

Sobre o equilíbrio de uma parede adiabática

Móvelⁱ

Rodrigo de Abreu

Departamento de Física do IST

Resumo

Considera-se um Sistema constituído por dois sub-sistemas separados por uma parede adiabática móvel. Cada um destes sub-sistemas i ($i=A,B$) é constituído por N_i moléculas de gás. A condição final de equilíbrio corresponde à igualdade de pressões e de temperaturas de A e B. No entanto este resultado tem sido posto em causa e originado controvérsia em artigos e livros. Mostra-se a origem desta controvérsia e qual a forma de a resolver: as condições $dQ_A=0$ e $dQ_B=0$ impostas nas equações obtidas através do primeiro princípio da termodinâmica e baseadas na *adiabaticidade* da parede, são incompatíveis com a condição de aumento de entropia global na transformação espontânea que se dá pelo movimento da parede até que as pressões e as temperaturas sejam iguais, verificando-se então a condição de equilíbrio $dS_T=0$. Tiram-se conclusões divergentes das de um artigo recentemente publicado (Brogueira, P. e Dias de Deus, J. Gazeta de Física, vol. 18, Fasc. 1, 19 (1995)).

I. Descrição do modelo

Uma parede móvel colocada no interior de um volume V , define num dado instante t , os volumes V_A e V_B .

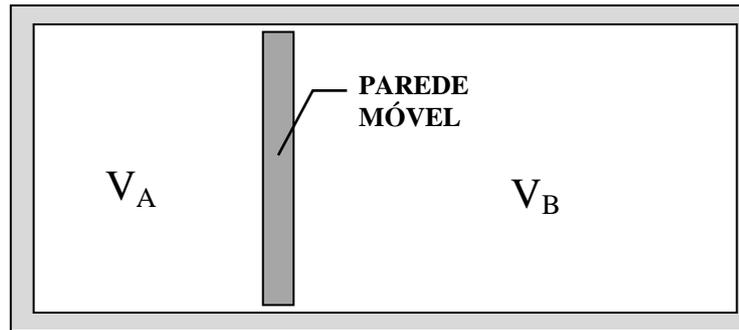


Fig. 1

Uma parede divide o volume V em dois volumes V_A e V_B , podendo deslocar-se dentro da caixa. As paredes da caixa têm condutividade térmica zero sendo desta forma constante a energia no interior do volume V . A massa da caixa é “infinita” enquanto a massa da parede móvel é finita. No interior dos volumes A e B existem respectivamente N_A e N_B moléculas.

Nas paredes, ao longo do tempo, vão colidindo as moléculas. Cada colisão satisfaz às equações de conservação da energia cinética (colisão elástica) e à equação de conservação da quantidade de movimento. Deste modo, se a parede móvel estiver travada e se admitirmos que a massa do conjunto da caixa-parede é “infinita”, a colisão de uma molécula com a parede não altera a energia cinética da molécula, limitando-se (a molécula) a ser reflectida com igual velocidade em módulo. Sendo assim, a parede é designada de adiabática porque se estiver bloqueada, não deixa passar energia do gás A para o gás B , se as temperaturas dos dois gases forem diferentes. A palavra adiabático etimologicamente quer dizer isto mesmo - *a* (não) + *dia* (através) + *bainein* (passar). Note-se que uma parede ou é adiabática ou não, isto é, ou tem condutividade térmica zero ou não (à condutividade térmica zero corresponde a condição de colisão elástica); uma 3ª possibilidade está excluída. Adiante veremos a importância desta exclusão.

Consideremos seguidamente que a parede está destravada. Neste caso, a parede e as moléculas já podem trocar energia quer a parede seja adiabática ou não, isto é, quer tenha condutividade térmica zero ou não. Ou seja, se a parede é móvel, ao colidir com uma molécula, a parede pode receber energia

ou pode ceder energia à molécula. Desta forma as moléculas A e B podem trocar energia entre si usando a parede como meio de troca mesmo se a parede tiver condutividade térmica nula. Este “mecanismo”, colisão a colisão, que é facilmente inteligível, tem no entanto levantado dificuldades de interpretação se se faz uma abordagem “macroscópica” baseada em determinados pressupostos. De facto, a pressão sobre a parede resulta das muitas colisões das moléculas e é o valor médio da força por unidade de área. Se as pressões forem diferentes do lado A e do lado B da parede, é evidente que a parede se desloca, trocando energia entre as moléculas do gás, tendendo para uma posição em que as pressões tenham valores iguais. Aqui não há controvérsia.

Surge no entanto controvérsia quando se considera a situação inicial correspondente às pressões iguais. Começemos por notar que se pode considerar que as pressões são iguais sem existir no entanto completa simetria entre A e B. Podemos ter, *por exemplo*, N moléculas do gás A a ocupar um volume V_A menor que o volume V_B ocupado pelas N moléculas do gás B. Se as moléculas de B forem mais rápidas em valor médio do que as de A, podemos ter igualdades de pressão. De facto

$$p = \alpha U/V,$$

em que

p é a pressão, U a energia do gás, V o volume e α é uma constante que no caso de um gás ideal clássico monoatómico tem o valor $2/3$ (para um gás de fónes o valor é $1/3$).

II. O teorema de equipartição da energia cinética : a demonstração de que a parede se move a partir de pressões iniciais iguais, se as temperaturas iniciais forem diferentes, através de uma análise cinética.

Consideremos que as pressões iniciais do lado A e B são iguais [1, 2]. Designando por N_A , N_B , m_A e m_B os números de moléculas e as massas das moléculas de A e B respectivamente. Temos de

$$p = \frac{2}{3} (U/V)$$

$$\frac{2}{3} (N_A/V_A) \frac{1}{2} m_A \langle v_A^2 \rangle = \frac{2}{3} (N_B/V_B) \frac{1}{2} m_B \langle v_B^2 \rangle.$$

Consideremos uma colisão de uma molécula de A com o êmbolo que se desloca segundo o eixo do cilindro cuja direcção é x. Designemos por v_{Ax} e v'_{Ax} as componentes da velocidade da molécula

antes e depois do choque; u e u' são as componentes da velocidade do êmbolo antes e depois do choque. M é a massa do êmbolo. O choque satisfaz à conservação quantidade de movimento e sendo elástico satisfaz também à conservação da energia cinética:

$$m_A v_{Ax} + M u = m_A v'_{Ax} + M u'$$

$$1/2 m_A v_{Ax}^2 + 1/2 M u^2 = 1/2 m_A v'_{Ax}^2 + 1/2 M u'^2.$$

Destas equações podemos obter

$$v'_{Ax} = [2 M u - (M - m_A) v_{Ax}] / (M + m_A),$$

$$1/2 m_A v'_{Ax} = [1/2 m_A (4 M^2 u^2 - 4 M (M - m_A) u v_{Ax} + (M - m_A)^2 v_{Ax}^2)] / (M + m_A)^2.$$

Se o êmbolo estiver na posição de equilíbrio $\langle u \rangle = 0$. Logo $\langle u v_{Ax} \rangle = 0$. Desta forma

$$1/2 m_A \langle v'_{Ax}{}^2 \rangle = [1/2 m_A (4 M^2 \langle u^2 \rangle + (M - m_A)^2 \langle v_{Ax}^2 \rangle)] / (M + m_A)^2.$$

No equilíbrio $1/2 m_A \langle v_{Ax}^2 \rangle = 1/2 m_A \langle v'_{Ax}^2 \rangle$. Ou seja

$$\langle v_{Ax}^2 \rangle = [(4 M^2 \langle u^2 \rangle + (M - m_A)^2 \langle v_{Ax}^2 \rangle)] / (M + m_A)^2$$

ou

$$1/2 m_A \langle v_{Ax}^2 \rangle = 1/2 M \langle u^2 \rangle.$$

No equilíbrio temos evidentemente

$$1/2 m_B \langle v_{Bx}^2 \rangle = 1/2 M \langle u^2 \rangle$$

e portanto temos

$$1/2 m_A \langle v_{Ax}^2 \rangle = 1/2 m_B \langle v_{Bx}^2 \rangle .$$

Dado que $\langle v_{Ax}^2 \rangle = \langle v_{Ay}^2 \rangle = \langle v_{Az}^2 \rangle$ temos que

$$1/2 m_A \langle v_A^2 \rangle = 1/2 m_B \langle v_B^2 \rangle .$$

Como $p_A = 2/3 (N_A/V_A) 1/2 m_A \langle v_A^2 \rangle$ e $p_B = 2/3 (N_B/V_B) 1/2 m_B \langle v_B^2 \rangle$ se $p_A = p_B$ temos que

$$N_A / V_A = N_B / V_B .$$

Como

$$p_A V_A = N_A K T_A$$

e

$$p_B V_B = N_B K T_B$$

as condições $p_A = p_B$ e $N_A / V_A = N_B / V_B$ implicam que $T_A = T_B$.

Temos portanto que partindo da condição inicial correspondente a pressões iguais e temperaturas diferentes a parede se desloca até que as temperaturas sejam iguais e este deslocamento faz-se com pressões iguais de um lado e do outro do êmbolo, e *tal pode parecer impossível* se se pensar que as “pressões instantâneas” de um lado e do outro do êmbolo são iguais. Tal não é o caso. De facto são os valores médios das “pressões instantâneas” que são iguais. Por outro lado, como a troca de energia se faz porque há diferença de temperaturas entre A e B, se se definir “calor” como a energia que passa de A para B por haver uma diferença de temperaturas então passa “calor”; e se se definisse parede “adiabática” simplesmente como uma parede que não deixa passar “calor”, viria, que afinal a parede não era “adiabática”. Esta aparente contradição só poderá subsistir se não se tiver em atenção a definição de adiabático sem aspas dada anteriormente e todas as paredes móveis, adiabáticas ou não, trocam energia entre as moléculas de A e B. Ou seja, uma 3ª possibilidade está excluída!

No entanto este problema tem sido analisado por diversos autores [1-28] sem que a conclusão seja necessariamente a que se referiu acima (a de que a parede móvel permite passar energia se a condutividade for zero a partir de pressões iguais). Muito recentemente, um destes autores, cujas conclusões eram as de que a parede não se deslocava a partir de uma condição inicial de pressões iguais e temperaturas diferentes [3] também chegou às conclusões da análise cinética anterior [4, 5]. Também

muito recentemente, foi reafirmada a tese contrária [6, 7]. Consideremos alguns pontos importantes destas análises e mostremos que as equações da Termodinâmica dão o mesmo resultado da análise cinética anterior.

III. As equações da Termodinâmica, a controvérsia e a sua resolução: a demonstração de que a parede se move até que as temperaturas sejam iguais a partir do princípio do aumento da entropia.

Em 1979 Curzon e Leff publicaram um artigo conjunto [8] em que Leff reconhece que a análise de Curzon [9], que ele próprio tinha posto em causa num artigo de 1970 [3], é a correcta. Nesta análise são apresentadas as seguintes equações:

- A entropia total S_T é a soma das entropias S_A e S_B dos gases A e B respectivamente:

$$S_T = S_A(U_A, V_A) + S_B(U_B, V_B) \quad (1)$$

em que U_i e V_i são as energias e os volumes para $i=A, B$

- A segunda lei da termodinâmica

$$dS_T = dS_A + dS_B > 0 \quad (2)$$

implica que o Sistema evolui até que S_T atinja o máximo compatível com as ligações a que está sujeito, $U = U_A + U_B = \text{const.}$ e $V = V_A + V_B = \text{const.}$. Atingido o máximo o Sistema está em equilíbrio e $dS_T = 0$.

- Dado que $U_A = U_A(S_A, V_A)$ e $U_B = U_B(S_B, V_B)$,

$$dU_A = -p_A dV_A + T_A dS_A \quad (3)$$

$$dU_B = -p_B dV_B + T_B dS_B \quad (4)$$

em que

$$p = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S \quad \text{e} \quad T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V.$$

Seguidamente Curzon e Leff consideram a expressão do 1º Princípio da Termodinâmica

$$dU_i = dW_i + dQ_i \quad i=A,B \quad (5)$$

e afirmam que com generalidade a expressão (5) não é equivalente termo a termo, às equações (3) e (4) isto é, com generalidade não se verificam as igualdades

$$dW_i = - p_i dV_i$$

$$dQ_i = T_i dS_i \quad \text{com } i=A,B.$$

(não definem dW_i e dQ_i que consideram evidentes [8, 10])

Curzon e Leff impõem sem demonstração, citando outros autores [8] que

$$T_i dS_i \geq dQ_i \quad (6)$$

e desta forma

$$dU_i + p_i dV_i \geq dQ_i \quad (7)$$

A igualdade é para as transformações reversíveis.

Deste modo, para uma transformação espontânea, irreversível, segundo Curzon e Leff ter-se-ia, de (6) e impondo $dQ_i=0$ (condição que é considerada evidente dada a adiabaticidade da parede), que

$$dS_i > 0 \quad (\text{dado } T_i > 0);$$

e de (7) somando para $i=A,B$

$$(p_A - p_B) dV_A > 0 \quad \text{dado que } dU_A + dU_B = 0.$$

Curzon e Leff concluem que se $p_A = p_B$, não pode existir transformação irreversível a partir desta condição inicial dado que ($dV_A \neq 0$) se teria que verificar a desigualdade anterior ($(p_A - p_B) dV_A > 0$). Isto é, baseados nesta desigualdade Curzon e Leff afirmam que a parede não se move e portanto a condição de equilíbrio é a de igualdade de pressões sem que necessariamente se verifique a igualdade de temperaturas.

Tal deriva de terem admitido

$$T_i dS_i > dQ_i \text{ e } dQ_i = 0$$

isto é,

$$T_i dS_i > 0 \text{ para } i = A, B.$$

Ora a relação fundamental da Termodinâmica para uma transformação irreversível

$$dS_T = dS_A + dS_B > 0 \quad (8)$$

não implica necessariamente $T_i dS_i > 0$ para $i = A, B$. A condição $dS_A > -dS_B$ conduz a $dS_A > -dU_B/T_B$ ou $dS_A > dQ/T_B$ ($dQ = -dU_B$), se o sub-sistema B for uma fonte térmica (dado que para uma fonte térmica $dU_B = T_B dS_B$ porque $dV_B = 0$) [10, 11]. E nesta situação a grandeza dQ tem um significado energético claro e numa transformação irreversível adiabática $dS_A > 0$.

Recentemente, noutro artigo [7] foi retomada a análise de Callen [12], que Curzon e Leff criticaram. Um dos autores, Dias de Deus, em carta [6], afirmou que um artigo sobre o assunto publicado em 1990 [13] continha um erro. Foi dada resposta à objecção [14] e num número especialmente dedicado á Termodinâmica [10, 15-21] eu próprio convidei Dias de Deus [21] a que demonstrasse a impossibilidade da parede se deslocar a partir das condições iniciais correspondentes à igualdade de pressões e desigualdade de temperaturas. Admitindo que o recente artigo de Brogueira e Dias de Deus [7] possa ser a resposta a esse convite, mostra-se seguidamente que as divergências entre as nossas conclusões e as destes autores se devem a um equívoco e a um “erro subtil” (“*subtle error*” [8]) que é o erro de Callen [8, 10, 12, 13].

1. “Erro subtil”

No artigo daqueles autores é feita a identificação $dW_i = - p_i dV_i$ e impôs-se $dQ_i = 0$ por a parede ser adiabática (condutividade térmica zero). *Ora $dQ_i = 0$ é incompatível com a **relação fundamental da Termodinâmica** (8) que se verifica em pontos de não equilíbrio, dado que esta **relação** implica que $dS_i \neq 0$ e portanto as relações $dQ_i = T_i dS_i$ não podem ser simultaneamente zero (para A e B).*

De facto, a parede que se está a considerar é adiabática no sentido de que a sua condutividade é zero ($dQ_i = 0$ se o volume for constante) e dado que $dQ_i = T_i dS_i \neq 0$, a condição $dQ_i = 0$ não pode ser imposta.

Por assim ser não se conclui [10] que estando os sub-sistemas em interacção se tenha $dQ_i = T_i dS_i = 0$.

2. Equívoco

Como também se pode facilmente verificar, a condição $dQ_A = 0$ que está imposta na análise apresentada na ref. [7] é incompatível com generalidade com a condição $dQ_B = 0$. As razões são as seguintes:

Nenhuma das entidades $dQ_i = T_i dS_i$ é igual a zero. Como veremos para as condições de pressões iguais, as entidades dQ_i , uma é positiva, a outra negativa.

Para dois sub-sistemas A e B sem interacção através de um êmbolo comum, dado cada um deles ter o seu êmbolo (desta forma os sub-sistemas não contactam fisicamente), para que $dU_A + dU_B = 0$ e $dV_A + dV_B = 0$, , a condição $dQ_A = 0$ é incompatível com $dQ_B = 0$ a não ser para o ponto $p_A = p_B$. Desta forma o gráfico 4 do referido artigo corresponde apenas ao corte da superfície $L=e^{\Delta S}$ com a superfície definida por $dQ_B = 0$ (que não é um plano [7]) não se verificando $dQ_B = 0$ em todos os

pontos do referido gráfico. Isto é, este gráfico refere-se a dois gases que não estão em interacção através de um êmbolo comum. Trata-se portanto de outro problema. Trata-se de um equívoco .

De facto consideremos dois sub-sistemas separados, sem interacção:

$$dU_A = - p_A dV_A + dQ_A$$

$$dU_B = - p_B dV_B + dQ_B$$

Se se impõe que $dQ_A = 0$

$$dU_A + dU_B = - (p_A - p_B) dV_A + dQ_B.$$

Se $dU_A + dU_B = 0$ e $p_A \neq p_B$ então $dQ_B \neq 0$.

Estando os dois sub-sistemas em interacção através do êmbolo comum e tendo em conta que

$$dU_A + dU_B = - (p_A - p_B) dV_A + T_A dS_A + T_B dS_B$$

verifica-se que se $dU_A + dU_B = 0$ [10, 13] e $p_A = p_B$, então $T_A dS_A + T_B dS_B = 0$. Se $T_A > T_B$ existem trajectórias no espaço (V,T) em que $dS_A + dS_B > 0$. O sistema evolui até ao máximo da entropia, com

$$|dS_B| > |dS_A|,$$

$$dS_B > -dS_A \quad \text{em que } dS_B > 0 \text{ e } dS_A < 0 \text{ [10, 13].}$$

O sistema pára de evoluir quando $T_A = T_B$, $p_A = p_B$ e $dS_T = dS_A + dS_B = 0$ (quando $dS_T = 0$, $dS_A = -dS_B$ e portanto $T_A dS_A + T_B dS_B = 0$ implica $T_A = T_B$).

A lei de evolução $dS_T > 0$ é consistente com a análise cinética, como tinha de ser. Colocado o sistema num ponto inicial em que não existe equilíbrio ($dS_T > 0$), existe um caminho até ao máximo da entropia por onde o sistema irá evoluir.

Em conclusão:

Uma parede com condutividade térmica zero (adiabática - $K=0$) a dividir o volume V em V_A e V_B volumes estes ocupados pelos gases A e B, evolui para um ponto de equilíbrio em que as pressões e as temperaturas são iguais, verificando-se então que a entropia atingiu o máximo compatível com as condições volume total constante e energia total constante. A partir da condição de pressões iguais mas temperaturas diferentes a parede evolui lentamente até as temperaturas serem iguais e as grandezas $dQ_i = T_i dS_i$ são diferentes de zero satisfazendo à condição $T_A dS_A = - T_B dS_B$.

Não se pode impor $dQ_i = 0$ a nenhuma das situações $K=0$ ou $K \neq 0$, concluindo-se que não existindo parede em que $dQ_i = 0$ não existem paredes em que a adiabaticidade seja compatível com a condição $dQ_i = 0$.

Se os sub-sistemas A e B não interagirem é óbvio que se podem impôr transformações em que $dQ_i = T_i dS_i = 0$. Mas a condição $dQ_i = 0$ só é compatível com $dU_A + dU_B = 0$ e $dV_A + dV_B = 0$ se $p_A = p_B$. A função $L = e^{\Delta S}$ introduzida no referido artigo [7] representa todos os pontos de A e B em que $U = \text{const.}$ e $V = \text{const.}$ mas não permite a interpretação apresentada por não corresponder ao Sistema da parede adiabática móvel. A conclusão III correspondente a $p'_A = p'_B$ com $dQ_A = dQ_B = 0$ não é de forma alguma estranha [7] dado que representa todas as configurações dos sub-sistemas que satisfazem às condições em que a energia e o volume têm um determinado valor.

A condição $dQ_A + dQ_B = 0$ (eq. 40 do referido artigo [7]) não é equivalente a $dQ_A = dQ_B = 0$ que anteriormente havia sido imposta.

De facto

$$dU_A + dU_B = -p_A dV_A - p_B dV_B + dQ_A + dQ_B .$$

A condição $dQ_A + dQ_B = 0$ com $dU_A + dU_B = 0$ e $dV_A + dV_B = 0$ implica $p_A = p_B$. Dado que $dQ_i = T_i dS_i$ temos que $dQ_A + dQ_B = T_A dS_A + T_B dS_B = 0$. Se $dS_A + dS_B = 0$ (equilíbrio) então $T_A = T_B$. O pensar-se que a grandeza dQ_A tem o significado físico que de facto tem na situação do contacto de um sub-sistema com uma fonte levou a que se tenha imposto $dQ_i = 0$ [7], e tal não pode ser imposto na determinação do equilíbrio da parede adiabática móvel [10].

REFERÊNCIAS

1. Feynman, R. Leighton, R. Sands, M. (1976). *The Feynman Lectures on Physics*, Addison- Wesley, Reading, Vol.I, 39-6.
2. Sivoukhine, D. (1982). *Thermodynamique et physique moléculaire*, MIR, Moscovo, p.200.
3. Leff, H. S. Am. J. Phys. 38, 546 (1970).
4. Crawford, F. S. Am. J. Phys. 61, 317 (1993).
5. Leff, H. S. Am. J. Phys. 62, 120 (1994).

6. Dias de Deus, J. *Carta ao Director Científico*, Técnica 2, 4 (1991).
7. Brogueira, P. e Dias de Deus, J. *Gazeta de Física*, Vol. 18, Fasc. 1, 19 (1995).
8. Curzon, A. E. and Leff, H. S. *Am. J. Phys.* 47, 385 (1979).
9. Curzon, A. E. *Am. J. Phys.* 37, 404 (1969).
10. Abreu, R. Técnica 1, 53 (1994).
11. Abreu, R. Técnica 2, 33 (1991).
12. Callen, H. (1960). *Thermodynamics*, John Wiley & Sons, New York, 321.
13. Abreu, R. Técnica 1, 43 (1990).
14. Abreu, R. *Carta ao Director Científico*, Técnica 2, 5 (1991).
15. Brotas, A. Técnica 1, 5 (1993).
16. Delgado Domingos, J. J. Técnica 1, 9 (1993).
17. Abreu, R. Técnica 1, 15 (1993).
18. Pina, H. L. Técnica 1, 21 (1993).
19. Abreu, R. Técnica 1, 35 (1993).
20. Pina, H. L. Técnica 1, 45 (1993).
21. Abreu, R. Técnica 1, 65 (1993).
22. Abreu, R. e Pinheiro, M. Técnica 1, 69 (1993).
23. Abbot, M. and Van Ness, H. C. (1976). *Theory and problems of Thermodynamics*, McGraw-Hill, New York, p.56.
24. Kubo, R. (1965). *Statistical Mechanics*, North.Holland, Amsterdam, p.11.
25. Abreu, R. e Pinheiro, M. *EPS TRENDS IN PHYSICS*, Abstracts, T20, 133, Firenze (Italy) (1993).
26. Abreu, R. *Tese de Doutoramento*, Apêndice XII.3, p.141, IST (1983).
27. Abreu, R. e Rebelo da Silva, M. *Termodinâmica uma visão inovadora*, p. 65-80, Secção de folhas, IST, (1991).
28. Gross, D. H. *Nuclear Physics A* 240, 472 (1975).

ⁱ <http://files.aeist.pt/RevistaTecnica/Decada90/1993/n1--1993.pdf>