SOBRE A RESOLUÇÃO DE ALGUMAS DIFICULDADES CONCEPTUAIS DA TERMODINÂMICA

Rodrigo de Abreu
Departamento de Física do IST

Resumo

O principal objectivo deste artigo é, através de modelos interpretativos simples, identificar algumas dificuldades conceptuais da Termodinâmica e apresentar uma solução.

A literatura onde se podem encontrar estes problemas é vasta - são referidos alguns dos artigos e livros onde se pode identificar a origem desta crise interpretativa e a solução preconizada:

1. Os vários conceitos de calor.

2. Os vários conceitos de força.

3. O Primeiro Princípio da Termodinâmica e os conceitos 1 e 2.

4. Os diversos conceitos de reversibilidade e o conceito de transformação quase-estática.

5. A introdução da entropia de forma simples, directa e de fácil interpretação física, permite clarificar algumas das dificuldades encontradas - propôs-se um princípio de energia-entropia que relaciona, com grande economia de conceitos, energia e entropia. Com esta formulação foi possivel compreender o significado e o domínio de validade das diferentes abordagens da Termodinâmica, determinar a sua não equivalência e numa síntese dos diversos pontos de vista em confronto, encontrar uma solução. Esta matéria tem importância pedagógica, dado o carácter fundamental.

INTRODUÇÃO

Quando num determinado domínio científico surge uma crise interpretativa [1, 2], a experiência mostra que a origem desta crise tem origem nos conceitos fundamentais a que se adere, conceitos que não são gerais, embora supostamente o sejam.

Os conceitos fundamentais da física são baseados em factos experimentais simples e estão integrados num formalismo que os relaciona quantitativamente. Por exemplo, a ideia de força está associada aos conceitos de massa e aceleração ou à variação da quantidade de movimento em ordem ao tempo. As diversas associações que se fazem entre diversas grandezas físicas podem levantar problemas de equivalência e de interpretação. A igualdade entre força e o produto da massa pela aceleração ou a igualdade entre força e variação da quantidade de movimento, como anteriormente referimos, levanta problemas de equivalência e de interpretação [3-6]. Um outro exemplo bem conhecido é o da dificuldade no estabelecimento do conceito de tempo [7-9]. As dificuldades conceptuais no estabelecimento do conceito de força naturalmente contaminam os conceitos derivados - a grandeza trabalho e a grandeza calor associadas no 1º Princípio da Termodinâmica [5, 6, 10, 11] reflectindo-se posteriormente no estabelecimento do conceito de entropia e no conceito de temperatura [12]. Estas dificuldades são reais e não podem ser pedagógicamente "ultrapassadas", com o recurso a uma formulação axiomática. Torna-se, deste modo, natural que o ensino da Termodinâmica num curso introdutório se faça com o recurso a ideias, que permitam compreender a interpretação física das relações que haviam emergido do trabalho fundamental de Carnot [13-16] - mostra-se como é possivel apresentar as ideias da Termodinâmica através de um Princípio que associa de forma simples e directa energia e entropia. Como consequência resolvem-se as referidas dificuldades conceptuais.

1. O Princípio de energia-entropia

1.1 O Conceito de energia

Uma das ideias fundamentais associadas ao conceito de energia e que hoje em dia, cada vez mais, se impõe pelo uso intenso das máquinas do mundo moderno, é o de constância no meio da mudança. Muda a "forma" mas permanece a energia total.

Este o paradigma que vigora.

Na luta pela sobrevivência as diversas espécies animais, durante períodos evolutivos de milhões de anos, desenvolveram a capacidade de conviver com a gravidade do planeta. Esta capacidade levou a que os *sistemas de controle* das diversas espécies tenham conseguido transformar a energia de posição (energia potencial, energia devido à altura) em energia de movimento (energia cinética) e recíprocamente. Toda esta capacidade foi adquirida de maneira natural - uma centopeia não precisa de aprender a andar! No entanto à medida que o homem, para seu benefício, se quiz substituir à natureza, à medida que o grau de sofisticação e rigor de construção dos artefactos em uso, e pelos conhecimentos e questões levantadas por esse mesmo uso, o homem revelou a capacidade de teorizar, a capacidade de prever e de se antecipar. Ao pretender subir uma massa, uma pedra, um dado volume de àgua, para uma dada altura, lançar um dardo suficientente longe e depressa, o homem tinha de ter força para o fazer. Era óbvio que o esforço era tanto maior quanto maior a massa ou quanto maior a altura, ou maior a velocidade de lançamento. E quando a "força" disponível não era suficiente, numa aplicação directa, era no entanto possível, mesmo assim, conseguir o objectivo de subir a massa no campo gravitacional, lançar mais rápido o dardo, bastando para tal dispôr de uma máquina que multiplicasse a força existente. Uma alavanca é bom exemplo de máquina simples e bem conhecida. Deste modo rápidamente se revelou que não havia conservação da força numa alavanca, havendo no entanto conservação do produto da força pela distância percorrida. Isto é se por meio de uma máquina se descer uma massa de 1 Kg da altura de 4m é possivel fazer subir 4 Kg de uma altura que no caso ideal é de 1 m, não sendo possivel, nestas condições, construir uma máquina que leve os 4 Kg a uma altura superior a 1 m. Se tal acontecesse existiria um perpetuum mobile [17]. E se existisse um existiria um número qualquer. E se uma alavanca não estiver equilibrada, se, por exemplo, em vez dos 4 Kg, do exemplo anterior, se colocar apenas 2 Kg, estes irão subir a uma altura superior a 1 m porque quando atingirem esta altura terão velocidade diferente de zero. Desta observação e do movimento ser uniformemente acelerado, com aceleração g, pelo campo gravitacional, fácilmente se conclui que a altura que uma massa atinge se for lançada com velocidade v é

$$h = (\tfrac{1}{2})v^2g^{-1} \qquad (1)$$

ou

$$E_{cin} = (\tfrac{1}{2})mv^2, \qquad (2)$$

e

$$E_{pot} = mgh. \quad (3)$$

De facto, dado que a aceleração ao longo de uma coordenada genérica x se define através da derivada segunda em ordem ao tempo desta coordenada, temos

$$\frac{d^2x}{dt^2} = -g, \quad (4)$$

para um movimento retardado pela aceleração da gravidade g. Deste modo obtemos, integrando uma e duas vezes, como é bem conhecido,

$$v = v_0 - gt \quad (5)$$

$$x = x_0 + v_0 t - (\tfrac{1}{2})gt^2. \quad (6)$$

De (5), temos que,

$$-t = (v - v_0)/g\,, \quad (7)$$

$$t^2 = [(v - v_0)/g]^2. \quad (8)$$

Substituindo (7) e (8) em (6) e fazendo v=0, v_0=v, x_0=0 e x=h vem,

$$h = \frac{v^2}{g} - \frac{1}{2}g\left(\frac{v^2}{g^2}\right) = \frac{v^2}{2g}. \qquad (9)$$

Obtivemos (1) e portanto (2) e (3).

Como é quatro vezes mais difícil subir 4 kg do que 1 Kg a uma mesma altura e como a aceleração da gravidade é a mesma para todas as massas, (no presente exemplo 1 Kg e 4 Kg) surgiu em Leibniz [18] a ideia de energia cinética (Vis Viva), de energia potencial e de conservação da energia total ("mecânica") na queda ou subida de um grave, isto é

$$E = E_{cin} + E_{pot} = const..$$

É claro que quando um corpo cai na atmosfera o atrito com o ar afecta, altera, as condições ideais da análise anterior. Ou, então, se este corpo colidir com o sólo, apenas no caso ideal de uma reflexão total, colisão perfeitamente elástica, é que a energia definida anteriormente se conservaria, dado que o corpo regressaria à altura e velocidades iniciais. Estas questões deram origem a uma controvérsia célebre entre Descartes e Leibniz [18].

Quando dois corpos colidem, em determinadas condições, é possivel observar o seu aquecimento. A observação deste aquecimento levou a que tenha surgido a ideia de associar a conservaçao de energia que surgia no movimento macroscópico, com a idéia de calor que estaria ligada ao movimento microscópico, calor que passaria a estar associado a uma lei de conservação da mecãnica, ligada ao movimento. E que se tenha procurado evidenciar que era possivel experimentalmente observar esta outra parcela de energia que generalizasse a ideia de conservação. Esta ideia alargada de conservação da vis viva de Leibniz foi admitida por vários fisicos, e originou a ideia moderna de energia. São de destacar, entre muitos outros, W. Thompson e James Prescott Joule [19-21], por terem experimentalmente tornado plausível, que de facto, a energia das moléculas deveria absorver a energia que faltava ao movimento macroscópico. Introduzamos uma grandeza a que se pode chamar energia interna, energia térmica ou simplesmente calor, e que representaremos pela letra U. E passemos a escrever a conservação da energia através da equação

$$\Delta U + \Delta E_{pot} + \Delta E_{cin} = 0 \qquad (10)$$

Com esta equação fácilmente podemos interpretar a queda de um grave, em que conjuntamente com a variação das energias cinética e potencial do corpo que cai, temos que considerar a variação de energia do ar (com mais generalidade do ambiente) que rodeia o corpo e, evidentemente, em princípio, a variação de energia interna do próprio corpo. O corpo aquece e o ambiente aquece embora dadas as dimensões do ambiente o aquecimento é momentâneo e local, "desaparecendo" e, se não existirem deformações apreciáveis, tudo permanece, aparentemente, como anteriormente, com excepção da queda do corpo. Fazer um corpo cair é evidentemente fácil. Fazer com que um corpo levite é tanto quanto sabemos difícil.

No sentido de esclarecermos estas ideias consideremos um corpo, um "êmbolo", como indicado nas fig. 1 e 2. O êmbolo se não estiver suspenso por uma força que o impeça de cair, deslocar-se-á até ao solo dado as moléculas de ar que se encontram por debaixo serem expelidas para os lados devido ao movimento do êmbolo (fig. 1).

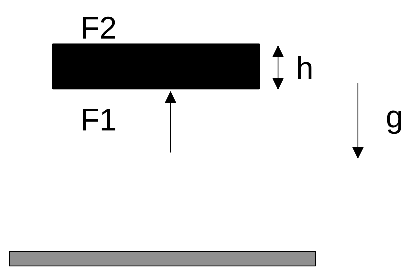

Fig.1 O êmbolo cai no solo porque as moléculas de ar são expelidas pelo movimento do êmbolo. Ou então, temos outra possibilidade, não se trata de um êmbolo mas sim de um balão.

Na situação indicada na fig.2 o êmbolo não cai no solo porque as paredes do cilindro confinam o ar debaixo do êmbolo.

Fig.2 O êmbolo não cai no solo porque as moléculas de ar são confinadas pelas paredes do cilindro.

1.2 O "êmbolo-balão" - o conceito de irreversibilidade

Para construir um balão é necessário que h, indicado na fig. 1 seja diferente de zero. Uma folha de papel cai, mesmo que o seu peso seja muito pequeno, dado h ser muito pequeno - a folha de papel tem uma massa tanto menor quanto menor for a sua espessura. Para que o balão "levite" h tem de ser tal que F_1 seja diferente de F_2. A força F_1 é diferente de F_2 porque o campo gravitacional "puxa" as moléculas de ar para baixo, isto é, há mais moléculas de ar por baixo do balão batendo na superfície inferior do que moléculas de ar batendo na superfície superior (curiosamente, um balão só sobe se tiver peso, isto é, se existir um campo gravitacional, porque o campo gravitacional que confere peso ao balão também actua nas moléculas do meio envolvente, o ar, puxando-as para baixo e deste modo dando origem à diferença entre F_1 e F_2 o que permite superar, eventualmente, o peso do balão. Se o peso do balão for igual à diferença entre as forças o balão fica em repouso. De outro modo desloca-se para cima ou para baixo à procura do "sítio certo", onde o peso é igual a esta diferença (este "sítio certo" pode ser analíticamente determinado através da maximização da entropia definida no espaço de fase que contem a informação do campo gravitacional [22]).

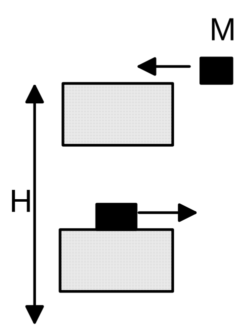

FIG.3

Deste modo a energia do ambiente pode ser convertida em energia potencial do balão se o balão subir, aumentando de energia potencial á custa do "arrefecimento" do ar envolvente (isto é à custa da energia das moléculas do ar envolvente que só não diminuem de temperatura de forma notória porque a diminuição de energia local, por unidade de volume, é imediatamente compensada pelas moléculas de ar vizinho, dado não haver paredes).

Também na situação da fig. 2 a energia do ar confinado pode ser convertida em energia potencial do êmbolo bastando para tal que a pressão do ar supere o peso do êmbolo (note-se que estamos a admitir na situação da fig. 2, sem perda de generalidade, que o exterior é vácuo).

No entanto, não há simetria neste processo de subida ou descida do êmbolo devido à assimetria do campo gravitacional.

Vejamos em mais pormenor esta assimetria, o que implica e qual é a importância prática desta análise.

Admitamos que temos um balão (fig. 3) a uma altura H, em equilíbrio (H é a altura da superfície superior do balão).

Podemos usar o balão para descer a massa M colocada em cima do balão conforme indicado na fig. 3. Se após ter descido para uma altura onde a diferença de forças, nas superficies inferior e superior, é igual ao peso do balão e da massa M, se se retirar a massa M de cima do balão, este regressa à altura H inicial, podendo deste modo voltar a transportar uma massa M entre as posições da primeira descida, podendo o processo ser repetido "indefinidamente", bastando para tal que o ambiente seja "infinito". Dado que o campo não pode ser invertido (ou dado que não existem massas negativas) o processo inverso não pode ter lugar.

Torna-se deste modo evidente que é possivel fazer subir uma massa M através de um balão, mas para que tal aconteça este não pode estar em equilíbrio, isto é a diferença entre o peso do balão e as forças devidas à atmosfera tem de ser no sentido de permitir que o balão suba após ter sido colocada a massa M sôbre o balão. Isto implica que, após ter subido, o balão não pode, por si só e após a massa M ter sido removida, regressar à altura inicial para repetir o processo. Pode desta forma concluir-se fácilmente que, partindo de uma situação inicial (o balão a uma dada altura), é apenas possivel descer massas M, num processo cíclico, isto é só é possivel um processo cíclico em que se "aqueça" o ar, ou seja no sentido em que há aumento de energia interna do ar, após o balão regressar á altura original. Ora esta restrição não está contida no princípio de conservação de energia que seria verificado mesmo que o balão subisse massas M, dado esta subida ser feita à custa da energia do ar. Podemos afirmar esta assimetria através da variação da energia interna que só pode ser positiva quando o balão regressar à posição inicial.

Na situação indicada na fig. 2 (o arquétipo da termodinâmica) a conclusão é a mesma: se o volume regressar ao valor inicial a energia interna do gás confinado aumenta (estamos a admitir conforme anteriormente salientado, sem perda de generalidade, que o exterior é vácuo).

Seria de grande importância ter processos com variação de energia interna negativa após o balão, o êmbolo (o motor), regressar às variàveis de deformação inicial (no caso considerado a altura, o volume). Se tal fosse possivel, o "problema da energia" estaria resolvido. Por exemplo, seria possivel movimentar um automóvel através da aspiração do ar "quente" (que contem energia), transformando esta energia em movimento, e subsequentemente ejectando ar "frio" (com menos energia). Quando o automóvel parasse a energia retirada do ambiente seria novamente reposta. Da mesma forma seria possivel acender uma lampada ou fazer sky à custa da energia térmica da água..

Fig. 4 Um barco com um motor a funcionar com a energia da água que entra à temperatura de

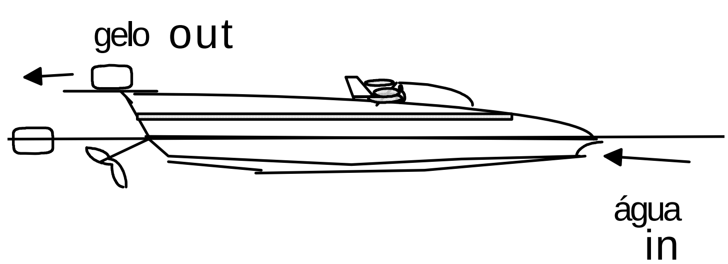

FIG. 4

10 C e é expelida à temperatura de -10 C (blocos de gelo indicados). Se o motor processasse 1 litro de água por segundo, a sua potência seria de 1000 x 20 cal s^{-1}, ou seja, 83.6 Kw.

O resultado final desta análise é que não é possivel ter um processo cujo único efeito seja converter a energia interna em movimento ou em subida de pesos (de facto, os motores de combustão existem mas a gasolina "desaparece"!...).

É possivel matematizar esta assimetria introduzindo a variável S designada por entropia e satisfazendo, portanto, a uma assimetria

$\Delta S \geq 0$, dado $\Delta U \geq 0$ e tendo feito U=U(V,S) em que V é uma variável de deformação (o volume no modelo da fig.2, a altura no caso do balão [22]).

A igualdade é verificada se a transformação for reversivel e, neste caso, $S_2 = S_1$. Na transformação irreversível como a préviamente referida, $S_2 \neq S_1$. Podemos arbitrar $S_2 > S_1$ (mas, evidentemente, poderiamos arbitrar $S_2 < S_1$). É fácil concluir que se a transformação for reversível dS=0 (ver 1.3).

A variação de entropia é directamente relacionada com a variação de energia [22-24].

A simplicidade e generalidade desta interpretação são, julgamos, evidentes.

1.3 O "êmbolo-navio" - o conceito de reversibilidade.

Consideremos um "êmbolo-navio".

FIG.5

Fig. 5 Como na prévia análise do êmbolo-balão podemos ter um êmbolo imerso numa quantidade "infinita" de água (a situação análoga à do balão na atmosfera) ou um êmbolo num aquário (êmbolo a confinar um gás num cilindro-fig. 6).

Poderiamos pensar que uma análise "mecânica" seria suficiente para obter o princípio de Arquimedes, dado que se colocarmos o "êmbolo" em contacto com a superfície da água e o soltassemos, o êmbolo iria procurar o "lugar certo", onde permaneceria a flutuar (a mesma análise é válida para um êmbolo-submarino...), e a variação de energia potencial da descida do êmbolo-navio seria igual à variação de energia da água que sobe.

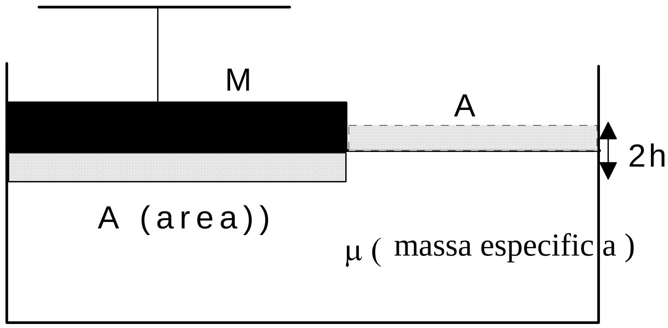

FIG. 6

È muito fácil calcular a variação de energia potencial da água quando o êmbolo descer uma altura h.

Para uma geometria como a indicada na fig.6 , verificamos com facilidade o seguinte

$$Mgh=\mu Ahgh+\phi. \qquad (11)$$

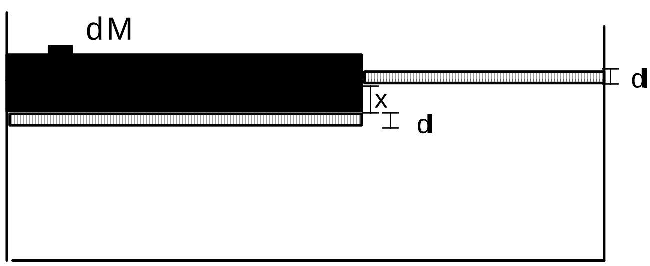

FIG.7

Do Princípio de Arquimedes M = μA2h (em que μ é a massa por unidade de volume da água, tiramos ϕ=m A h g.

Como o navio fica imerso 2h, de acordo com o princípio de Arquimedes apenas metade da variação da variação da energia potencial do navio se transforma em energia potencial da água. Falta metade da energia! Esta energia que falta evidentemente que se "dissipou" no ambiente que é "aquecido" (a energia potencial inicial é transformada em energia cinética do navio e em energia cinética das ondas que a introdução do navio na água provoca. Mas se considerarmos que a posição inicial do navio já é a correspondente ao equilibrio (fig. 7), correspondente à posição final da análise anterior (imerso 2h), se acrescentarmos um "grão de areia" de massa dM à massa do navio então a variação de energia potencial será

$$(M+dM)\ gdl=\mu Adlgx. \qquad (12)$$

De (12) obtemos o princípio de Arquimedes

$M/\mu A = x$ (13)

em que x é distância entre a superfície da água e o fundo do navio (anteriormente 2h) e dl é quanto o navio desce por se ter acrescentado a massa dM.

Isto é, partindo de uma posição de equilíbrio, a variação de energia potencial do navio mais o grão de areia é igual à variação de energia potencial da "fatia" de água de espessura dl que sobe a altura x (ou com mais rigor x+dl). Obtemos desta forma o princípio de Arquimedes. Nestas condições nenhuma energia é dissipada (não há ondulação...), a variação de entropia é zero. Esta mesma análise pode ser aplicada ao êmbolo-balão [25] . Torna-se evidente que acrescentando pequenas massas, gradualmente, a várias alturas, quando estas são removidas há um retorno ás posições anteriores a menos de uma das massas pequenas que fica na altura mínima, estando originalmente na altura máxima [23, 24, 26]. Tudo regressa ao início, se as massas (os "grãos de areia") tenderem para zero [26]. A transformação é reversível e a variação de entropia é zero dado U nestas condições só depender da posição, da variável de deformação. Exemplifiquemos através da situação da fig.2. Temos de U = U (V,S) [24] (a análise é mais aprofundada em 2.2)

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S dV + \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V dS \qquad (14)$$

O termo $(\partial U/\partial V)_S = -p$ porque quando se realiza uma transformação reversível (dS=0), a variação de energia do gás que é igual á variação de energia potencial do êmbolo é igual a $-pdV$ dado a pressão devida ao peso do êmbolo ser igual à pressão devida ao gás.

Podemos designar a quantidade $(\partial U/\partial S)_V$ T, temperatura [12]; o significado físico desta grandeza pode fácimente ser estabelecido [12, 27] (**ver 2.2**).

Se "aquecermos" o gás num recipiente de volume V constante, através de um dispositivo como o indicado na fig. 8, quando a quantidade de energia tender para zero temos de (14)

$$\Delta U = T \Delta S. \qquad (15)$$

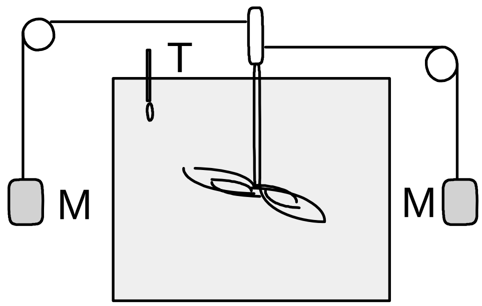

FIG. 8

Fig.8 - As massas M ao descerem intoduzem
energia no gás, através do movimento da hélice.

Esta transformação é evidentemente irreversivel.

Se o gás se expandir através de sucessivos aumentos de volume, sem variar de energia (expansão livre), temos a seguinte situação:

Fig. 9 As paredes são removidas perpendicularmente de forma

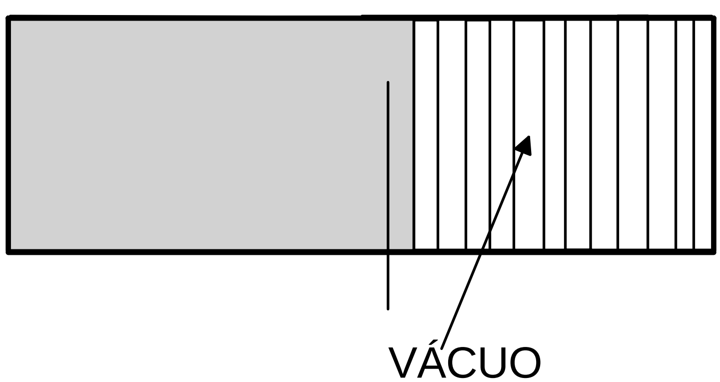

FIG.9

a que a não haja variação de energia do gás: o gás vai ocupando volumes vazios [27-29].

De (14) $$dU = 0 = -pdV + TdS. \quad (16)$$

Numa expansão ou numa compressão em que a energia varie e em que a força exterior não é igual á força interior continua a verificar-se

$$dU=-pdV+TdS. \qquad (17)$$

As quantidades p e T correspondem aos números associados aos valores U, V e S mas não têm o significado da pressão exercida pelo gás ou a temperatura dos gás no regime dinâmico. **São a pressão e a temperatura do gás, que se podem medir num ponto de equílibrio em que a energia seja a mesma que no regime dinâmico, U, o volume o mesmo, V, e consequentemente a mesma entropia, S.**

A pressão p exercida por um gás sobre um êmbolo que se move a uma velocidade diferente de zero, é maior numa compressão e menor numa expansão do que a pressão estática quando o gás tem a mesma energia U, o mesmo volume e consequentemente a mesma entropia.

2. O erro paradigmático

Estabelecido o conceito de entropia e o seu significado físico, podemos agora fácilmente compreender uma das mais espantosas confusões da história da ciência.

Considere-se a seguinte figura:

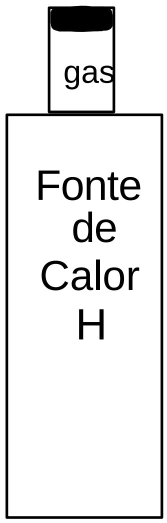

FIG.10

Fig.10 O gás confinado no cilindro contacta uma "fonte de calor" H. A "fonte de calor" é um sub-sistema de volume "muito grande" e constante. O sistema é composto pelos sub-sistemas gás e sub-sistema "fonte de calor".

Podemos generalizar a análise anterior da seguinte forma:

A entropia do sistema é $\cancel{S} = S + S_H$. Esta é uma maneira simples de definir $\cancel{S}$ dado estarmos também a assumir

$$\cancel{U} = U(S,V) + U_H(S_H), \qquad (18)$$

isto é, a energia e a variação da energia de interacção entre os sub-sistemas é desprezável.

Uma transformação reversível é tal que $d\cancel{S} = O$.

Desta forma,

$d\cancel{S} = dS + dS_H = 0 \Rightarrow dS = -dS_H$. (19)

Dado que $dU_H = T_H dS_H$ é possivel impôr $T_H = T$ [12] dado que ao longo de uma transformação reversivel

$$d\cancel{U} = -p_{ext}\, dV = -pdV = -pdV + TdS + T_H\, dS_H \quad (20)$$

Deste modo

$$T = T_H. \quad (21)$$

Numa transformação reversível temos de (19) , (20) e (21)

$$dS = -dU_H / T. \quad (22)$$

A variação de energia da fonte dU_H corresponde à energia trocada com o sub-sistema gás.

Numa transformação reversível podemos, portanto, escrever

$$dU = -pdV + dQ \quad (23)$$

em que $TdS = -dU_H$ e $dQ = -dU_H$.

No entanto, numa transformação irreversível

$$dU = -pdV + TdS, \quad (24)$$

$$dQ = -dU_H = -T_H dS_H \quad (25)$$

em que

$$d\cancel{S} = dS + dS_H > 0. \quad (26)$$

Deste modo, não é possivel substituir TdS por dQ. Esta a confusão anteriormente referida, porque se se escrever $dU = -pdV + dQ$, esta equação está errada dado dQ ser diferente de TdS [1, 2]. É no entanto possivel escrever

$$dU = -pdV + \cancel{d}\, Q \quad (27)$$

onde a entidade $\cancel{d}Q$ é, por definição, TdS (note-se que d está cortado ($\cancel{d}$)). Numa transformação reversível $\cancel{d}Q = dQ$, adquirindo $\cancel{d}Q$ o significado energético de energia trocada com a fonte de calor

O erro disseminado em várias formulações da termodinâmica está desta forma completamente identificado e ultrapassado [1, 2, 25, 30, 31].

Há várias outras aproximações a este problema (há várias meneiras de tirar uma linha de uma agulha...) onde o erro não é exactamente equivalente ao anteriormente referido. Estas outras aproximações também são fácilmente ultrapassadas (veja-se a título de exemplo, o erro de Callen e o de Curzon e Leff [1, 2, 18, 28, 30, 31-36].

Como foi possivel que um erro desta dimensão se tenha implantado, quando estão em jogo conceitos fundamentais da física?

Para responder, em parte, a esta questão foi necessário considerar o "êmbolo-foguetão", que apenas é referido em 2.1, podendo nas referências [5, 6] encontrar-se uma análise completa deste modelo.

2.1 Êmbolo-foguetão

Consideremos a fig.11: as partículas associadas aos feixes incidente e reflectido, f_i e f_r embatem no êmbolo (a uma dimensão, dado estarem em movimento perpendicularmente ao êmbolo).

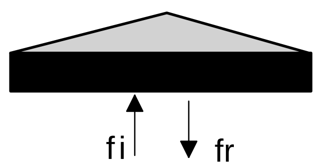

FIG. 11

Quando o êmbolo está em movimento a força resultante das colisões é diferente do valor da força quando o êmbolo está em repouso [37] e podem ser consideradas como a sobreposição de dois feixes de partículas: um emitido e outro absorvido. Desta forma a massa do foguetão permanece constante.

Podemos a partir da conservação da quantidade de movimento, verificar que a força resultante das colisões das partículas ou da sobreposição do feixe absorvido com o emitido (equivalente às colisões) é igual ao produto da massa pela aceleração [6].

Usando este modelo, torna-se fácil compreender que o que se julga ser apenas o princípio de conservação de energia, o primeiro princípio da termodinâmica, não o é, dado que a forma do primeiro princípio da termodinâmica $dE=dW+dQ$, introduz as grandezas dW e dQ de uma forma circular, dado que a grandeza dW, o trabalho elementar da força, depende da "força" que se está a considerar, e a quantidade dQ fecha o círculo, isto é quando acrescentada a dW dá a variação de energia dE [6].

Como se notou anteriormente [5, 6] a expressão dE = dW + dQ tem de ser usada cuidadosamente, na atribuição de significado energético a grandezas da forma dW e dQ. Por exemplo dU = -pdV + TdS = đW+ đQ numa transformação reversível [2, 36].

2.2 Aplicação: o gás ideal.

Procuremos mostrar através de um exemplo simples de como se pode desenvolver um formalismo geral associado à ideia de entropia.

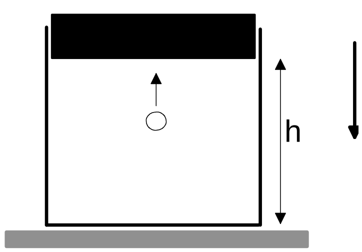

Fig. 12 - O êmbolo desloca-se na vertical acelerado pelo campo gravitacional g, e sujeito ás colisões do "gás" representado pela partícula que se move na vertical.

A partícula tem uma massa muito inferior à massa do êmbolo e move-se a uma velocidade muito superior à velocidade do êmbolo (se a partícula for um fotão a sua velocidade é da ordem de 300 000 Km s^{-1} [8] e se o êmbolo se deslocar a uma velocidade de 100 m s^{-1} está quase parado em relação ao fotão [38]).

Calculemos a pressão exercida pelo gás nestas condições. A energia cinética da partícula é

$$e_{cin} = \frac{1}{2}mv^2 \qquad (28)$$

A variação da quantidade de movimento da partícula numa colisão com o êmbolo em repouso é

$$\Delta p = 2mv \qquad (29)$$

O número de colisões com o êmbolo é μ que pode ser calculado através do tempo entre colisões da partícula com o êmbolo, T

$$\frac{2h}{v} = T,$$

$$\mu = \frac{1}{T} = \frac{v}{2h} \quad . \qquad (30)$$

Estando o êmbolo em repouso a força f exercida pela partícula no êmbolo é

$$\mu\Delta p = \frac{2mv^2}{2h} = 2\frac{\frac{1}{2}mv^2}{h} = 2\frac{ecin}{Ah}A = \frac{2e_{cin}}{V}A = f \qquad (31)$$

em que A é a área do êmbolo e V o volume.

A pressão p é, portanto

$$p = 2\frac{e_{cin}}{V} \qquad (32)$$

Se o gás for constituído por N partículas, e se estas se deslocarem isotrópicamente, a pressão escreve-se, de (32)

$$p = \frac{2}{3}\frac{N<e_{cin}>}{V} = \frac{2}{3}\frac{U}{V} \qquad (33)$$

em que $<e_{cin}>$ é a energia média das partículas do gás, sendo U, portanto a energia interna do gás. Esta análise pode ser generalizada para outras situações (para um gás de fotões $p = \frac{1}{3}\frac{U}{V}$) obtendo-se uma expressão da forma $p = \alpha u$ em que $u = \frac{U}{V}$ é a densidade de energia [27]. É possivel demonstrar-se a partir da equação diferencial que se obtêm quando se considera o movimento do êmbolo que este tende para uma posição de equilíbrio [37]. Como vimos desta tendência para o equilíbrio temos a assimetria formalizada em S

$$U = U(V,S)\ , \qquad (34)$$

$$dU = -pdV + TdS \qquad (35)$$

em que $dS \geq 0$.

Numa reversível, temos

$$dU = -pdV = -\alpha \frac{U}{V} dV \quad (36)$$

$$\frac{dU}{U} = -\alpha \frac{dV}{V}, \quad (37)$$

e portanto

$$UV^{\alpha} = const. \quad (38)$$

ou

$$U = \frac{const.}{V^{\alpha}}. \quad (39)$$

U comporta-se como uma função potencial, dependente apenas da posição [39]. Formalismo idêntico pode ser desenvolvido para a situação do êmbolo-balão analisada em 1.2 e pode mostrar-se, nesta situação, que na transformação reversível, a variação da energia interna é igual à variação da energia potencial gravitacional da "fatia" de ar que se desloca entre as duas alturas [22], a que corresponde ao volume ocupado e ao volume deixado livre pelo balão.

Aplicando uma transformação (de Legendre) a (35), podemos passar de dU para dH

$$dU = -pdV + TdS = -pdV - Vdp + VdP + TdS, \quad (40)$$

$$dU = -d(pV) + VdP + TdS,$$

$$d(U + pV) = VdP + TdS = dH. \quad (41)$$

Podemos, deste modo, introduzir uma função H=H(p,S)=U+pV em que de (41) se verificam as seguintes relações

$$V = \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S \quad (42)$$

$$T = (\frac{\partial H}{\partial S})_p . \qquad (43)$$

De forma similar, pode-se introduzir G e F tal que

$$F = U - TS,\ dF = -pdV - SdT. \qquad (44)$$

$$G = H - TS, dG = Vdp - SdT. \qquad (45)$$

Temos, evidentemente

$$-p = (\frac{\partial F}{\partial V})_T \text{ e } -S = (\frac{\partial F}{\partial T})_V , \qquad (46)$$

$$V = (\frac{\partial G}{\partial p})_T \quad \text{e} \quad -S = (\frac{\partial G}{\partial T})_p . \qquad (47)$$

Dado que de (51) e (52)

$$(\frac{\partial V}{\partial S})_p = (\frac{\partial^2 H}{\partial S \partial p}) \qquad (48)$$

$$(\frac{\partial T}{\partial p})_S = (\frac{\partial^2 H}{\partial p \partial S}) \qquad (49)$$

temos uma das 4 relações de Maxwell

$$(\frac{\partial V}{\partial S})_p = (\frac{\partial T}{\partial p})_S . \qquad (50)$$

Da mesma forma é possivel, fácilmente estabelecer as outras 3 relações, a partir das derivada segunda de U, de G e de F. Estas relações podem todas se estruturar no seguinte "quadrado"

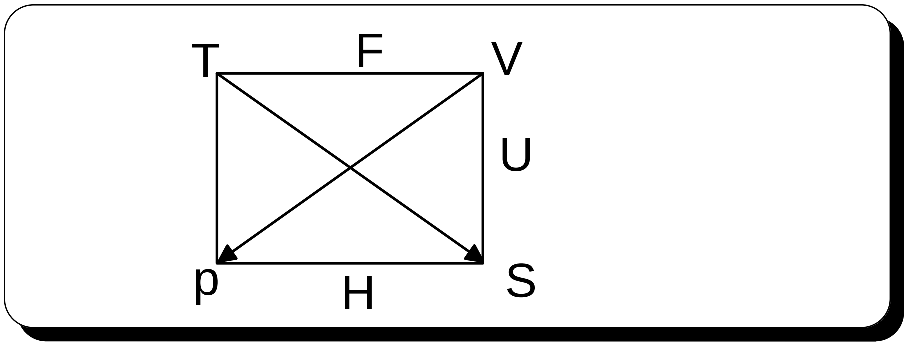

Fig. 13- O "quadrado" termodinâmico: sabendo que $p = -(\frac{\partial U}{\partial V})_S$, de (14), da segunda relação de (53) e por inspecção da fig. tira-se que $S = -(\frac{\partial F}{\partial T})_V$ tem uma relação geométrica semelhante. Também por inspecção da figura temos que $T = (\frac{\partial H}{\partial S})_p$ (note-se que a informação dos sinais + ou - está contida na existência ou não de "*ponta da seta*"). A relação de Maxwell $(\frac{\partial V}{\partial S})_p = (\frac{\partial T}{\partial p})_S$ mostra como se pode obter por inspecção da fig. qualquer das outras 3, por exemplo $(\frac{\partial p}{\partial S})_V = -(\frac{\partial T}{\partial V})_S$.

De $p = -(\frac{\partial U}{\partial V})_S = \alpha\frac{U}{V}$ podemos, sabendo que $T = (\frac{\partial U}{\partial s})_V$ escrever

$$(\frac{\partial p}{\partial S})_V = \alpha(\frac{\partial U}{\partial S})\frac{1}{V} = \alpha T\,\frac{1}{V}. \qquad (51)$$

Como podemos fácilmente verificar através da fig. 13

$(\frac{\partial p}{\partial S})_V = -(\frac{\partial T}{\partial V})_S$ e portanto podemos escrever de (52)

$$(\frac{\partial T}{\partial V})_S = -\alpha\frac{T}{V}, \qquad (53)$$

ou integrando

$$TV^{\alpha} = Const. \qquad (54)$$

se dS=0.

Comparando com (38) temos que

$$U = AT \qquad (55)$$

ao longo de uma isentrópica, em que A=const.

De $p = \alpha\frac{U}{V}$ e de (54) temos que

$$pV = \alpha AT = BT \qquad (55)$$

em que B=const. ao longo de uma isentrópica. Obtivemos a "equação dos gases perfeitos", teóricamente [27], a partir da "mecânica" [16, 25, 39] e com a generalidade de que B só é constante ao longo de uma isentrópica [27] (esta generalidade é fundamental quando se pretende considerar o radiamento que está sempre presente no gás, em particular numa estrela [27, 40,41]).

Sublinhe-se que numa compressão reversível, a temperatura do gás varia, o que poderia levar a pensar que se estava num domínio "não mecânico", dado o paradigma em vigor levar a pensar que assim é. De facto o parâmetro que não varia é a entropia e tudo se comporta como se fosse "mecânica". Esta separação entre "mecânica" e "termodinâmica" deve-se a preconceitos ligados ao "erro paradigmatico" e, julgamos, não dever subsistir [16, 25, 39] - o ensino da mecânica deve levar em conta esta reinterpreta- ção, o da termodinâmica não deve cometer o "erro paradigmático" [1, 2, 16, 25, 42].

Uma outra aplicação destas ideias que mostra que se adquiriu mais generalidade e capacidade interpretativa é a relativa à resolução da controvérsia associada ao movimento de uma parede adiabática [1, 2, 11, 29, 33-36, 43, 44]. Esta resolução passa pela compreensão de que não se devem aplicar sem sentido crítico equações cuja interpretação física não é geral (ver 2.3).

2.3 A Variação de Entropia e a Troca de Calor em Transformações Irreversíveis.

Uma das aproximações que resulta do primeiro princípio, é a que identifica a variação de entropia dS com $đQ/T$. Outra a que associa dS com um termo $d_eS = dQ/T$ e com um termo de produção de entropia $d_i S$.

Desta forma estabeleceu-se a seguinte interpretação.

Para um sub-sistema a entropia varia devido a duas razões: porque há troca de entropia com o exterior ou porque há produção de entropia no interior do sub-sistema. Ora esta interpretação não é geral como pode ser verificado fácilmente em casos particulares.

Consideremos dois corpos a volume constante (fig.14), temperaturas diferentes e massas suficientemente grandes tais que a temperatura de cada uma das massas não varie significativamente após se ter dado uma pequena troca de energia entre as duas massas [46].

Após uma pequena troca de energia dQ a variação de entropia de cada uma delas é

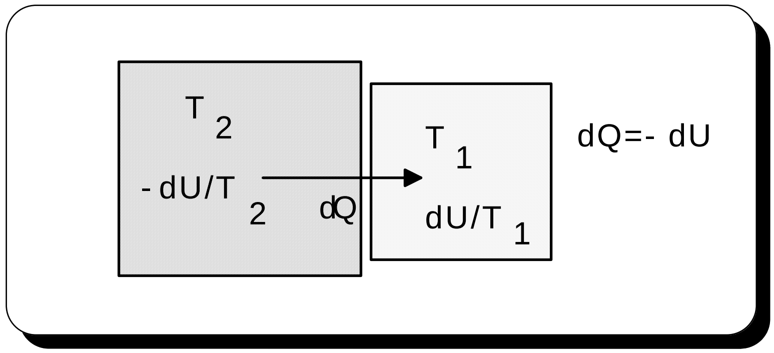

FIG. 14

$$dS_1=dQ/T_1 \qquad (28)$$

e

$$dS_2=dQ/T_2 \qquad (29)$$

Dado $T_2 > T_1$

$$dS_2 > dS_1. \qquad (23)$$

A variação de entropia de cada um destes corpos é como numa transformação reversível dada por dQ/T . É a variação de entropia global que aumenta, dado

$$dS=dS_1+dS_2 >0. \qquad (24)$$

A energia passa de um corpo para outro, neste caso particular em que o volume não varia, de uma forma comparável á passagem de um fluído. Dado que a entropia de cada corpo varia porque há uma variação da energia interna de cada corpo, não é possivel afirmar que a variação de entropia de cada um dos corpos é devida a uma troca de entropia e a uma produção de entropia. A entropia deve ser globalmente entendida como uma grandeza que quantifica a irreversibilidade e não deve ser pensada em termos do paradigma em vigor baseado na associação dQ/T que pode conduzir a equívocos [1, 2, 11, 32-35, 36, 39, 43, 44, 45]. Como consequência desta confusão temos a aparente incompatibilidade entre mecânica e termodinâmica [3, 6, 16,25, 39, 39, 45]. Outra consequência é a possibilidade de compreender porque existem diferentes transformações relativistas das grandezas da termodinâmica [47].

È desta forma possivel compreender que a interpretação microscópica do Segundo Princípio da Termodinâmica, iniciada por Boltzman, e que tem sido objecto de severas critícas por parte de quem defende o "paradigma da Termodinâmica" está em perfeito acordo com os resultados e interpretações da Termodinâmica Macroscópica [1-48].

Como chamou a atenção Lowe [48] em "Entropy -Conceptual Disorder", há interpretações baseadas numa "formulação estatística" que não têm generalidade e que devem por isso mesmo serem criticadas. Mas o criticismo baseado na "visão paradigmática" perde legitimidade por se basear em entidades que não têm significado físico, por falta de generalidade, e que são usados na crítica como se tivessem generalidade [1, 2, 6, 10, 15, 43, 44, 47].

CONCLUSÃO

A grandeza fundamental da Termodinâmica, a energia interna, parcela de energia ligada à energia microscópica dos constituintes da matéria é associada de forma simples e directa à entropia, através de um princípio de energia-entropia. Evitou-se deste modo a via histórica que conduziu a falsas interpretações e às dificuldades (em particular as pedagógicas) que hoje em dia são bem conhecidas. Nas referências bibliográficas são indicados alguns dos trabalhos onde se pode encontrar de forma desenvolvida as ideias que foram, no ponto 1, elaboradas de forma simples e através de modelos físicos que permitem apreender o significado físico sem o recurso a um formalismo excessivo, que, numa primeira abordadem, pode funcionar como "cortina de fumo" em relação aos aspectos essenciais que se pretendem introduzir e esclarecer: mostrou-se, em 2., através da análise do que se chamou erro paradigmático que assim é. Embora esta segunda parte do artigo não seja essencial para a introdução das grandezas fundamentais da Termodinâmica, apresentadas em 1., mostra quais as grandezas que não devem ser introduzidas, por falta de generalidade e, como consequência desta não generalidade, por conduzirem a erros - as referências [1, 2, 10, 11, 13, 15, 16, 30, 31, 34, 35, 36, 43, 44] são, julgamos, suficientes para um esclarecimento completo desta matéria.

REFERÊNCIAS

1. Brogueira, P. e Dias de Deus, J. Gazeta de Física, vol. 18, Fasc. 1, 19 (1995).

2. Abreu, R. Sobre o equilíbrio de uma parede adiabática móvel, submetido para publicação à Gazeta de Física.

3. Eisenbud, L. Am. J. Phys. 53, 144 (1957).

4. Feynman, R. Leigton, R. Sands, M., The Feynman Lectures on Physics, (Addison-Wesley, Reading, 1976) Vol. I, 12-1.

5. Copeland, J. Am. J. Phys. 50, 7 (1982).

6. Abreu, R. Técnica 3, 47 (1994).

7. The Nature of Time, Edited by Raymond Flood & Michael Lockwood (B. Blackwell/ UK, 1988).

8. Abreu, R. Estabelecimento da Transformação de Lorentz recorrendo a um conceito de velocidade limite, submetido para publicação à Gazeta de Física.

9. Coveney, P. e Highfield, R. A Seta Do Tempo (Publicações Europa-América, 1990).

10. Barrow, G. J. Chem. Ed., 65, 2, 122 (1988).

11. Curzon, A. e Leff, H. Am. J. Phys. 47, 4, 385 (1979).

12. Abreu, R. Tecnica 4, 116 (1985).

13. Callendar, H. Proc. Phys. Soc. 23, 153 (1911).

14. Feynman, R. Leigton, R. Sands, M., The Feynman Lectures on Physics, (Addison-Wesley, Reading, 1976) Vol. I, 44-2.

15. Lebowitz, J. Physica A (1993).

16. Abreu, R. Técnica 3, 39 (1991).

17. Da Vinci, L. A Impossibilidade do Motor Perpétuo, Energy: Historical Development of the Concept (Edited by R. Bruce Lindsay, Dowden, Hutchison & Ross, Inc. 1975), p. 69.

18. Leibniz, G. A Brief Demonstration of the Memorable Error of Descartes and Others Concerning the Natural Law According to Wich They Claim That the Same Quantity of Motion Is Always Conserved by God, a Law That They Use Incorrectly in Mechanical Problems (Energy: Historical Development of the Concept, Edited by R. Bruce Lindsay, Dowden, Hutchison & Ross, Inc, 1975), p. 108.

19. Einstein, A. e Infeld, L. A Evolução das Ideias em Física, Edição «Livros do Brasil» Lisboa.

20. Brush, S. The Kind of Motion We Call Heat, North-Holland Pub. Comp., 1976.

21. Joule, J. On the Existence of an Equivalent Relation Between Heat and the Ordinary Forms of Mechanical Power (Energy: Historical Development of the Concept, Edited by R. Bruce Lindsay, Dowden, Hutchison & Ross, Inc, 1975), p. 308.

22. Abreu, R. Técnica 1, 50 (1987).

23. Abreu, R. Técnica 1, 100 (1985).

24. Abreu Faro, M. e Abreu, R. Sobre Um Princípio de Energia-Entropia, Acad. das Ciências de Lisboa, XXXI (1990).

25. Abreu, R. Técnica 2, 33 (1991).

26. Feynman, R. Leigton, R. Sands, M., The Feynman Lectures on Physics, (Addison-Wesley, Reading, 1976) Vol. I, 4-3.

27. Abreu, R. Técnica 3, 15 (1994).

28. Allis and Herlin, Thermodynamics and Statistical Mechanics(McGraw--Hill Book Company, Inc. 1952), p. 85.

29. Callen, H. Thermodynamics and an Introduction to Thermostatics, (John Wiley & Sons, New York, Second Edition, Fourth Printing, 1987), p. 99.

30. Dias de Deus, J. Técnica 2, 4 (1991).

31. Abreu, R. Técnica 2, 5 (1991).

32. Abreu, R. Técnica 1, 43 (1990).

33. Abreu, R. e Pinheiro, M. EPS 9 TRENDS IN PHYSICS, Abstracts p. 133, Firenze (1993).

34. Crawford, F. Am. J. Phys. 61, 317 (1993).

35. Leff, H. Am. J. Phys. 62, 120 (1994).

36. Abreu, R. Técnica 1, 53 (1994).

37. Abreu Faro, M. e Abreu, R. A One-Dimensional Model of Irreversibility, EPS 10 TRENDS IN PHYSICS, Abstracts p. 314, Sevilla (1996).

38. Silveira, A Técnica 91, p.501 (1938).

39. Abreu, R. e Pinheiro, M. Técnica 1, 69 (1993).

40. Eddington, A. The Internal Constitution of the Stars (Cambridge University Press, Cambridge, 1988).

41. Chandrasekhar, S. An Introduction to the Study of Stellar Structure (Dover Publications, Inc. New York, 1958).

42. Sales Luís, A. Lições de Termodinâmica Macroscópica, V-16, p. V-28, IST (1971).

43. Delgado Domingos, J. Técnica 1, 9 (1993).

44 . Pina, H. Técnica 1, 45 (1993).

45 . Leff, H. and Mallinckrodt, J. Am. J. Phys. 61, 121 (1993).

46.. Feynman, R. Leigton, R. Sands, M., The Feynman Lectures on Physics, (Addison-Wesley, Reading, 1976) Vol. I, 44-12.

47 . Abreu, R. Tese de Doutoramento, IST (1983).

48 . Lowe, J. J. Chem. Ed. 5, 403 (1988).