conseguida por Clausius, marcando o início da termodinâmica clássica (seção 2.1).

1.4 O calor é matéria ou movimento?

Whatever is special, accidental and individual, will die, as it should; but that which is universal and essential should remain as an organic part of the whole

intellectual acquisition. If that which is essential dies with the accidental, it must be because the accidental has been given the prominence which belongs to the essential.

J. W. Gibbs, The Collected Works, Yale University Press, New Haven, 1948, p. 170.

Mefistófeles:

Resumindo, deveis vos apegar às palavras!

Então ireis, pela porta segura, penetrar

No templo da certeza e da razão.

Aluno:

Mas um conceito deve estar associado à palavra, não é?

Mefistófeles:

Correto. Só que com isso não devemos nos torturar demais,

Pois, justamente onde um conceito faltar,

Uma palavra entrará oportunamente em ação.

Com palavras pode-se muito bem guerrear,

Com palavras pode-se um sistema criar,

Em palavras pode-se convenientemente acreditar,

De uma palavra não se pode uma letra retirar.

J. W. Goethe, Fausto I (tradução de Juergen F. Stilck)

Na discussão anterior, o leitor familiarizado com os relatos convencionais da história da termodinâmica pode ter sentido falta de referências a questões relacionadas à “natureza real do calor”. Embora essas questões tenham o sabor de “metafísica”, que os físicos fazem questão de evitar, é usual rejeitar a teoria do calórico como “inteiramente falsa e, em alguns desenvolvimentos, grosseira e até absurda”, presumivelmente porque ela se fundamenta no conceito de que “calor é matéria”. A nossa atitude é muito diferente. Atribuímos um mérito enorme à teoria do calórico e vamos mostrar que ela é a precursora, talvez indispensável, da termodinâmica clássica.

Na nossa argumentação, vamos considerar o calórico meramente como a expressão de uma lei de conservação. A questão real é a investigação do seu limite de validade e de sua eventual utilização em situações mais gerais. Essa avaliação crítica e o trabalho de aperfeiçoamento das leis de conservação constituem tarefa permanente de todos os físicos. Não costumamos nos referir a nenhuma “derrocada da termodinâmica clássica” devido à superação das leis individuais de conservação da massa e da energia pela formulação relativística

$E = mc^2$. A transição do calórico para a termodinâmica clássica não é uma ocorrência suave e contínua, pois requer que a teoria mais elementar seja modificada pela adição simultânea de vários elementos. Mas as mudanças foram sendo introduzidas aos poucos, estendendo-se por um período de décadas. O período de transição foi marcado por considerável confusão, até que Clausius conseguiu reunir e agrupar todo o material conceitual que havia sido acumulado. Não faz diferença chamar essa seqüência de eventos de “crise de crescimento” ou “revolução”, desde que essa revolução seja compreendida de forma construtiva; as partes sadias da velha teoria vão sendo conservadas ao mesmo tempo em que vão sendo eliminados os seus defeitos. Entretanto, é pouco razoável referir-se à “derrubada de uma doutrina falsa por outra correta”. Essas divergências de interpretação podem ser entendidas notando que a evolução mostra-se mais orgânica quando as teorias são examinadas em termos do seu conteúdo lógico-fenomenológico ou “operacional”, ou seja, em termos do seu próprio cerne. A transição mostra-se mais abrupta, com o maior envolvimento de retrocessos, quando se concentra atenção nos seus aspectos mais especulativos. Finalmente, o conflito entre as teorias torna-se completamente descompromissado e a transição cataclísmica quando os argumentos são desenvolvidos num nível puramente verbal. As teorias têm as suas estruturas, que são inter-relacionadas, mas as complexidades e nuances não se refletem em nomes, como “teoria substancial” ou “a teoria material do calor”, nem em jargões, como “calor é matéria” ou “calor é movimento”. No entanto, a despeito do significado um tanto confuso, essas expressões comunicam imagens intuitivas de valor pedagógico e heurístico. É interessante dominar a arte de utilizá-las quando forem úteis, sem uma adesão muito rígida quando elas colocarem obstáculos a um entendimento mais profundo.

A título de exemplo, vamos fazer uma digressão sobre idéias especulativas a respeito da natureza do calor, apresentando uma comparação entre mudanças abruptas e a evolução cumulativa da teoria fenomenológica.

A idéia de que o calor é uma manifestação do movimento microscópico foi formulada por Francis Bacon por volta do começo do século XVII. Uma interpretação um pouco mais quantitativa do calor como energia cinética molecular foi proposta por Leibnitz em 1695, ao mesmo tempo em que a idéia corpuscular era abraçada por Newton, que a utilizou inclusive para explicar a natureza da luz.

As primeiras idéias moleculares falharam na produção de resultados fenomenológicos tangíveis. Isso não se deve à falta de tentativas, mas pode ser explicado pelas dificuldades inerentes do problema. Para mencionar apenas

uma questão, a utilização descuidada do termo “energia” poderia levar-nos a esquecer que o conceito de energia micromecânica é muito diferente da energia macroscópica da calorimetria. O conceito microscópico é especificado em termos de inumeráveis coordenadas moleculares; mas o conceito calorimétrico requer alguns poucos parâmetros macroscópicos. Os dois conceitos podem ser conectados apenas no equilíbrio termodinâmico. No entanto, o conceito de equilíbrio termodinâmico tem um caráter estatístico, mais sofisticado, que foi esclarecido muito mais recentemente, e cuja conexão rigorosa com a mecânica determinística ainda permanece uma questão aberta.

A metade do século XVIII testemunhou uma série de desenvolvimentos que levaram, no curto período de uma década, a uma mudança radical do clima intelectual. A idéia de um “continuum” produzia resultados impressionantes nas situações em que a especulação molecular parecia falhar. Na terminologia moderna, podemos falar na ascendência da “teoria de campo” na disputa permanente entre as teorias fundamentadas em partículas e campos, respectivamente. A reviravolta começou na hidrodinâmica. Os esforços persistentes dos Bernouillis e de Euler a fim de desenvolver essa teoria numa base molecular já tinham falhado; em 1753, relutantemente, Euler formulou uma alternativa, propondo que se abandonasse a hipótese atômica ou pelo menos a aplicação das leis de Newton no nível atômico. Euler escolheu abandonar a hipótese atômica, unificando o postulado da distribuição contínua de matéria e a utilização da mecânica newtoniana. A consequência brilhante foi a mecânica dos corpos rígidos e a hidrodinâmica dos fluidos ideais, não viscosos, que constituíram a base de toda a futura hidrodinâmica matemática. Na perspectiva atual, as alternativas de Euler não seriam tão excludentes. Em princípio, as duas abordagens dão margem a aproximações práticas e convenientes. Temos assim uma primeira manifestação do que se chama atualmente complementaridade. É bem verdade que durante um longo tempo não surgiu nenhuma pista para a construção de uma mecânica não-newtoniana, e que a escolha de Euler foi a única possibilidade frutífera na sua época.

Nas mãos de Euler a concepção contínua da matéria produziu descobertas fundamentais em física matemática. Alguns anos mais tarde, uma concepção contínua de calor permitiria que Black abrisse o novo campo da calorimetria. As contribuições de Black, esboçadas na seção 1.2, qualificam-no como o verdadeiro fundador da termodinâmica. Em particular, Black abordou as críticas às teorias mecânicas do calor. Essa atitude crítica não significava, no entanto, que Black estivesse alheio aos fenômenos da conversão termo-

mecânica. Seu aluno, colaborador, e editor de notas de aula, James Watt, é lembrado pelas suas descobertas e invenções no domínio das máquinas térmicas.

Black entendeu muito bem a necessidade de uma estrutura fenomenológica que descrevesse os experimentos quantitativos sobre o calor. Na sua época, ele notou que as especulações mecânicas não produziriam esse tipo de teoria.

Como a teoria molecular do calor estivesse temporariamente eclipsada, o claro foi preenchido com extensas especulações microscópicas sobre o calórico, que era dotado de forças atrativas ou repulsivas a fim de explicar, de uma forma qualitativa, uma ampla gama de fenômenos térmicos e calóricos. Os aspectos microscópicos da teoria do calórico nunca receberam uma elaboração matemática quantitativa. Esses aspectos constituem muito mais uma imaginação intuitiva do que uma teoria real; embora engenhosos, não têm qualquer interesse para a nossa análise dos elementos cumulativos dessa teoria. De fato, os desenvolvimentos mais significativos do período entre 1760 e 1850 são todos fenomenológicos, podendo ser discutidos sem referência às idéias especulativas predominantes. O rigor impressionante da termodinâmica clássica foi conseguido evitando quaisquer especulações microscópicas.

Em 1859, com a descoberta por Clausius do conceito de livre caminho médio, entra em jogo um novo elemento, abrindo espaço para a teoria cinética e a mecânica estatística de Maxwell, Boltzmann e Gibbs. A hipótese molecular finalmente conseguiu provar o seu valor. Através de longas cadeias de raciocínio matemático, foi possível relacioná-la às observações que já tinham sido descritas pela teoria fenomenológica.

Embora a imagem intuitiva de que “calor é movimento” tenha fornecido a motivação para a teoria cinética e a mecânica estatística, não devemos esperar com complacência que este modelo continue nos servindo tão bem no futuro. O modelo implica que todo o movimento molecular deva cessar no zero absoluto, que se trata de uma previsão largamente contraditada pela verificação experimental do movimento de ponto zero da mecânica quântica. A distinção entre as agitações térmica e quântica reside nas suas respectivas “incoerência” e “coerência”. Nossa interpretação microscópica da natureza do calor não pode ser considerada satisfatória enquanto esses conceitos não forem incorporados nos fundamentos da teoria.

1.5 O princípio de Carnot-Kelvin

Uma teoria pioneira envolvendo simultaneamente as idéias de conservação e conversão foi proposta em 1824 pelo jovem engenheiro militar francês Sadi Carnot [7,8]. A riqueza de idéias extraordinariamente originais coloca esse trabalho entre os desenvolvimentos mais brilhantes da física teórica.

Até essa época, a termodinâmica foi desenvolvida principalmente em bases empíricas, proporcionadas pela química. Carnot abordou um problema de engenharia, o rendimento das máquinas térmicas, em termos de conceitos inteiramente novos, que ele mesmo desenvolveu, e que acabaram se revelando de fundamental importância em física e química (de acordo com Khun, o estímulo para a teoria de Carnot talvez tenha sido proporcionado pelo motor a gás de Cagnard ao invés da máquina térmica).

O ponto de partida de Carnot é a observação de que a ocorrência de diferenças de temperatura constitui a condição necessária para produzir trabalho mecânico utilizando uma máquina térmica. Ele reduz o problema à sua estrutura essencial e estipula que o sistema de interesse, consistindo essencialmente de uma substância de operação, deve trocar calor com o meio ambiente a duas temperaturas fixas. Para conceituar essa situação Carnot introduz a idéia de “reservatórios térmicos”. Os reservatórios são sistemas que formam o meio ambiente ao redor dos sistemas de interesse. São muitíssimo maiores do que os sistemas de interesse (a razão das capacidades térmicas dos reservatórios e dos sistemas de interesse tende a infinito, $C_R/C_S \rightarrow \infty$) e impõem as suas temperaturas a quaisquer sistemas com que se acoplam (embora, em termos gerais, o contato de corpos que estavam inicialmente a temperaturas diferentes sempre resulta em uma temperatura final intermediária). Supõe-se também que esse acoplamento não perturba o equilíbrio interno do reservatório. Esses requisitos não podem ser conseguidos através do acoplamento direto de dois reservatórios. Esse acoplamento vai ser estabelecido através de um sistema finito, que é então impedido de atingir o equilíbrio, mas que atinge, em geral, um estado estacionário. No entanto, essa discussão ultrapassa os limites da termodinâmica de equilíbrio. Reservatórios de calor são dispositivos idealizados, como as paredes adiabáticas, mas podem ser projetados e construídos com desempenho absolutamente excelente. Tanto o meio ambiente das redondezas atmosféricas quanto termostatos com temperatura regulada são ótimos exemplos práticos desses reservatórios.

A máquina de Carnot consiste de um determinado sistema, dois reservatórios, e um dispositivo puramente mecânico, por exemplo, uma mola,

capaz de armazenar ou liberar energia mecânica sem introduzir quaisquer efeitos térmicos, constituindo sem dúvida mais uma idealização.

De acordo com Carnot, o funcionamento dessa máquina é análogo à produção de trabalho através da queda de uma certa quantidade de água entre dois níveis do campo gravitacional. Em termos mais gerais, podemos considerar processos em que alguma espécie de grandeza X é transferida de um potencial P_1 a um potencial P_2 , realizando um trabalho W dado por

$$W = X (P_1 - P_2). \quad (13)$$

Os símbolos nessa relação podem ter diferentes interpretações. Assim, X e P podem ser considerados como massa e potencial gravitacional, ou carga elétrica e potencial eletrostático. Carnot propõe que essa analogia seja usada para explicar o funcionamento da máquina térmica. Ele fala da queda de uma grandeza que se conserva, de uma temperatura mais alta para uma temperatura mais baixa. Qual a natureza dessa grandeza? Nessa época, a teoria do calor continha apenas uma grandeza que se conservava, o calórico de Black e Lavoisier. Torna-se então natural que Carnot tenha feito a suposição de que estava se referindo a esta mesma grandeza. Atualmente sabemos que não é assim, mas vamos facilitar o caminho do leitor usando o símbolo Q^* para o calórico de Carnot, com a finalidade de distingui-lo do calórico de Black Q . Esse procedimento vai evitar um erro lógico às custas da precisão histórica. O nosso asterisco era invisível para Carnot e os seus contemporâneos; nós devemos ignorá-lo para compreender o mal-estar reinante nos últimos anos da termodinâmica pré-clássica.

Resumindo o raciocínio de Carnot, notamos inicialmente que a diferença de temperaturas é uma condição necessária mas não é suficiente para a produção de trabalho. O calor pode fluir por condução de um reservatório de temperatura mais alta para um reservatório de temperatura mais baixa sem nenhuma produção de trabalho. Nesse caso, o trabalho “potencial” é perdido. Durante o funcionamento de qualquer máquina térmica real, tanto a condução do calor como outros fatores dissipativos sempre retiram o seu quinhão do trabalho “potencial”.

Para exprimir quantitativamente essas distinções, torna-se útil introduzir o conceito de rendimento η como a quantidade de trabalho W dividida pela quantidade de calórico transferida Q^* ,

$$\eta = \frac{W}{Q^*}. \quad (14)$$

Deve-se notar, no entanto, que essa grandeza não é adimensional, e que esse defeito não pode ser removido até que se consiga clarificar o significado de Q^* .

Reconhecendo que apenas o caso limite de rendimento máximo é adequado para uma análise precisa, Carnot encontra uma maneira engenhosa para caracterizar a sua máquina. Primeiro vamos supor que o funcionamento da máquina seja cíclico. Cada ciclo consiste de quatro estágios: duas trocas de calórico isotérmicas, com os dois reservatórios distintos, e dois “processos adiabáticos”, nos quais o sistema permanece termicamente isolado, mas há variação de temperatura e realização de trabalho. Completado cada ciclo, o sistema volta ao seu estado inicial. O uso de ciclos é um artifício simples mas importante para eliminar quaisquer efeitos associados a eventuais mudanças permanentes no sistema. Também é uma maneira implícita, efetiva, de supor que o sistema esteja sempre em equilíbrio. Em seguida, vamos considerar máquinas funcionando ao contrário, de trás para diante: o calórico é então elevado de temperaturas mais baixas para temperaturas mais altas, às custas do trabalho realizado, da mesma forma como a água é elevada de um nível mais baixo para um nível mais alto. Uma máquina térmica funcionando ao contrário é chamada refrigerador ou bomba de calor.

O conceito chave da teoria é a idéia de “máquina reversível”. Uma máquina é reversível se o trabalho que ela produz pode ser utilizado para fazê-la funcionar ao contrário, restaurando exatamente a mesma distribuição inicial de calor.

Consideremos agora a classe de máquinas que operam entre duas temperaturas fixas t_1 e t_2 . O principal teorema de Carnot estabelece que todas as máquinas reversíveis operando entre essas duas temperaturas têm o mesmo rendimento, qualquer que seja a natureza da substância que constitui o sistema de operação. Além disso, esse rendimento é sempre maior do que no caso de qualquer máquina não reversível.

Vamos explicar a idéia subjacente à prova de Carnot. Consideremos uma máquina reversível funcionando como bomba de calor acoplada a outra máquina que, contrariamente ao teorema, possa ter maior rendimento. Se as duas máquinas forem ajustadas para trabalhar em cada ciclo com o mesmo Q^* , o efeito combinado das duas distribuições de Q^* será a produção de uma determinada quantidade de trabalho. O resultado seria um moto perpétuo, que Carnot considera impossível.

Chegamos assim à notável conclusão de que o rendimento de uma máquina térmica ideal depende apenas das temperaturas t_1 e t_2 e não da natureza do

sistema de operação. A comparação das equações (13) e (14) sugere que o rendimento deve ser proporcional à diferença de temperatura $t_1 - t_2$. No entanto, Carnot advertiu que não temos o direito de supor que a relação linear (13) também se aplique ao caso das máquinas térmicas. De fato, nesse caso nem seria claro qual das escalas empíricas e arbitrárias de temperatura deveria ser escolhida.

Em 1847, William Thomson, posteriormente Lord Kelvin, notou que esse defeito aparente da teoria poderia tornar-se uma vantagem. O teorema de Carnot pode ser usado para eliminar a dependência da escala de temperaturas com as propriedades das substâncias termométricas utilizadas. Já que não estamos comprometidos com qualquer escala, podemos adiantar que

$$W = Q^* (T_1 - T_2), \quad (15)$$

ou

$$dW = Q^* dT, \quad (16)$$

dando margem à definição de uma temperatura “absoluta”, ou seja, independente da escolha da substância termométrica.

A temperatura absoluta não pode ser estabelecida praticamente, com precisão suficiente, através da medida direta das grandezas da equação (15), mesmo com a explicação do significado de Q^* . No entanto, no capítulo seguinte vamos mostrar que uma elaboração apropriada da teoria permite a operacionalização dessa equação, resultando na temperatura Kelvin ou escala Kelvin. Vamos então nos referir à equação (15) como o “princípio” de Carnot-Kelvin.

As idéias que foram apresentadas até agora são absolutamente notáveis tanto pelos seus aspectos práticos quanto pelas suas repercussões teóricas. Antecipando o caráter operacional da temperatura Kelvin, vemos que o estudo das substâncias “particulares” nos permite chegar a conclusões universais relevantes para todas as substâncias. Essa pode ser a primeira indicação de que a termodinâmica tem um significado que vai além da catalogação de relações empíricas.

Os resultados de Carnot proporcionaram um novo período de vida para a teoria do calórico. Pelo menos um tipo de conversão de energia, a conversão reversível de calor em trabalho e vice-versa, foi explicado no contexto dessa teoria. Na realidade, essa era uma pequena extensão da teoria do calórico, que acabou sendo a fonte de novas dificuldades. Na teoria de Carnot, esperava-se que a conversão do calórico valesse apenas no limite da

reversibilidade. Como é que isso se ajustaria com a conversão do calórico nos processos irreversíveis de mistura que ocorrem no interior de um calorímetro? E a produção de calor através da fricção? Carnot estava consciente dessas dificuldades, chegou a apelar para novas experiências e para a reconsideração dos fundamentos da teoria. Suas dúvidas e o discernimento parcial de certos fatos parecem registrados nas suas notas publicadas postumamente. Sua morte prematura, ocorrida em 1832, impediu-o de chegar a esclarecimentos mais completos.

A termodinâmica do calórico, descrita na seção 1.2, constitui um esquema consistente no seu campo de validade. Isso também é verdadeiro para a própria termodinâmica clássica dentro de um contexto mais amplo. Em contraste, a teoria de Carnot pode ser concebida como uma passagem de um nível a outro. Sua avaliação apropriada é uma questão sutil, não sendo surpreendente que tenha sido marcada por considerável controvérsia.

Carnot foi amplamente criticado por usar a teoria do calórico ao invés de aderir ao ponto de vista mecânico. Posteriormente, foi percebido que as considerações de Carnot tornam-se corretas quando o seu calórico Q^* , que desce de uma temperatura mais alta para uma temperatura mais baixa, é interpretado com entropia [11,12]. Esse é o ponto de vista correto, que nós vamos usar mais adiante.

Continuando nessa linha, também já foi dito que Carnot pode ser considerado integralmente correto, como um escritor moderno em termodinâmica. Essa visão se baseia nas suas notas póstumas, em que ele se mostrou favorável à concepção mecânica do calor. Além disso, há quem diga que ele usou predominantemente o termo “calorique” para entropia e “chaleur” para quantidade de calor.

Uma interpretação diferente e bem mais equilibrada da situação histórica pode ser encontrada em artigos de Khun e Hirschfeld [13]. Antes de mais nada, temos que lembrar que a teoria do calórico não estava desacreditada na época de Carnot, e que nem seria necessário uma pesquisa mais completa na literatura para se convencer disso. Na seção 1.6 citamos uma passagem de Lord Kelvin em que essa autoridade máxima não hesita em usar o conceito da conservação do calórico cerca de vinte e cinco anos depois do aparecimento do livro de Carnot. Isso pode parecer enigmático para aqueles que acreditam que uma teoria tem que ser rejeitada logo que se descobre que ela está incorreta. Na realidade, um esquema conceitual extenso, que provou o seu valor na organização de um conjunto significativo de experiências, não pode ser rejeitado até que surja algo melhor para tomar o seu lugar. A utilização feita

por Carnot da teoria do calórico além dos seus limites aceitos é semelhante à técnica utilizada com tanto sucesso no desenvolvimento da moderna teoria atômica. Os críticos de Carnot deveriam igualmente criticar Bohr pelas aplicações da desacreditada mecânica clássica ao átomo de hidrogênio. Em contrapartida, os apologistas de Carnot parecem ignorar as diferenças entre a velha e a nova mecânica quântica.

Mesmo supondo que Carnot tenha sido consistente usando “calorique” para entropia e “chaleur” para quantidade de calor, esse método tácito teria sido totalmente insuficiente para iniciar uma inovação conceitual importante, ou seja, a separação do conceito de calórico em dois novos conceitos. Para tornar essa bifurcação conceitual explícita, precisamos fornecer instruções claras para a manipulação desses conceitos, incluindo a sua conexão com a experiência. As características distintas dos novos conceitos têm que ser particularmente enfatizadas para prevenir confusões no futuro. Quando escrevia as suas notas publicadas postumamente, Carnot tinha uma concepção clara da criação irreversível de calor a partir do trabalho. Carnot também levantou a questão da reconciliação desse fenômeno com a conversão reversível que ele mesmo tinha analisado anteriormente, mas a questão permaneceu sem resposta até a sua morte aos trinta e seis anos.

Carnot e seus contemporâneos somente podiam conceber uma lei de conservação em termos de um fluido absolutamente conservado. Na época da publicação do seu trabalho, ele não tinha uma idéia mais completa da utilização desse conceito na teoria das máquinas térmicas. Isso foi muito bom, pois de outra forma sua teoria poderia nunca ter sido proposta. Afirmar que Carnot descobriu o conceito de entropia implica uma subestimação da dificuldade de “separar” o conceito de calórico em quantidade de calor, energia e entropia. Significa também subestimar a sutileza do conceito de entropia, com a sua lei peculiar de conservação, limitada aos processos reversíveis.

1.6 O princípio de Mayer-Joule

De acordo com o princípio de Carnot, calórico e trabalho são grandezas de espécies distintas. Como pode ser notado na equação (13) da seção anterior, embora fosse bem menos claro naquela época, a quantidade de calórico tem dimensão de “energia dividida por temperatura”. No entanto, Carnot era muito frugal no uso da matemática. Além disso, não era nada óbvio escolher uma grandeza mecânica equivalente ao calórico.

Vamos agora discutir outro princípio, em que o calor aparece como uma

grandeza da mesma espécie que a energia mecânica, obedecendo uma lei conjunta de conservação. Embora a idéia desse princípio “estivesse no ar” por volta de 1840, vamos limitar a nossa discussão às realizações experimentais de Robert J. Mayer e James P. Joule, fazendo referência ao princípio de Mayer-Joule.

Mayer tem a prioridade da primeira publicação, em 1842, e da primeira dedução teórica, a partir de dados experimentais, da existência de um fator de conversão entre calor e trabalho, denominado equivalente mecânico do calor. Joule tem a reputação de ter realizado a investigação experimental mais completa sobre a questão, prolongando os seus trabalhos por três décadas, desde 1843.

A crença de Mayer em um princípio de conservação da energia originou-se nas observações fisiológicas que, do nosso ponto de vista, são mais complicadas do que o próprio princípio a ser obtido. No entanto, a sua dedução do equivalente mecânico do calor é independente das motivações originais e começa com a análise de uma dificuldade sutil da teoria do calórico.

Quando um gás ideal é aquecido a volume constante, a quantidade de calor adicionada produz um aumento da energia interna do sistema. Quando o gás se expande no aquecimento, torna-se necessário transferir uma quantidade adicional de calor a fim de compensar a expansão. Esse é um argumento um tanto simplificado para mostrar que o calor específico a pressão constante c_p é maior que o calor específico a volume constante c_v . Em geral, a diferença $c_p - c_v$ é insignificante, mas nos gases ela pode ser bastante expressiva. A razão $\gamma = c_p/c_v$ é 1,67 para gases ideais monoatômicos e 1,4 para gases diatômicos.

Esses fatos, que se tornaram conhecidos no começo do século XIX, foram interpretados de maneira superficial pela teoria do calórico. O papel da realização de trabalho foi ignorado, supondo-se que a capacidade calorífica de uma determinada quantidade de gás cresce com a diminuição da densidade. Essa suposição parecia ser confirmada pelo resfriamento de um gás numa expansão adiabática (isto é, na expansão de um sistema isolado adiabaticamente, com a realização de trabalho).

No entanto, havia experiências que contrariavam essa interpretação. Em 1807, Gay-Lussac descobriu que a temperatura permanece inalterada na expansão livre de um gás numa câmara de vácuo. A grande diferença é que nesse caso da expansão livre o gás não realiza nenhum trabalho; na expansão adiabática, ao contrário, o gás realiza trabalho contra um pistão.

Essa dificuldade foi encoberta durante longo tempo até que a análise

correta dessas experiências foi realizada por Mayer em 1842. Usando uma notação moderna, vamos explicar o argumento de Mayer. Todas as três experiências podem ser explicadas qualitativamente supondo que o trabalho executado sobre o gás tenha um efeito similar à adição de calor.

No caso de um gás ideal, a diferença $c_p - c_v$ pode ser obtida quantitativamente. Supondo que a temperatura de um mol do gás sofra um acréscimo dT , podemos escrever o balanço calor-trabalho,

$$J(c_p - c_v) dT = pdV = RdT, \quad (17)$$

onde p é a pressão, dV é o acréscimo de volume e J é uma constante de proporcionalidade. Para obter essa relação, utilizamos a lei dos gases ideais,

$$pV = RT, \quad (18)$$

que constitui o auge de um imenso corpo de fatos experimentais, abundantemente discutidos nos textos elementares (mas cuja explicação mais profunda deve ser dada mais adiante, no contexto da física estatística).

O lado esquerdo da equação (17) é medido em calorias e o lado direito em unidade mecânicas, como atmosfera-litro ou joule; J é o equivalente mecânico do calor. Com base nos dados experimentais disponíveis, Mayer obteve $J = 3,65$ joules/caloria, que pode ser comparado com o valor correto 4,18.

Esse valor do equivalente mecânico do calor é uma previsão experimental que estaria sujeita a extensas verificações. Embora o resultado brilhante de Mayer não tenha despertado grande atenção nos seus contemporâneos, as investigações experimentais pertinentes já estavam a caminho por razões distintas e independentes.

Vamos agora voltar à discussão das investigações experimentais de Joule. Suas experiências parecem uma continuação direta dos trabalhos de Rumford, embora o vazio de quarenta anos entre essas investigações seja um tanto enigmático para alguns autores. Epstein, em seu conhecido livro de termodinâmica, tentou mostrar que a continuidade da concepção mecânica do calor originava-se em tradição que persistia entre os fisiologistas. Sejam essas especulações corretas ou não, a ascendência dos experimentos de Joule é bem documentada, mas o seu campo de trabalho é a eletroquímica, e o ponto de partida são as idéias de Volta ao invés de Rumford [14].

Em 1800, mais ou menos na mesma época em que Rumford tentou provar que o trabalho é uma fonte inexaurível de calórico, Volta descobriu a pilha

elétrica que posteriormente foi conhecida pelo seu nome. Ele estava impressionado com o fluxo contínuo de corrente em uma pilha em curto-circuito, contrastando de maneira surpreendente com a descarga transiente das garrafas de Leiden e de outros aparelhos eletrostáticos. Segundo Volta, “essa circulação infundável ou moto-perpétuo do fluido elétrico pode parecer paradoxal ou inexplicável, mas ela é real e nós podemos manuseá-la”.

Volta estabeleceu o conceito de tensão, originada pelo contato de materiais diferentes. Ele também provou que essa tensão está intimamente relacionada com o potencial eletrostático. Entretanto, é interessante notar que a idéia de “tensão” em Volta era na realidade a combinação de duas idéias, carga elétrica e potencial elétrico. Este é outro exemplo da confusão entre uma grandeza extensiva e a sua conjugada intensiva, embora essa distinção já fosse compreendida em eletrostática.

O desafio de Volta ao princípio de conservação da energia é interessante porque representa uma atitude individual. Sem dúvida, houve inventores que tentaram construir máquinas de moto-perpétuo, e o próprio Rumford estava distante da idéia de conservação da energia. No entanto, havia entre os cientistas da época uma adesão uniforme e surpreendente a alguma idéia vaga de que os poderes da natureza não podem ser criados ou destruídos. Os desacordos voltavam-se à implementação desse princípio geral. A impossibilidade de moto-perpétuo requer a conservação do calórico, como sugeriu Carnot, ou é incompatível com essa conservação, como pretendiam Mayer e Joule?

Embora a interpretação de Volta sobre a sua experiência se mostrasse errada, sua atitude não era inerentemente absurda. Na sua época, a eletricidade voltaica foi tão revolucionária quanto a descoberta da radioatividade cerca de um século depois. Esses dois fenômenos se comparam quanto ao impacto imediato de sua novidade, quanto à sua importância prática e teórica, e quanto às suas implicações de longo alcance. É interessante notar que a derrocada do princípio de conservação da energia também foi prevista em conexão com a radioatividade.

A reanálise de princípios fundamentais, incluindo a separação entre aspectos obsoletos e características válidas, que é uma tarefa em geral delicada, está sempre em pauta frente a fenômenos radicalmente novos. O princípio de conservação da energia resistiu a todo tipo de desafio, embora o conceito de energia tivesse que ser redefinido e ampliado diversas vezes. Do nosso ponto de vista, essa crescente precisão, o alcance e a articulação do conceito de energia são de importância fundamental. Esse conceito de energia, que pode

ser decrito matematicamente e que está ligado de maneira íntima a um vasto corpo experimental, é responsável pela diferença entre a moderna idéia de conservação e o seu ancestral rudimentar, baseado no caráter indestrutível dos “poderes básicos da natureza”.

O problema da célula voltaica foi um excelente quebra-cabeça, suscetível de investigações experimentais em larga escala. Sua solução contribuiu substancialmente para o desenvolvimento do conceito preciso de energia. Como as técnicas desse problema exigiriam um envolvimento mais profundo em química, vamos nos limitar ao resumo de alguns acontecimentos mais relevantes [14].

A divulgação da descoberta de Volta motivou de pronto extensas investigações experimentais. Entre os primeiros resultados estava a decomposição eletrolítica da água. Como efeitos químicos eram produzidos pela corrente elétrica, seria plausível supor que a corrente elétrica também pudesse ser gerada através da ação química. Essa idéia foi realmente formulada pelo famoso químico Humphry Davy, poucos meses apenas depois da descoberta de Volta.

Embora a hipótese química de Davy esteja mais próxima da situação correta do que a hipótese de contato de Volta, a controvérsia entre os defensores dessas teorias ainda foi levada adiante durante toda uma geração. Cada uma dessas hipóteses continha certos elementos verdadeiros. A sua unificação num esquema consistente foi realizada em etapas, num percurso prolongado. O entendimento da situação experimental complexa foi sendo obtido lentamente devido à confusão dos conceitos utilizados para a descrição desses fenômenos. Houve um avanço importante quando o físico inglês Peter M. Roget propôs uma distinção cuidadosa entre a quantidade de eletricidade posta em circulação por uma “célula” e a “tensão” de fornecimento da eletricidade. Pouco depois Faraday estabeleceu a sua famosa conexão quantitativa entre a quantidade de eletricidade que circulava e a quantidade de produtos químicos consumidos. Dessa forma, acabou sendo verificada a idéia básica da hipótese química. Por outro lado, De La Rive propôs uma conexão entre a “tensão” da célula e as suas “afinidades químicas”, que seriam determinadas pelos metais em contato, de acordo com as idéias de Volta. Grandezas elétricas estavam então relacionadas a grandezas químicas, e intensidades elétricas a intensidades químicas.

Todos esses pesquisadores eram claros em rejeitar o ataque de Volta ao princípio de conservação da energia. Entretanto, essa aceitação do princípio de conservação ainda dependia de uma elaboração quantitativa. Essa tarefa foi realizada por Joule, que deu continuidade às indagações de Roget

e Faraday.

A primeira descoberta de Joule, em 1840, foi a verificação de que o fluxo de corrente elétrica i através de uma resistência R é acompanhado por uma dissipação de calor proporcional a Ri^2 . Simplesmente dizer que essa quantidade de calor tinha sido “criada” seria equivalente a saltar imediatamente para as conclusões. De fato, a corrente era produzida por uma reação química, que poderia muito bem ser a fonte do calórico, que seria então redistribuído quando aparecesse na resistência. Para decidir essa questão, Joule produziu correntes por indução magnética. Finalmente, verificando que o método de produção da corrente era irrelevante, ele concluiu que o calórico tinha sido mesmo criado e não apenas redistribuído nas suas experiências [15].

Joule estava firmemente convencido de que existia alguma lei de conservação e se propôs a verificar se a conversão de várias fontes de energia seria governada por fatores de conversão bem definidos [16]. Ele considerou a conversão de formas de energia química, elétrica, calórica e mecânica, em todas as suas combinações. A determinação do equivalente mecânico do calor formava a parte central dessas experiências, cujos resultados podem ser resumidos na relação geral

$$W = JQ, \quad (19)$$

onde J é o equivalente mecânico do calor introduzido na equação (18). As experiências de Joule sugeriram que essa relação deve ter uma validade universal, com o mesmo valor de J em todas as situações.

Quando Joule estava aperfeiçoando as bases experimentais do princípio de conservação da energia, Helmholtz publicou em 1847 o seu famoso ensaio sobre a conservação da força, propondo a conservação da energia como um princípio unificador que se estende por todos os ramos da física [17].

Nesse ponto poderíamos achar que o conceito de energia estivesse pronto para ser universalmente aceito. Contudo, em 1849 William Thomson publicou um trabalho sobre a teoria de Carnot, manifestando dúvidas sérias de que Joule estivesse de fato criando calórico [18]. Ele considerava possível que o calórico tivesse vazado do ímã para dentro do calorímetro que continha a corrente induzida. Suas dúvidas se prendiam ao impacto que ele claramente percebeu na profundidade e nas perspectivas de aplicação do princípio de Carnot baseado na conservação do calórico.

“As descobertas extremamente importantes de Mr. Joule de Manchester, mostrando que surge calor em todas as partes de um condutor elétrico fechado que se move nas vizinhanças de um ímã, e de que o calor é gerado pela fricção

de fluidos em movimento, parecem derrubar a opinião comumente sustentada de que o calor não pode ser gerado, mas somente produzido por uma fonte onde ele tenha existido previamente em condição sensível ou latente”.

“No presente estado da ciência, no entanto, não se conhece nenhuma operação pela qual o calor pode ser absorvido por um corpo sem elevar a sua temperatura ou se tornar latente e produzir alguma alteração em sua condição física. O axioma fundamental adotado por Carnot ainda pode ser adotado como a base mais provável para uma investigação sobre o poder motor do calor, embora tanto esse ponto quanto outros ramos da teoria do calor possam necessitar uma reconstrução definitiva sobre outros fundamentos quando nossos dados experimentais se tornarem mais completos. Com esse enfoque, e para evitar a repetição de dúvidas, eu vou sempre me referir ao princípio fundamental de Carnot, como se a sua verdade estivesse rigidamente estabelecida.”

Embora convencido da validade da conservação da energia, em particular da impossibilidade do moto-perpétuo, Kelvin não conseguia reconciliar inteiramente essa idéia com os princípios de Maier-Joule ou de Carnot.

“Quando a ação térmica é gasta na condução do calor através de um sólido, o que acontece com o efeito mecânico que ela poderia produzir? Nada pode ser perdido nas operações da natureza, nenhuma energia pode ser destruída. Então, qual o efeito produzido no lugar do efeito mecânico que foi perdido? Uma teoria completa do calor exige uma resposta a esta questão, mas nenhuma resposta pode ser dada no atual estágio da ciência. Alguns anos atrás isso também poderia ter sido dito a respeito do efeito mecânico perdido num fluido posto em movimento no interior de um recipiente rígido fechado e que vai atingir o repouso devido à sua própria fricção interna. Nesse caso, no entanto, o fundamento da solução dessa dificuldade foi realmente encontrado na descoberta de Mr. Joule da geração de calor pela fricção interna de um fluido em movimento. Encorajados por esse exemplo, podemos esperar que essa mesma questão na teoria do calor, que por enquanto está em suspenso, acabe sendo esclarecida dentro de mais algum tempo.”

“Poderia até parecer que essa dificuldade seria evitada inteiramente pelo abandono do axioma fundamental de Carnot, como foi fortemente sugerido pelo próprio Mr. Joule. No entanto, se assim o fizermos, vamos nos deparar com inúmeras dificuldades, insuperáveis sem maiores investigações experimentais, e com a necessidade de uma reconstrução completa da teoria do calor a partir de seus fundamentos. É realmente para a experiência que nós devemos olhar, seja para a verificação do axioma de Carnot e para a expli-

cação dessa dificuldade, seja para construir uma base inteiramente nova da teoria do calor.”

A confusão expressa tão vividamente por Kelvin foi esclarecida um ano mais tarde. Esse esclarecimento não dependeu de novas experiências, como ele previa, mas de um reanálise crítica dos conceitos fundamentais envolvidos.

Referências:

1. E. Mach, *Principien der Wärmelehre*, J. A. Barth, Leipzig, 1896.
2. D. Roller, *The early developments of the concepts of temperature and heat*, Harvard University Press, Cambridge, Mass., 1950.
3. S. C. Brown, *Am. J. Phys.* **18**, 367 (1950).
4. S. C. Brown, *Proc. Am. Phil. Soc.* **93**, 316 (1949)
5. Paul S. Epstein, *Textbook of thermodynamics*, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1937.
6. L. Euler, *Opera omnia*, ser. 2, vol. 12, pp. 2-3. Veja também a Introdução, por C. Truesdell, p. LXXXI.
7. S. Carnot, *Réflexion sur la puissance motrice du feu et sur les machines propres à développer cette puissance*, Bachelier, Paris, 1824. Há várias traduções (inclusive uma publicação da Dover em inglês) e uma edição crítica.
8. W. F. Magie, *The second law of thermodynamics*, Harper and Brothers, New York, 1899.
9. T. S. Khun, *Isis* **52**, 567 (1961).
10. E. Picard, *Sadi Carnot*, Gauthier-Villars, Paris, 1927.
11. H. C. Callender, *Proc. Phys. Soc. London* **23**, 153 (1911).
12. Victor K. LaMer, *Am. J. Phys.* **22**, 20(1954); **23**, 95 (1955).
13. T. S. Khun, *Am. J. Phys.* **23**, 91 (1955); **23**, 381 (1955); M. A. Hirschfeld, *Am. J. Phys.* **23**, 103 (1955).
14. E. Whittaker, *History of the theories of aether and electricity*, Thomas Nelson and Sons, London, 1951.
15. J. P. Joule, *On the caloric effect of magneto-electricity and on the mechanical value of heat*, *Phil. Mag., Papers*, I, p. 123 (1843).
16. *Ibidem*, pp. 146, 268.
17. H. Helmholtz, *Ueber die Erhaltung der Kraft*, Berlin, 1847.
18. W. Thomson, *Edinburgh Trans.* **16**, part V, p. 54 (1848-1849). Veja também E. Mach, referência 1, pp. 270-271, e E. Mach, *Naturwissenschaften* **37**, 361 (1950).

2 Termodinâmica clássica

“Clausius tinha uma habilidade especial para extrair ordem a partir da confusão, a visão ampla para captar uma verdade sem perder de vista todas as outras verdades, e a discriminação elegante para separar o verdadeiro do falso.....”

J. W. Gibbs

2.1 Energia e entropia

A termodinâmica clássica nasceu a partir da reconciliação de dois ingredientes aparentemente contraditórios. A surpreendente unificação de fenômenos tão diferentes que foi operada pelo princípio de Mayer-Joule deve ser comparada com a dualidade peculiar que está implícita no princípio de Carnot. Foi necessário traçar uma linha divisória entre processos reversíveis e irreversíveis, uma distinção característica da termodinâmica, que não era prevista, nem permitida, pelas equações fundamentais da mecânica ou da eletrodinâmica. A descrição precisa e detalhada dessa dicotomia é um problema muito difícil, que vai constituir um dos pontos centrais do nosso texto.

O ponto de partida para esse estudo é a harmonização desses dois princípios, proposta por Rudolph Clausius em 1850, e logo depois seguida pela contribuição equivalente, mas certamente distinta, de Lord Kelvin [1].

Clausius e Kelvin aceitam a idéia de Carnot de que a passagem do calor de uma região de altas para uma região de baixas temperaturas é uma característica necessária para a conversão de calor em trabalho. Ao mesmo tempo abandonam a hipótese de que o calor se conserva. A quantidade de calor transferida para o reservatório frio seria $Q_2 = Q_1 - W$, de acordo com o princípio de Mayer-Joule.

Clausius e Kelvin desenvolveram inicialmente as suas teorias através da análise das propriedades dos gases ideais. Ao invés de reproduzir os argumentos originais, vamos retomar a discussão do princípio de Carnot-Kelvin iniciada na seção 1.5. Nossa atitude será francamente heurística. Os conceitos introduzidos formam a base de uma estrutura teórica elaborada, que se vincula estreitamente aos fatos experimentais, permitindo justificar os fundamentos, avaliar as suas limitações, e ampliar o seu âmbito de aplicação.

Vamos voltar às equações básicas do capítulo anterior,

$$W = (T_1 - T_2) Q^* \quad (20)$$

e

$$W = JQ, \quad (21)$$

que constituem as expressões sucintas dos princípios que devem ser harmonizados. Essas equações estão em conflito evidente se atribuirmos significado idêntico às grandezas Q e Q^* . Para distinguir entre essas grandezas, temos que enunciar as “regras operacionais” que comandam a sua utilização.

Primeiramente devemos observar que o equivalente mecânico do calor J é uma “constante universal”, dependendo apenas da escolha de unidades. Em particular, J não depende da natureza do sistema, do seu estado, ou seja, da sua temperatura, nem do tipo de trabalho envolvido. Segundo a prática moderna, vamos expressar Q em termos de unidades mecânicas, tomando $J = 1$. Com essa definição, Q se torna uma grandeza da mesma espécie que trabalho e, portanto, da mesma espécie que “energia mecânica”.

A aplicação do princípio de Mayer-Joule ao ciclo de Carnot fornece a relação

$$W = Q_1 - Q_2. \quad (22)$$

Substituindo W na equação (20), obtemos uma conexão entre Q e Q^* ,

$$Q_1 - Q_2 = (T_1 - T_2) Q^*. \quad (23)$$

Torna-se então bastante plausível fazer uma tentativa de reescrever esta relação de uma forma mais simples, termo a termo, supondo que a transferência de uma quantidade de calor Q entre dois sistemas que se encontram praticamente à mesma temperatura T esteja associada a uma certa grandeza Q^* , dada por

$$Q^* = \frac{Q}{T}. \quad (24)$$

Essa imagem permite uma discussão absolutamente clara do ciclo reversível de Carnot. O reservatório quente, denominado $R(T_1)$, libera as grandezas Q_1 e Q_1^* com $Q_1 = T_1 Q_1^*$, enquanto o reservatório frio $R(T_2)$ absorve Q_2 e Q_2^* com $Q_2 = T_2 Q_2^*$. O ciclo reversível é caracterizado pela lei de conservação $Q_1^* = Q_2^* = Q^*$. Portanto,

$$\frac{Q_1}{T_1} = \frac{Q_2}{T_2} = Q^*. \quad (25)$$

Podemos agora definir o rendimento do ciclo em termos do parâmetro adimensional

$$\eta = \frac{W}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}, \quad (26)$$

que deve substituir o parâmetro η^* definido na discussão do princípio de Carnot no capítulo anterior.

Essa análise, em particular a conservação de Q^* , aplica-se apenas a ciclos reversíveis. Vamos agora ampliar as nossas indagações heurísticas para casos não reversíveis. É conveniente começar no extremo oposto - ligamos os dois reservatórios por meio de uma barra condutora, inteiramente isolada, exceto pelos seus contatos com os reservatórios. Experimentalmente, sabemos que depois de um certo tempo esse sistema atinge uma situação estacionária, com o estabelecimento de um fluxo constante de calor por unidade de tempo do reservatório quente $R(T_1)$ para o reservatório frio $R(T_2)$. O processo inverso, o fluxo de calor a partir do reservatório frio em direção ao reservatório quente, não ocorre espontaneamente, sendo então caracterizado como “irreversível”. No regime estacionário, que pode ser realizado experimentalmente numa ótima aproximação, o estado da barra não se modifica; portanto, a variação total de Q^* consiste num aumento de $Q_2^* = Q/T_2$ em $R(T_2)$ e numa diminuição de $Q_1^* = Q/T_1$ em $R(T_1)$. A produção resultante de Q^* será dada por

$$Q^* = Q \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) > 0. \quad (27)$$

Concluimos assim que um processo irreversível está associado à produção de uma determinada quantidade de Q^* . No processo inverso, ou seja, no fluxo de calor do reservatório mais frio para o reservatório mais quente, haveria uma diminuição do valor total de Q^* . Tentando generalizar esse resultado, podemos estabelecer que “nos processos reais, irreversíveis, há um aumento do valor total da grandeza Q^* . Nos processos que não ocorrem naturalmente, o valor de Q^* diminui. No caso limite dos processos reversíveis, o valor total de Q^* permanece constante”. Na realidade, essa regra vai se mostrar correta na totalidade do nosso domínio experimental.

Esses resultados também podem ser expressos em termos de leis de conservação bem definidas: “a grandeza Q se conserva em processos onde não há trabalho realizado ($W = 0$). A grandeza Q^* se conserva em processos reversíveis”.

O conceito de reversibilidade é de grande importância prática e teórica, tornando-se útil fazer algumas considerações mais cuidadosas sobre o seu significado. Devemos primeiramente notar que o significado desse termo em termodinâmica não está inteiramente de acordo com a sua utilização comum. É sempre possível transferir calor de um reservatório frio para um reservatório

quente pela inversão de uma máquina de Carnot a fim de que ela funcione como um refrigerador. Mas esse processo não é espontâneo. Para realizá-lo temos que gastar alguma coisa, dissipando em $R(T_1)$ uma quantidade de trabalho W no mínimo igual a $Q_1 - Q_2 = Q_2(T_1/T_2 - 1)$, além da quantidade Q_2 transferida de $R(T_2)$ para $R(T_1)$. Torna-se impossível o completo restabelecimento das condições iniciais de todos os sistemas envolvidos nesse processo.

Nos processos irreversíveis, a produção total ΔQ^* pode ser considerada como uma medida da irreversibilidade, que é uma indicação de que a grandeza Q^* tem um significado importante. Entretanto, a lei peculiar de conservação associada a essa grandeza não é suficientemente boa para nos dar uma idéia do que vai ser obtido. A chave para o melhor entendimento dessa situação é um novo conceito denominado “função de estado”.

Até agora tratamos apenas dos sistemas auxiliares, ou sistemas que constituem o meio ambiente, como os reservatórios térmicos e os dispositivos puramente mecânicos (ou “fontes de trabalho”). Vamos agora considerar o sistema de interesse, introduzindo uma convenção de sinal tal que as grandezas Q e Q^* sejam positivas quando correspondam a incrementos nesse sistema às expensas dos reservatórios. Da mesma forma, o trabalho W será positivo quando for realizado pelo sistema de interesse sobre as fontes de trabalho. Com essa convenção, referindo-se a um ciclo reversível, as equações (22) e (25) podem ser escritas como

$$Q_1 + Q_2 - W = 0, \quad (28)$$

e

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = Q_1^* + Q_2^* = 0. \quad (29)$$

Nessas equações, $Q_1 + Q_2$ representa a quantidade total de calor transferida para o sistema durante o ciclo completo. Essa grandeza será designada genericamente por $\oint \overline{dQ}$. Da mesma forma, o trabalho realizado no ciclo será $\oint \overline{dW}$. A barra acima desses diferenciais indica que estamos tratando com um diferencial inexato, que depende do caminho de integração. Isso deve ser comparado com o diferencial exato de uma função, como dQ^* , cuja integral ao longo de um caminho fechado sempre se anula. As equações (28) e (29) podem ser escritas na forma

$$\oint \overline{dQ} - \oint \overline{dW} = 0 \quad (30)$$

e

$$\oint \frac{\overline{dQ}}{T} = \oint dQ^* = 0. \quad (31)$$

Essas integrais podem ser facilmente obtidas para certos sistemas. Vamos considerar, por exemplo, um sistema fluido em que o trabalho relevante seja dado pela expressão

$$\overline{dW} = p dV. \quad (32)$$

No diagrama $p-V$ os ciclos de Carnot são representados por curvas fechadas, consistindo de duas isotermas e duas adiabáticas. As integrais nas equações (30) e (31) correspondem a trajetórias fechadas nesse diagrama termodinâmico. O trabalho por ciclo é numericamente igual à área da curva fechada.

Esses resultados podem ser generalizados para outras coordenadas, correndo, por exemplo, a sistemas elétricos ou magnéticos. Também é possível interpretar essas equações em termos de trajetórias fechadas arbitrárias, que sempre podem ser construídas a partir de ciclos infinitesimais de Carnot.

O significado de integrais fechadas que se anulam é bastante conhecido em mecânica. A equação

$$\oint \vec{f} \cdot \vec{dl} = \oint \overline{dW} = 0 \quad (33)$$

representa a condição para que a força $\vec{f}$ seja conservativa, podendo então ser obtida através de um potencial. Em outras palavras, nesse caso a integral

$$\int_i^f \overline{dW} = \phi_f - \phi_i \quad (34)$$

deve ter sempre o mesmo valor para qualquer percurso ligando as mesmas posições inicial e final.

A analogia formal com as equações (30) e (31) é perfeita, mas há uma importante diferença de interpretação. A integral de linha mecânica é realizada no espaço comum. A integral de linha termodinâmica se refere ao espaço de fase termodinâmico, cujos pontos correspondem aos estados de equilíbrio do sistema. Dessa forma, os “potenciais” que surgem a partir dessas relações são funções dos estados de equilíbrio, em suma, são as “funções de estado” mencionadas anteriormente.

Inicialmente temos a energia interna

$$U_f - U_i = \int_i^f (\overline{dQ} - \overline{dW}), \quad (35)$$

ou, em forma diferencial,

$$dU = \overline{dQ} - \overline{dW}. \quad (36)$$

Também dizemos que dU é um diferencial perfeito, em contraste com $\overline{dQ}$ e $\overline{dW}$, que são apenas infinitesimais, mas que não são diferenciais de funções, e cujas integrais são dependentes da trajetória.

A grandeza Q^* foi reconhecida por Clausius como uma função de estado, que ele denominou “entropia”. Vamos então trocar a nossa notação preliminar pela notação mais convencional,

$$\int_i^f \frac{\overline{dQ}}{T} = \int_i^f dQ^* = \int_i^f dS = S_f - S_i. \quad (37)$$

Na forma diferencial temos

$$dS = \frac{\overline{dQ}}{T}. \quad (38)$$

As formas diferenciais (36) e (38) podem ser resumidas dizendo que a diferencial incompleta $\overline{dQ}$ deve ser suplementada por uma adição ou por uma multiplicação a fim de que o resultado seja uma diferencial completa de uma função de estado. Nesse contexto, a temperatura recíproca $1/T$ é apenas um fator de integração.

Em processos parcial ou completamente irreversíveis, a equação (38) é substituída pela desigualdade

$$dS \geq \frac{\overline{dQ}}{T}. \quad (39)$$

Vamos agora fazer umas observações, ainda preliminares, sobre a possibilidade de medir essas novas grandezas. O problema central é a medida da temperatura, que requer a calibração de termômetros reais de acordo com a escala Kelvin. Na realidade, os ciclos de Carnot raramente podem ser realizados de maneira suficientemente reversível para permitir uma abordagem prática da escala Kelvin. Na evolução da termodinâmica foi uma coincidência feliz que a temperatura do gás ideal fornecesse uma resposta parcial para as nossas questões.

Um gás ideal pode ser definido pelas relações

$$pV = k\theta \quad \text{e} \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_\theta = 0, \quad (40)$$

onde θ é a temperatura e k é uma constante. Usando esse sistema para descrever um ciclo de Carnot, podemos fazer os cálculos para cada uma das suas etapas e mostrar que θ coincide com a temperatura da escala Kelvin. Esse é um resultado de enorme importância prática, já que pode ser utilizado para estabelecer as escalas das temperaturas θ para diversos gases reais. No limite de pequenas densidades, todas essas escalas devem tender para um limite comum, que é uma aproximação absolutamente aceitável para a escala Kelvin.

Apesar desses sucessos práticos, esse procedimento não é inteiramente satisfatório. Parece pouco razoável supor que a natureza seja tão bondosa ao ponto de fornecer sistemas reais que se comportam aproximadamente como sistemas ideais. Além disso, a baixas temperaturas, quando o gás se condensa, esse método deixa de funcionar. Felizmente essa questão pode ser abordada de uma maneira imune a objeções, mas vai ser necessário aguardar o desenvolvimento de todo o formalismo termodinâmico. Por enquanto, vamos apenas considerar a escala Kelvin como uma escala mensurável.

Assegurada a possibilidade de medida da temperatura, a determinação de U e de S fica reduzida a medidas do trabalho macroscópico. Na realidade, os dados experimentais possibilitam apenas a obtenção de diferenças, incrementos, $U - U_0$ e $S - S_0$, em relação a um estado padrão. Retornaremos mais adiante à questão das constantes de integração e a outras sutilezas relacionadas com as conexões entre teoria e experiências. O significado intuitivo de energia e de entropia deverá emergir gradualmente a partir dessas discussões.

A unificação dos princípios pode ser formalmente expressa pela eliminação de $\overline{dQ}$,

$$TdS \geq U + \overline{dW}, \quad (41)$$

ou seja,

$$TdS \geq dU + pdV, \quad (42)$$

no caso especial em que apenas o trabalho da pressão é relevante. Essas relações desempenham um papel central na termodinâmica e constituem a origem de muitas ramificações. Para desenvolver um formalismo que se

adapte melhor a certas aplicações, temos que enriquecer ainda mais o material conceitual, deixando as nossas considerações heurísticas para a seção 2.3.

2.2 A termodinâmica dos ciclos

Em contraste com a velocidade do nosso apanhado, a evolução histórica real se deteve um pouco mais nesse ponto. Não há dúvidas de que os resultados relativamente simples que já obtivemos exigem alguma forma de consolidação. Em retrospecto, nossos longos argumentos heurísticos poderiam ter sido consideravelmente aperfeiçoados, como foi de fato realizado por Clausius e Kelvin. Nesse processo eles construíram uma estrutura teórica impressionante, que vamos chamar termodinâmica CK. Essa teoria tem grande importância histórica e influenciou decisivamente a termodinâmica moderna. No entanto, vamos resumir essas idéias de forma breve, pois é bem mais interessante lidar agora com a consolidação da teoria.

É curioso que todos os protagonistas da termodinâmica clássica tenham baseado os seus argumentos na impossibilidade do moto contínuo. Desavisadamente, esse termo foi utilizado para designar dois tipos distintos de processos. Essa distinção foi plenamente reconhecida na termodinâmica CK, cuja formulação teórica se baseia em dois postulados que enunciam a impossibilidade desses dois processos.

Os postulados da termodinâmica CK são comumente enunciados da seguinte forma:

- *primeira lei da termodinâmica* - não é possível construir um dispositivo que, operando num processo cíclico, tenha o único efeito de produzir ou receber trabalho de um sistema mecânico auxiliar;

- *segunda lei da termodinâmica* - não é possível construir um dispositivo que, operando num processo cíclico, tenha o único efeito de extrair calor de um reservatório e de realizar trabalho sobre um sistema mecânico auxiliar (conversão de calor em trabalho).

Esse enunciado da segunda lei é normalmente conhecido como formulação de Kelvin-Planck. Pode-se mostrar que ele é equivalente à formulação de Clausius: “não é possível construir um dispositivo que, operando num processo cíclico, tenha o único efeito de transferir calor de um corpo frio a um corpo quente”.

Com base nesses postulados, pode-se derivar a equação (42), e estabelecer os conceitos de energia interna, entropia e temperatura Kelvin, de maneira

muito mais rigorosa do que fizemos anteriormente nas nossas considerações heurísticas. Não vamos reproduzir aqui os argumentos clássicos, em parte porque eles se encontram na maioria dos textos de termodinâmica, mas também porque pretendemos apresentar uma extensão heurística do material conceitual antes de abordar as deduções mais rigorosas.

O estabelecimento dos conceitos de energia e de entropia abriu caminho para um número muito grande de aplicações. Naturalmente essas aplicações utilizavam o método dos ciclos de Carnot, que constituíam a única técnica disponível. Embora essa “termodinâmica dos ciclos” tivesse fornecido um grande número de resultados, atualmente ela se mostra um tanto rudimentar quando comparada à elegância dos métodos modernos. Não é difícil perceber as razões que demandaram um remanejamento da teoria. Os ciclos constituem um dispositivo engenhoso que nos permitiu chegar aos conceitos de energia e de entropia sem fazer nenhuma conjectura mais específica sobre a estrutura da matéria. Nesse artifício as propriedades desconhecidas dos sistemas são eliminadas automaticamente e todas as afirmações são feitas em termos de reservatórios e outros dispositivos macroscópicos idealizados. Como a energia e a entropia estão intimamente ligadas às propriedades estruturais dos sistemas, é uma verdadeira proeza que esses conceitos tenham sido definidos de forma precisa através de um procedimento em que o sistema não passa de uma “caixa preta” que não deve ser aberta. No entanto, uma vez que essa tarefa se completa, passamos a nos defrontar com nova situação. Podemos utilizar as nossas novas ferramentas conceituais para estudar mais diretamente os sistemas. Nesse caso a atitude tipo “caixa preta” deixa de ajudar e se transforma até num empecilho. O método mais adequado para tratar esse problema estrutural foi desenvolvido pioneiramente por Gibbs.

2.3 A termodinâmica de Gibbs (trechos)

Vamos iniciar pela consideração do caso muito simples de uma determinada quantidade de um fluido homogêneo e quimicamente inerte. A relação (42), para processos reversíveis, pode ser escrita na forma

$$dS = \frac{1}{T}dU + \frac{p}{T}dV. \quad (43)$$

Essa equação, sem referências explícitas a nenhuma substância específica, tem um caráter universal. Embora se trate de uma relação especializada

para o caso de um fluido homogêneo, com o trabalho expresso na forma hidrostática, ela certamente pode ser generalizada para situações mais ricas.

Essa mesma relação é muito importante na consideração de sistemas específicos. De fato, sistemas com composições químicas idênticas, bem definidas, podem ser encontrados em formas especialmente homogêneas denominadas fases. Vamos considerar uma quantidade fixa de uma fase, medida em gramas, ou preferencialmente em moles, e interpretar a equação (43) como um processo realizado sobre esse sistema.

A escolha de U e V como variáveis independentes corresponde diretamente à situação experimental. Nas experiências de Joule, por exemplo, quantidades controladas de energia eram adicionadas a sistemas isolados. Dispondo de um medidor de pressão e de um termômetro, podemos estabelecer as funções empíricas

$$\frac{1}{T} = f_1(U, V) \quad \text{e} \quad \frac{p}{T} = f_2(U, V), \quad (44)$$

onde o uso da energia absoluta U ao invés de dU indica que já estamos levando em conta um referencial de energia.

As equações (44), denominadas “equações de estado”, expressam as propriedades características de equilíbrio da substância particular que estamos estudando. Se o papel das variáveis independentes for invertido, essas equações se expressam numa forma mais familiar, podendo ser identificadas como a “equação de estado térmico” e a “equação de estado calórico”,

$$V = V(p, T) \quad \text{e} \quad U = U(p, T). \quad (45)$$

As duas equações de estado estão em pé de igualdade. Ambas são necessárias para a especificação do sistema, mas não são equações independentes. De fato, a existência da entropia como função de estado requer a condição de integrabilidade,

$$\frac{\partial}{\partial V} \frac{1}{T} = \frac{\partial}{\partial U} \frac{p}{T}, \quad (46)$$

que constitui o primeiro exemplo das identidades termodinâmicas que serão examinadas mais adiante.

A redundância das equações de estado não é um ponto de dúvida. No entanto, é bem mais elegante e econômico remover essa característica. Podemos facilmente integrar a equação (43) a fim de escrever

$$S = S(U, V), \quad (47)$$

que é uma “equação fundamental do sistema”. É claro que as equações de estado podem ser recuperadas através das derivadas

$$\frac{\partial S}{\partial U} = \frac{1}{T} \quad \text{e} \quad \frac{\partial S}{\partial V} = \frac{p}{T}. \quad (48)$$

As equações (43) e (47) não são inteiramente equivalentes, pois essa última equação envolve uma constante de integração. A equação integrada contém mais informação, aparentemente indesejável, do que a forma diferencial original. No entanto, vamos ver que isso não é bem assim. A constante de integração pode ser determinada através da estatística quântica, e o conceito de equilíbrio, descrito em termos da função entropia, fica substancialmente enriquecido quando se passa a trabalhar com a forma integrada. Esse é um dos vários exemplos em que a termodinâmica de Gibbs se adapta rapidamente aos desenvolvimentos modernos da mecânica quântica, constituindo uma indicação, confirmada a posteriori, de que a equação fundamental realmente merece o seu nome. A sua propriedade mais notável reside no fato de que ela contém um enunciado completo da informação termodinâmica relacionada com todos os estados de equilíbrio do sistema em questão. Podemos expressar esse fato tão importante dizendo que a equação fundamental, com os seus ingredientes, a energia e a entropia, fornece uma “parametrização de todos os estados de equilíbrio”.

A equação (48) pode ser representada por uma superfície no espaço definido pelas coordenadas S , U e V . Esse espaço, que vai ser chamado “espaço de Gibbs”, desempenha um papel particularmente importante entre os espaços de fase termodinâmicos. No caso de um sistema mais geral, podemos utilizar um espaço definido por todas as variáveis extensivas.

.....

A centralização da termodinâmica na relação integral (48) significa que nós estamos considerando “estados de equilíbrio” ao invés de “processos” como o elemento conceitual fundamental da teoria. Atualmente há um enorme reconhecimento de que essa atitude é mais apropriada na teoria clássica comumente designada por “termostática”. O desenvolvimento consistente dessa idéia foi fundamental para a solução de um grande número de dificuldades.

O primeiro problema é a reintrodução do conceito de processo no âmbito de uma teoria basicamente estática. Uma resposta parcial a esta questão é proporcionada pela recuperação da equação (43) através de uma diferenciação da relação (48). Dessa forma, essa relação fica claramente associada a

uma transição entre processos de equilíbrio infinitesimalmente diferentes, que são usualmente conhecidos como “processos quase-estáticos”. Devemos lembrar que a equação (43) tinha sido estabelecida para “processos reversíveis” e concluímos agora que esses conceitos, com significados ostensivamente diferentes, designam na realidade o mesmo tipo de situação limite idealizada. Se nós considerarmos um caminho quase-estático, uma seqüência de estados de equilíbrio, podemos fazer com que um sistema passe por todos esses estados, em qualquer direção, através de ajustes infinitesimais da pressão ou da temperatura. Por outro lado, calculamos diferenças de entropia através de integrações ao longo de “caminhos reversíveis”, de acordo com a noção de que a entropia, que é uma função de estado, está associada a “estados de equilíbrio”.

Esses argumentos não nos ajudam a tratar processos irreversíveis. Se isso constituísse uma limitação da nossa termostática, seríamos incapazes de formular apropriadamente as propriedades extremas da entropia, que constituem um elemento indispensável da termodinâmica macroscópica de equilíbrio (TME).

Os princípios extremas foram enunciados por Gibbs em duas versões: “num sistema isolado, com a energia constante, a entropia tende a um máximo” ou, alternativamente, a “energia tende a um mínimo a entropia constante”. Embora seja indubitável que esses enunciados expressem importantes verdades, não há dúvidas de que são imprecisos a ponto de parecerem até paradoxais. Se um sistema isolado não estiver em equilíbrio, não é possível associar a ele uma entropia; por outro lado, se o sistema estiver em equilíbrio, a sua entropia não pode aumentar. Muitos autores se debateram com esse dilema até que foi encontrada uma solução satisfatória em termos de um “sistema composto”. Considere um sistema constituído por duas ou mais partes disjuntas, separadas por partições adiabáticas. Depois de atingir o equilíbrio, cada parte tem uma entropia bem definida, cuja soma está associada com o sistema composto. A remoção de um vínculo interno em geral desencadeará um processo, isto é, uma redistribuição, por exemplo de energia, a volume constante, conduzindo a novo estado de equilíbrio com entropia maior. Nessa variação, todas as leis de conservação e condições de contorno são devidamente obedecidas. Dessa forma, o aumento da entropia é perfeitamente bem definido, pois fica associado a uma transição de um estado de equilíbrio a outro estado de equilíbrio menos restrito.

.....

Quando totalmente explorado, o uso de sistemas compostos amplia grande-

mente o âmbito da termodinâmica. Ele nos permite descrever estruturas complexas no espaço-tempo e permite o abandono definitivo das atitudes restritivas do tipo “caixa preta” da termodinâmica dos ciclos.

.....

Referências:

1. R. Clausius, Pogg. Ann. Phys. **79**, 378 e 500 (1850).
2. M. W. Zemansky, Heat and thermodynamics, McGraw-Hill, New York, 1957, 4a. edição. A quinta edição foi publicada em português.
3. E. Fermi, Thermodynamics, Dover, New York, 1956.
4. J. W. Gibbs, Collected Works, Yale University Press, New Haven, 1948. Volume 1.
5. M. Massieu, Compt.Rend. **69**, 858 e 1057 (1869).
6. C. Carathéodory, Math. Ann. **67**, 355 (1909); M. Born, Natural philosophy of cause and chance, The Clarendon Press, Oxford, 1949.
7. M. Planck, Physica **2**, 1029 (1935).
8. J. S. Thomsen e T. J. Hartka, Am. J. Phys. **30**, 26, 388 (1962).