



SEARA DA CIÊNCIA CURIOSIDADES DA FÍSICA

José Maria Bassalo



Clausius, Kelvin, Maxwell, Loschmidt, Boltzmann e a Entropia. .

Em 1850 (*Annalen der Physik und Chemie* 79, p. 368; 500), o físico alemão Rudolf Julius Emmanuel Clausius (1822-1888) afirmou que a produção de trabalho nas máquinas térmicas não resultava meramente do deslocamento do calor da fonte quente para a fonte fria e sim, também, por consumo de calor. Afirmou mais ainda que o calor poderia ser produzido às expensas de trabalho mecânico e que, portanto, era impossível realizar um processo cíclico cujo único efeito seja o de transferir calor de um corpo mais frio para um corpo mais quente. Essas afirmações se constituem na primeira idéia do que hoje se conhece como **Segunda Lei da Termodinâmica**. Em 1851 (*Transactions of the Royal Society of Edinburgh* 20, p. 261), o físico inglês William Thomson, Lord Kelvin (1824-1907) apresentou uma nova versão para essa lei da Termodinâmica, baseada na tese da irreversibilidade e dissipação do calor. Em 1854 (*Annalen der Physik und Chemie* 93, p. 481), Clausius começou a pensar que a transformação de calor em trabalho e a transformação de calor em alta temperatura para calor em baixa temperatura poderia ser equivalentes. Em vista disso, propôs que o fluxo de calor de um corpo quente para um corpo frio (com a conseqüente transformação de calor em trabalho) deveria ser compensado pela conservação de trabalho em calor, de modo que o calor deveria fluir do corpo frio para o corpo quente. Desse modo, Clausius 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 a transformação. Por intermédio desse novo conceito físico, Clausius pôde fazer a distinção entre processos reversíveis e irreversíveis. Assim, assumindo arbitrariamente que a transformação de calor de um corpo quente para um frio tivesse um "valor de equivalência" positivo, ele apresentou uma nova versão para a **Segunda Lei da Termodinâmica**: *A soma algébrica de todas as transformações ocorrendo em um processo circular somente pode ser positiva.*

Foi somente em 1865 (*Annalen der Physik und Chemie* 125, p. 353) que Clausius propôs o termo **entropia** (do grego, que significa transformação), denotando-o por S , em lugar do termo valor de equivalência. Nesse trabalho, ao retomar suas idéias sobre esse novo conceito físico, Clausius considerou um ciclo qualquer como constituído de uma sucessão de ciclos infinitesimais de Carnot e chegou ao seu célebre teorema:

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

onde o sinal de menor ($<$) ocorre para as transformações irreversíveis e o sinal de igualdade ($=$), para as reversíveis. Ainda nesse trabalho, Clausius resumiu as Leis da Termodinâmica nas expressões: **Primeira Lei da Termodinâmica** - *A energia do Universo é constante*; **Segunda Lei da Termodinâmica** - *A entropia do Universo tende para um máximo.*

É oportuno destacar que, em 1824, o físico francês Nicolas Sadi Carnot (1796-1832) publicou seu famoso livro **Reflexions sur la Puissance Motrice du Feu et sur les Machines Propres à Developper cette Puissance**, no qual descreveu sua máquina de calor como uma máquina ideal sem atrito, que realiza um ciclo completo, de modo que a substância usada - vapor, gás ou outra qualquer - é levada de volta ao seu estado inicial. Esse ciclo, mais tarde conhecido como ciclo de Carnot, é composto de duas transformações adiabáticas (troca de calor constante) e duas transformações isotérmicas (temperatura constante).

O caráter probabilístico da Segunda Lei da Termodinâmica foi sugerido pelo físico e matemático escocês James Clerk Maxwell (1831-1879) em uma carta que escreveu, em dezembro de 1867, para o físico inglês Peter Guthrie Tait (1831-1901). Nessa carta, apresentou o seguinte exemplo. Seja um recipiente contendo um gás a uma temperatura fixa; suponhamos que no meio desse recipiente exista uma parede contendo uma janela que poderá ser manejada por um *doorkeeper very intelligent and exceedingly quick microscopic eyes* ("porteiro muito inteligente e que tem olhos microscópicos e extremamente rápidos"). Este porteiro deixava passar, através dessa janela, partículas que tivessem velocidades altas e impediria a passagem das que tivessem velocidades baixas, já que, segundo sua distribuição de velocidades (distribuição essa que Maxwell havia proposto em 1860), num gás em equilíbrio, as partículas se distribuem com as mais variadas velocidades. Desse modo e por ação desse "demônio", depois de um certo tempo, um lado do recipiente estaria mais quente que o outro, mostrando, assim, que o fluxo de calor poderia ser em dois sentidos, e não em apenas um, conforme indicava aquela Lei Termodinâmica. Registre-se que, conforme nos conta o físico e historiador da ciência, o holandês Abraham Pais (1918-2000) em seu livro '**Subtle is the Lord...**' **The Science and the Life of Albert Einstein** (Oxford University Press, 1983), quando Tait mostrou a carta para Kelvin, este chamou de **demônio de Maxwell** ao "porteiro" considerado por Maxwell. É oportuno também registrar que esse "demônio" foi "exorcizado", em 1951 (*Journal of Applied Physics* 22, p. 334), quando o físico francês Léon Nicolas Brillouin (1889-1969) demonstrou que o decréscimo de entropia resultante das ações do "demônio de Maxwell" poderia ser superado pelo aumento da entropia na escolha entre as velocidades baixas e altas.

Um outro aspecto da necessidade do raciocínio probabilístico para o entendimento da entropia foi apresentado pelo físico e químico austríaco Johann Joseph Loschmidt (1821-1895), em 1876 (*Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften zu Wien* 73, p.128; 336), por meio do seguinte argumento - mais tarde denominado de **paradoxo da irreversibilidade**: *Sendo as leis da Mecânica reversíveis no tempo (por exemplo, no caso unidimensional), $F_x = m d^2x / dt^2$, não poderão, portanto, descrever uma função do tipo entropia e os processos irreversíveis que ela descreve.* Por exemplo, argüiu Loschmidt, em todo processo no qual a entropia cresce, existe um processo análogo, com as velocidades das partículas, em que a entropia diminui, significando isso dizer que o aumento ou a diminuição da entropia depende apenas das condições iniciais do sistema físico em consideração. Tal afirmação ia de encontro a Segunda Lei da Termodinâmica. Note-se que um interessante estudo sobre o **paradoxo da irreversibilidade** pode ser encontrado no artigo escrito pelos historiadores da ciência, os brasileiros S. B. Volchan e Antonio Augusto Passos Videira, *Revista Brasileira de Ensino de Física* 23, p. 19 (2001).

O raciocínio probabilístico foi introduzido formalmente na Segunda Lei da Termodinâmica, pelo físico austríaco Ludwig Edward Boltzmann (1844-1906). Vejamos como. Em 1866 (*Sitzungsberichte der Kaiserlichen Akademie der Wissenschaften zu Wien* 53, p 195), Boltzmann formulou um modelo mecânico no qual considerou que as partículas de um gás se moviam em órbitas periódicas e, com isso, deduziu uma expressão analítica para a entropia que dependia do período das partículas em suas órbitas, e que aumentava com o tempo. Contudo, esse modelo de Boltzmann foi muito criticado, inclusive por Clausius. Em vista disso, em 1868 (*Sitzungsberichte der Kaiserlichen Akademie der Wissenschaften zu Wien* 58, p. 517), Boltzmann apresentou um novo tratamento (ainda mecânico) para a entropia ao admitir que em um gás ideal, composto de um grande número (N) de moléculas, as interações entre elas poderiam ser negligenciadas. Isso significava considerar que as colisões entre as moléculas eram binárias e supor que suas velocidades são não-correlacionadas [hipótese essa conhecida como **caos molecular** ("Stosszahlansatz")] e que já havia sido considerada por Maxwell e Clausius. Assim, para Boltzmann, a energia total (E) nas N moléculas é constante e pode ser distribuída de diversas maneiras, nos chamados **microestados**.

Apesar dessa nova tentativa de Boltzmann, esse seu novo modelo mecânico não explicou o **paradoxo da irreversibilidade** que Loschmidt havia apresentado em 1876, conforme vimos acima. Em vista disso, Boltzmann passou a considerar o raciocínio probabilístico, em trabalhos que publicou em 1877 (*Sitzungsberichte der Kaiserlichen Akademie der Wissenschaften zu Wien* 75; 76, p. 75; 373). Nesses trabalhos, considerou que todos os "microestados" [aos quais denominou de complexions (configurações)] têm a mesma probabilidade P. Além disso, chamou de **macroestado** ao estado no qual uma molécula específica tem energia ε_r . Desse modo, concluiu que a P_r de um "macroestado" é proporcional ao número

de microestados nos quais a energia remanescente $E - \varepsilon_r$ é distribuída entre as $N - 1$ moléculas restantes, isto é: $P_r \propto \exp(-\varepsilon_r / kT)$. É oportuno registrar que foi o próprio Boltzmann que, em 1876, generalizou a **lei de distribuição de velocidades Maxwelliana**, ao considerar a energia total (energia cinética mais energia potencial), e não a energia cinética, como admitido por Maxwell, no argumento da exponencial (vide expressão anterior) representativa daquela lei.

Boltzmann considerou o número W (inicial da palavra alemã *Wahrscheinlichkeit*, que significa probabilidade) de configurações ('complexions') distintas de um macroestado envolvendo suas N ($N = n_0 + n_1 + n_2 + \dots$) moléculas, onde n_0 representa o número de moléculas com energia (0ε), n_1 representa o número de moléculas com energia 1ε , n_2 representa o número de moléculas com energia (2ε), ... e n_r com energia ($r\varepsilon$) onde ε é uma constante positiva e $r\varepsilon < E$ e, pelo princípio da conservação do número

de partículas e da energia, deveremos ter: $N = \sum_{i=0}^r n_i$ e $E = \sum_{i=0}^r i n_i \varepsilon$. Para calcular W , Boltzmann usou o raciocínio combinatório, ou seja, considerou que: $W(n_0, n_1, n_2, \dots) = N! / (n_0! n_1! n_2! \dots)$ e, desse modo, usando a hipótese das probabilidades iguais, escreveu que a probabilidade $P(n_0, n_1, n_2, \dots)$ de ocorrência de uma configuração pertencente ao conjunto definido pelos "números de ocupação" (n_0, n_1, n_2, \dots) é dado por: $P = CW$, onde C é uma constante. Ora, como a entropia do sistema considerado é igual a soma das entropias de seus componentes, como as probabilidades das 'complexions' do mesmo sistema devem ser multiplicadas, e considerando que o logaritmo do produto de números é igual a soma dos logaritmos dos fatores, é fácil ver como Boltzmann chegou à sua célebre expressão da entropia: $S = k \log W$, onde k é uma constante. É oportuno observar que, embora essa expressão esteja gravada no túmulo de Boltzmann, no Cemitério Central de Viena, ela só foi escrita dessa maneira pelo físico alemão Max Karl Ernst Planck (1858-1947; PNF, 1918) que, por sua vez, introduziu k , denominada por ele de *constante de Boltzmann*, pela primeira vez em sua célebre fórmula de 1900, sobre a distribuição de equilíbrio térmico da radiação (de frequência ω) do corpo negro, que considera a energia quantizada, ou seja: $\varepsilon = h\nu$.

É importante registrar neste verbete sobre a Entropia, que foi o matemático alemão Constantin Carathéodory (1873-1950) quem, em 1909 (*Mathematische Annalen* 67, p. 355), apresentou um formalismo matemático das Leis da Termodinâmica, sem os argumentos de máquinas térmicas idealizadas. Em 1925 (*Königlich Preussische Akademie der Wissenschaften zu Berlin Sitzungsberichte* 39), ele deu continuidade a esse formalismo usando as formas diferenciais. [Para um estudo mais detalhado desse formalismo ver o livro dos físicos brasileiros José Maria Filardo Bassalo (n.1935), Mauro Sérgio Dorsa Cattani (n.1942) e Antonio Boulhosa Nassar (n.1953), **Aspectos Contemporâneos da Física**, EDUFPA (2000).]