



CURIOSIDADES DA FÍSICA

José Maria Filardo Bassalo

www.bassalo.com.br

O Tempo na Termodinâmica.

Neste verbete, abordaremos a questão de **reversibilidade** ou **irreversibilidade** do **tempo**, questão essa que só foi evidenciada por ocasião da *Segunda Lei da Termodinâmica*, que surge a partir do estudo das **máquinas a vapor** ou **máquinas térmicas**, e que tem como base a expansão térmica dos gases (ver verbetes nesta série). .

A expansão térmica dos gases já era conhecida no mundo antigo. Porém, sua primeira aplicação prática deve-se ao físico francês Denis Papin (1647-1712) ao descobrir, em 1698, que a água fervida ao ser colocada em um tubo oco faria com que o vapor resultante deslocasse uma espécie de êmbolo colocado na outra extremidade desse tubo. Nesse mesmo ano de 1698, o engenheiro inglês Thomas Savery (c.1650-1715) inventou um dispositivo que produzia vácuo pela condensação do vapor d'água. Assim, quando adaptado à extremidade de um tubo longo, este poderia aspirar água de qualquer reservatório. No entanto, essa **máquina a vapor** apresentava muitas limitações, principalmente quando eram utilizadas altas pressões (acima de 8 a 10 atmosferas).

A **máquina a vapor de Savery** foi aperfeiçoada pelo engenheiro inglês Thomas Newcomen (1663-1729), em 1705, ao construir cilindros nos quais os êmbolos (pistões) se ajustavam. O movimento de vaivém desses pistões devia-se, respectivamente, à expansão e ao resfriamento do vapor. No entanto, como a água destinada a condensar o vapor esfriava também os pistões, desse modo, grande quantidade de calor era desperdiçada. Para contornar essa dificuldade, o engenheiro escocês James Watt (1736-1819), em 1765, inventou o **condensador**, separado, para esfriar o vapor sem, contudo, esfriar os pistões.

Em verbete desta série, vimos que a eficiência das **máquinas a vapor** é bastante baixa, cerca de 5% a 7%; em vista disso, o físico francês Nicolas Leonard Sadi Carnot (1796-1832) procurou melhorá-la. Assim, em 1824, em seu livro **Réflexions sur la Puissance Motrice du Feu et sur les Machines Propres à Developper cette Puissance** ("Reflexões sobre a Potência Motriz do Fogo e sobre as Máquinas próprias para Desenvolver essa Potência"), Carnot descreveu uma máquina ideal sem atrito, que realiza um **ciclo completo** de modo que a substância usada – vapor ou ar atmosférico – é levada de volta ao seu estado inicial. Carnot concluiu seu estudo dizendo: - *A potência motriz do calor é independente dos agentes empregados para produzi-la e sua quantidade só depende das temperaturas inicial e final desses agentes.*

A **máquina de Carnot** foi estudada pelo físico francês Emile Clapeyron (1799-1864), em 1834, ocasião em que o **ciclo de Carnot** foi pela primeira vez representado graficamente [hoje esse gráfico é conhecido como **diagrama P-V** pressão-volume] por duas transformações adiabáticas (quantidade de calor constante) e duas isotérmicas (temperatura constante). Com isso, Clapeyron demonstrou que a produção de trabalho nessa máquina dependia somente da diferença de temperatura entre os reservatórios térmicos (fontes **quente** e **fria**) considerados por Carnot. Em 1848, o físico inglês William Thomson, Lord Kelvin (1824-1907) estudando o **ciclo de Carnot-Clapeyron**, propôs o conceito de temperatura absoluta (T). Por sua vez, em 1850, o físico alemão Rudolf Emmanuel Clausius (1822-1888) demonstrou que a produção de trabalho nas **máquinas térmicas** não resultava simplesmente do deslocamento do calor da fonte quente para a fonte fria e sim, também, por consumo de calor. Assim, escreveu que: - *É impossível realizar um processo cíclico cujo efeito único seja transferir calor de um corpo mais frio para um mais quente.* Esta afirmação ficou mais tarde conhecida como a *Segunda Lei da Termodinâmica*. Note que esta lei foi reinterpretada por Kelvin, em 1851, no trabalho intitulado **On**

the **Dynamical Theory of Heat** (“Sobre a Teoria Dinâmica do Calor”), por intermédio da tese de irreversibilidade e dissipação do calor.

Ao formular sua **lei**, Clausius preocupou-se, basicamente, com a direcionalidade do fluxo do calor, isto é, com a tendência do calor fluir de uma fonte quente para uma fonte fria. Assim, a partir de 1854, começou a pensar que a transformação de calor em alta temperatura para calor em baixa temperatura deveriam ser equivalentes. Em vista disso, introduziu o conceito de **valor de equivalência** de uma transformação térmica e que era medido pela relação entre a quantidade de calor (ΔQ) e a temperatura (T) na qual ocorre essa transformação. Por intermédio desse novo conceito físico [o qual denominou de **entropia** (S) (do grego que significa transformação), em 1865], pôde Clausius fazer a distinção entre processos reversíveis e irreversíveis. É oportuno registrar que o engenheiro escocês William John Macquorn Rankine (1820-1872) propôs um conceito similar a esse de Clausius, para o qual denominou de **função termodinâmica**, porém não o aplicou a processos irreversíveis [P. M. Harman, **Energy, Force, and Matter** (Cambridge University Press, 1985)]. Desse modo, considerando um ciclo qualquer como uma sucessão de **ciclos infinitesimais de Carnot**, ainda em 1865, Clausius apresentou seu célebre Teorema:

$$\frac{\Delta Q_1}{T_1} + \frac{\Delta Q_2}{T_2} + \dots + \frac{\Delta Q_i}{T_i} + \dots = \oint \frac{\delta Q}{T} = \oint dS \leq 0,$$

onde o sinal de menor ($<$) ocorre para as transformações irreversíveis e o sinal de igualdade ($=$), para as reversíveis. [Note que esse **Teorema de Clausius** foi generalizado pelo físico, matemático e filósofo Jules Henri Poincaré (1854-1912), conforme se pode ver em seu livro **Thermodynamique** (“Termodinâmica”), de 1908].

Adotando o termo **energia** (que havia sido universalizado por Kelvin e por Rankine), Clausius resumiu, ainda em 1865, o resultado de suas pesquisas sobre a teoria do calor, nas hoje conhecidas: **Primeira Lei da Termodinâmica** – A energia (E) do Universo é constante; **Segunda Lei da Termodinâmica** – A entropia (S) do Universo tende para um máximo.

Considerando que o calor tinha uma base mecânica, os físicos passaram então a explicar mecanicamente as grandezas físicas (temperatura T , entropia S e quantidade de calor ΔQ) inerentes aos processos caloríficos, bem como distinguindo, também mecanicamente, os processos **reversíveis** e **irreversíveis**. Desse modo, institucionalizou-se a disciplina **Termodinâmica**. Assim, entre 1868 e 1872, o físico austríaco Ludwig Edward Boltzmann (1844-1906) realizou vários trabalhos usando a visão mecânica do calor. Nesses trabalhos, além de encontrar uma expressão analítica para S , ele definiu, em 1872, a função $H(t) = \iiint f(\vec{v}, t) \log f(\vec{v}, t) d^3\vec{v}$, que satisfaz á expressão $dH/dt \leq 0$ – o célebre **Teorema H** – cujo principal resultado é o de que a entropia cresce nos processos irreversíveis. Note que $f(\vec{v}, t) d^3\vec{v}$ representa o número de moléculas que tem a velocidade (\vec{v}) entre \vec{v} e $\vec{v} + d\vec{v}$. [Sílvia Roberto de Azevedo Salinas, *Cadernos de História e Filosofia da Ciência* **3**, p. 28, CLEHC/UNICAMP (1982); Kerson Huang, **Statistical Mechanics** (John Wiley and Sons, Inc., 1963); Ryogo Kubo, **Statistical Mechanics**, (North-Holland Publishing Co., 1971).

No entanto, conforme vimos em verbete desta série, em 1876, o químico austríaco Johann Joseph Loschmidt (1821-1895) criticou os trabalhos de Boltzmann, usando o seguinte argumento (mais tarde denominado **paradoxo da irreversibilidade**): - *Sendo as leis da Mecânica reversíveis no tempo (de acordo com a Segunda Lei de Newton) elas, portanto, não poderão descrever uma função tipo entropia e nem os processos irreversíveis que ela descreve*. Para responder a esse argumento, Boltzmann adotou então a **interpretação probabilística da entropia**, apresentando em 1877, a seguinte expressão: $S = k \ln \Omega$, onde k foi mais tarde chamada de **constante de Boltzmann** e Ω é o número de *configurações possíveis de um sistema*. [Enrico Fermi, **Termodinâmica**, (Livreria Almedina, 1973)]. Essa equação significa que a **entropia** mede a desordem molecular. A partir daí, a disciplina **Termodinâmica** deu lugar à **Mecânica Estatística** e a **Segunda Lei da Termodinâmica** passou a ser escrita como: - *A entropia do Universo cresce*, que passou a significar que o **tempo é irreversível** e que, portanto, **não se pode inverter a flecha do tempo**, expressão essa que foi cunhada pelo astrônomo, físico e matemático inglês Sir Arthur Stanley Eddington (1882-1944), apresentada em seu livro **The**

Nature of the Physical World (MacMillan, 1928). A *irreversibilidade temporal* tratada acima traduz o aspecto do **tempo termodinâmico**.



ANTERIOR

SEGUINTE