



## AS LEIS DA TERMODINÂMICA

Uma Breve Introdução



Digitalizado, Corrigido e Adaptado por  
Gullane Grey  
<http://www.gullangrey.pt>

1ª Edição, 2010

### Síntese

Entre as muitas leis da ciência, existem quatro leis que regem e restringem tudo o que acontece no Universo. Desde a expansão repentina de uma nuvem de gás até ao desabrochar de uma folha, ajudam-nos a compreender o curso da própria vida. Nesta Breve Introdução, Peter Atkins explica o que são as quatro leis e como funcionam.

# Índice

PREFÁCIO .....	1
CAPÍTULO 1 .....	3
A Lei Zero .....	3
O Conceito de Temperatura .....	3
Introdução ao Equilíbrio .....	4
O Mundo Molecular .....	10
Uma Palavra de Síntese .....	16
CAPÍTULO 2 .....	17
A Primeira Lei.....	17
A Conservação da Energia .....	17
Independência do Percurso.....	19
Calor como Energia em Trânsito .....	23
Calor e Trabalho: Uma Visão Molecular.....	24
Introdução à Reversibilidade.....	27
Introdução à Entalpia .....	29
Capacidade Térmica .....	32
Energia e a Uniformidade do Tempo.....	35
CAPÍTULO 3 .....	37
A Segunda Lei .....	37
O Aumento da Entropia.....	37
Máquinas Térmicas.....	38
A Definição de Temperatura Absoluta .....	44
Introduzindo a Entropia.....	47
Imagens de Desordem.....	52
Sólidos Degenerados .....	55
Frigoríficos e Bombas de Calor .....	57
Abstraindo as Máquinas a Vapor.....	61
CAPÍTULO 4 .....	63
Energia Livre .....	63
A Disponibilidade de Trabalho.....	63
Introduzindo a Energia de Helmholtz.....	65
Introduzindo a Energia de Gibbs .....	70
A Termodinâmica da Congelação .....	72
Viver à Custa da Energia de Gibbs .....	74
Equilíbrio Químico .....	76

CAPÍTULO 5.....	80
A Terceira Lei .....	80
A Inatingibilidade do Zero .....	80
Frio Extremo .....	81
Atingir o Zero .....	83
Algumas Consequências Técnicas .....	87
Temperaturas Abaixo de Zero .....	88
Termodinâmica Abaixo de Zero.....	92
Conclusão .....	94
Leituras Adicionais.....	96
Índice de Símbolo e Unidades .....	97
Leituras Recomendadas .....	98

# PREFÁCIO

---

Entre as centenas de leis que descrevem o universo, esconde-se um punhado poderoso. São as leis da termodinâmica, que resumem as propriedades da energia e a sua transformação de uma forma noutra. Hesitei em incluir a palavra termodinâmica no título original desta pequena introdução a este aspeto da natureza, de importância e fascínio ilimitados, esperando que, pelo menos, chegasse até aqui, pois a palavra não sugere uma leitura leve. E, de facto, não posso fingir que será uma leitura leve. Porém, quando, a seu tempo, chegar ao fim deste volume delgado, com a mente mais vigorosa e exercitada, terá uma compreensão profunda do papel da energia no mundo. Em suma, saberá o que move o universo.

Não pense que a termodinâmica se ocupa apenas de máquinas a vapor: ocupa-se de quase tudo. Os conceitos surgiram, é verdade, durante o século XIX, quando o vapor era o tema do momento, mas, à medida que as leis da termodinâmica foram sendo formuladas e as suas ramificações exploradas, tornou-se claro que a disciplina podia abranger uma variedade imensa de fenómenos, desde a eficiência de motores térmicos, bombas de calor e frigoríficos, passando pela química, e chegando até aos processos da vida. Iremos atravessar esse espectro nas páginas que se seguem.

O punhado poderoso é composto por quatro leis, cuja numeração começa, de forma inconveniente, no zero e termina no três. As duas primeiras leis (a lei zero e a primeira lei) introduzem duas propriedades familiares, mas ainda assim enigmáticas: a temperatura e a energia. A terceira das quatro (a segunda lei) apresenta aquilo que muitos consideram ser uma propriedade ainda mais esquiva, a entropia, mas que espero demonstrar ser mais fácil de compreender do que as propriedades aparentemente mais familiares da temperatura e da energia. A segunda lei é uma das maiores leis de sempre da ciência, pois ilumina por que é que algo — desde o arrefecimento de uma matéria quente até à formulação de um pensamento — acontece. A quarta lei (a terceira lei) tem um papel mais técnico, mas completa a estrutura da disciplina e simultaneamente permite e dificulta as suas aplicações. Embora a terceira lei estabeleça um limite que nos impede de alcançar o zero absoluto de temperatura, de nos tornarmos absolutamente frios, veremos que existe um mundo espelhado, bizarro e ao nosso alcance, que se encontra abaixo de zero.

A termodinâmica nasceu de observações sobre matéria macroscópica — por vezes tão volumosa quanto máquinas a vapor — e consolidou-se antes de muitos cientistas estarem convencidos de que os átomos eram mais

do que meros instrumentos de contabilidade. O tema enriquece-se incomensuravelmente quando a formulação baseada na observação é interpretada em termos de átomos e moléculas. Nesta apresentação consideramos primeiro os aspectos observacionais de cada lei, depois mergulhamos abaixo da superfície da matéria macroscópica e descobrimos a luz que nasce da interpretação das leis através dos conceitos que habitam o submundo dos átomos.

Para concluir, e antes de arregaçar as mangas da mente e avançar para o trabalho de compreender o funcionamento do universo, devo agradecer a Sir John Rowlinson, que comentou detalhadamente duas versões do manuscrito: o seu aconselhamento erudito foi de enorme utilidade. Se persistirem erros, não tardarão a ser atribuídos aos pontos em que dele discordei.

Peter Atkins  
Oxford, 2010

# CAPÍTULO 1

---

## A Lei Zero

### O Conceito de Temperatura

---

A lei zero é uma reflexão tardia. Embora há muito se soubesse que tal lei era essencial para a estrutura lógica da termodinâmica, só no início do século XX lhe foi atribuído um nome e um número. Nessa altura, a primeira e a segunda leis estavam já tão firmemente estabelecidas que não havia qualquer esperança de regressar atrás e as renumerar. Como se tornará claro, cada lei fornece um fundamento experimental para a introdução de uma propriedade termodinâmica. A lei zero estabelece o significado daquela que é talvez a mais familiar, mas que é, na verdade, a mais enigmática dessas propriedades: a temperatura.

A termodinâmica, como grande parte do resto da ciência, apropria-se de termos com um significado quotidiano e afina-os — alguns diriam que os sequestra — de modo a que passem a ter um significado exato e inequívoco. Veremos isso acontecer ao longo desta introdução à termodinâmica. Começa logo que lhe atravessamos a porta. A parte do universo que está no centro da atenção da termodinâmica chama-se sistema. Um sistema pode ser um bloco de ferro, um copo de água, um motor, um corpo humano. Pode até ser uma parte circunscrita de qualquer uma dessas entidades. O resto do universo chama-se vizinhança. A vizinhança é o local onde nos colocamos para fazer observações sobre o sistema e inferir as suas propriedades. Muitas vezes, a vizinhança real consiste num banho de água mantido a temperatura constante, mas isso é apenas uma aproximação mais controlável à verdadeira vizinhança: o resto do mundo. O sistema e a sua vizinhança, em conjunto, constituem o universo. Enquanto para nós o universo é tudo, para um termodinamicista menos pródigo ele pode consistir apenas num copo de água (o sistema) imerso num banho de água (a vizinhança).

Um sistema é definido pela sua fronteira. Se a matéria pode ser adicionada ao sistema ou removida dele, diz-se que é *aberto*. Um balde, ou de forma mais refinada, um balão aberto, é um exemplo, pois podemos simplesmente introduzir material no seu interior. Um sistema com uma fronteira impermeável à matéria chama-se *fechado*. Uma garrafa selada é um sistema fechado. Um sistema com uma fronteira impermeável a tudo, no sentido de que o sistema permanece inalterado independentemente de tudo o que aconteça na vizinhança, chama-se *isolado*. Um termo de vácuo com café quente bem vedado é uma boa aproximação de um sistema isolado.

As propriedades de um sistema dependem das condições vigentes. Por exemplo, a pressão de um gás depende do volume que ocupa, e podemos observar o efeito de alterar esse volume se o sistema tiver paredes flexíveis. “Paredes flexíveis” deve ser entendido como significando que a fronteira do sistema é rígida em toda a parte, exceto numa zona — um êmbolo — que pode mover-se para dentro e para fora. Pense numa bomba de bicicleta com o orifício selado pelo dedo.

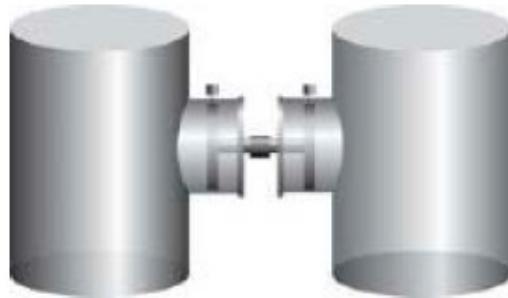
As propriedades dividem-se em duas classes. Uma propriedade extensiva depende da quantidade de matéria no sistema — da sua extensão. A massa de um sistema é uma propriedade extensiva; o mesmo acontece com o volume. Assim, 2 kg de ferro ocupam o dobro do volume de 1 kg de ferro. Uma propriedade intensiva é independente da quantidade de matéria presente. A temperatura (seja lá o que isso for) e a densidade são exemplos. A temperatura da água retirada de um reservatório quente bem agitado é a mesma, independentemente do tamanho da amostra. A densidade do ferro é  $8,9 \text{ g cm}^{-3}$ , quer tenhamos um bloco de 1 kg quer um de 2 kg. Encontraremos muitos exemplos de ambos os tipos de propriedade à medida que desdobrarmos a termodinâmica, e é útil manter esta distinção em mente.

## Introdução ao Equilíbrio

Chega de definições um pouco empoeiradas. Vamos agora usar um êmbolo — uma zona móvel na fronteira de um sistema —

para introduzir um conceito importante que servirá de base à introdução do enigma da temperatura e da própria lei zero.

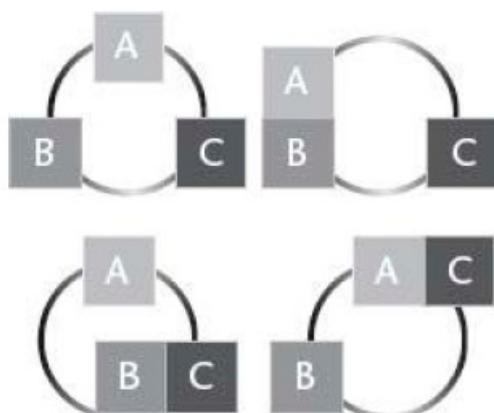
Suponha-se que temos dois sistemas fechados, cada um com um êmbolo num dos lados e inicialmente imobilizado, de modo a formar um recipiente rígido (Figura 1). Os dois êmbolos estão ligados por uma haste rígida, de tal forma que, quando um se desloca para fora, o outro se desloca para dentro. Libertamos então os pinos que mantêm os êmbolos fixos. Se o êmbolo da esquerda empurrar o êmbolo da direita para o interior desse sistema, podemos inferir que a pressão à esquerda era superior à da direita, mesmo sem termos feito uma medição direta das duas pressões. Se for o êmbolo da direita a vencer a disputa, inferiremos então que a pressão à direita era maior do que a da esquerda. Se nada acontecer quando libertamos os pinos, inferiremos que as pressões dos dois sistemas eram iguais, quaisquer que elas fossem. A designação técnica para a condição que resulta da igualdade das pressões é *equilíbrio mecânico*. Os termodinamicistas ficam muito entusiasmados — ou, pelo menos, muito interessados — quando nada acontece, e esta condição de equilíbrio irá ganhar importância à medida que avançarmos pelas leis.



1 - Se os gases nestes dois recipientes estiverem a pressões diferentes, quando os pinos que seguram os êmbolos são libertados, os êmbolos deslocam-se num sentido ou no outro até que as duas pressões se tornem iguais. Os dois sistemas ficam então em **equilíbrio mecânico**. Se as pressões forem iguais desde o início, não há qualquer movimento dos êmbolos quando os pinos são retirados, pois os dois sistemas já se encontram em equilíbrio mecânico.

Precisamos de mais um aspecto do equilíbrio mecânico: à primeira vista parecerá trivial, mas estabelece a analogia que nos permitirá introduzir o conceito de temperatura. Suponha-se que dois sistemas, a que chamaremos A e B, estão em equilíbrio mecânico quando são colocados em contato e os pinos são libertados. Isto é, têm a mesma pressão. Suponha-se agora que quebramos a ligação entre eles e estabelecemos uma ligação entre o sistema A e um terceiro sistema, C, equipado com um êmbolo. Suponha-se que não se observa qualquer alteração: inferimos então que os sistemas A e C estão em equilíbrio mecânico e podemos dizer que têm a mesma pressão. Suponha-se agora que quebramos essa ligação e colocamos o sistema C em contato mecânico com o sistema B. Mesmo sem realizar a experiência, sabemos o que acontecerá: nada. Como os sistemas A e B têm a mesma pressão, e A e C têm a mesma pressão, podemos estar confiantes de que os sistemas C e B têm a mesma pressão, e que a pressão é um indicador universal de equilíbrio mecânico.

Passamos agora da mecânica para a termodinâmica e para o domínio da lei zero. Suponha-se que o sistema A tem paredes rígidas feitas de metal e que o sistema B também as tem. Quando colocamos os dois sistemas em contato, eles podem sofrer algum tipo de alteração física. Por exemplo, as suas pressões podem mudar, ou poderemos observar uma alteração de cor através de um orifício de observação. Na linguagem do dia a dia diríamos que “o calor fluiu de um sistema para o outro” e que as suas propriedades se alteraram em conformidade. Não imagine, porém, que já sabemos o que é o calor: esse mistério pertence à primeira lei, e ainda nem sequer chegámos verdadeiramente à lei zero.



2 - Uma representação da lei zero envolvendo (em cima à esquerda) três sistemas que podem ser colocados em contato térmico. Se se verificar que A está em equilíbrio térmico com B (em cima à direita), e que B está em equilíbrio térmico com C (em baixo à esquerda), então podemos estar confiantes de que C estará em equilíbrio térmico com A quando forem colocados em contato (em baixo à direita).

Pode acontecer que nenhuma alteração ocorra quando os dois sistemas são colocados em contato, mesmo sendo feitos de metal. Nesse caso dizemos que os dois sistemas estão em *equilíbrio térmico*. Considere agora três sistemas (Figura 2), tal como fizemos ao falar de equilíbrio mecânico. Verifica-se que, se A for colocado em contato com B e se constatar que estão em equilíbrio térmico, e se B for colocado em contato com C e também se verificar equilíbrio térmico, então, quando C é colocado em contato com A, constata-se sempre que os dois estão em equilíbrio térmico. Esta observação, algo trivial, constitui o conteúdo essencial da lei zero da termodinâmica:

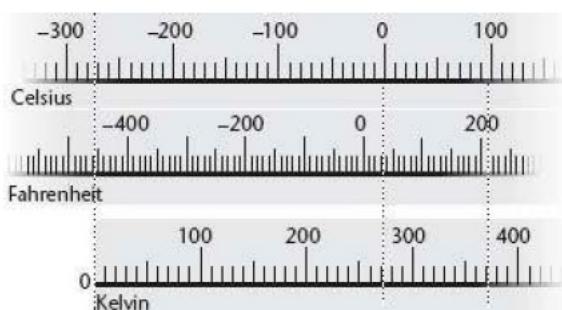
**Se A está em equilíbrio térmico com B, e B está em equilíbrio térmico com C, então C estará em equilíbrio térmico com A.**

A lei zero implica que, tal como a pressão é uma propriedade física que nos permite antecipar quando sistemas estarão em equilíbrio mecânico ao serem colocados em conjunto, independentemente da sua composição e dimensão, existe também uma propriedade que nos permite antecipar quando dois sistemas estarão em equilíbrio térmico, independentemente da sua composição e dimensão: chamamos a essa propriedade universal a *temperatura*. Podemos agora resumir a afirmação sobre o equilíbrio térmico mútuo dos três sistemas dizendo simplesmente que todos têm a mesma temperatura. Ainda não estamos a afirmar que sabemos o que é a temperatura; estamos apenas a reconhecer que a lei zero implica a existência de um critério de equilíbrio térmico: se as temperaturas de dois sistemas forem iguais, então estarão em equilíbrio térmico quando forem colocados em contato através

de paredes condutoras, e um observador dos dois sistemas terá a emoção — cara aos termodinamicistas — de notar que nada muda.

Podemos agora introduzir mais duas entradas no vocabulário da termodinâmica. Paredes rígidas que permitem alterações de estado quando sistemas fechados são colocados em contato — isto é, na linguagem do Capítulo 2, permitem a condução de calor — chamam-se *diatérmicas* (do grego, “através” e “quente”). Tipicamente, as paredes diatérmicas são feitas de metal, mas qualquer material condutor serve. As panelas são recipientes diatérmicos. Se não ocorrer qualquer alteração, então ou as temperaturas são iguais ou — se soubermos que são diferentes — as paredes são classificadas como *adiabáticas* (“intransponíveis”). Podemos antecipar que as paredes são adiabáticas se estiverem termicamente isoladas, como num termo de vácuo, ou se o sistema estiver embebido em poliestireno expandido.

A lei zero é a base da existência de um termômetro, um dispositivo para medir a temperatura. Um termômetro é apenas um caso especial do sistema B de que falámos anteriormente. É um sistema com uma propriedade que pode alterar-se quando é colocado em contato com outro sistema através de paredes diatérmicas. Um termômetro típico explora a dilatação térmica do mercúrio ou a alteração das propriedades elétricas de um material. Assim, se tivermos um sistema B (“o termômetro”) e o colocarmos em contato térmico com A e verificarmos que o termômetro não se altera, e depois colocarmos o termômetro em contato com C e verificarmos que continua a não se alterar, então podemos afirmar que A e C estão à mesma temperatura.



3 - Três escalas comuns de temperatura mostrando as relações entre si. A linha vertical pontilhada à esquerda

indica a temperatura mais baixa alcançável; as duas linhas pontilhadas à direita indicam os pontos normais de congelação e ebulação da água.

Existem várias escalas de temperatura, e a forma como são estabelecidas pertence fundamentalmente ao domínio da segunda lei (ver Capítulo 3). No entanto, seria demasiado pesado evitar qualquer referência a essas escalas até lá, embora formalmente isso fosse possível, e toda a gente conhece as escalas Celsius (centígrada) e Fahrenheit. O astrónomo sueco Anders Celsius (1701–1744), de quem a primeira recebe o nome, concebeu uma escala em que a água congelava a  $100^{\circ}$  e fervia a  $0^{\circ}$ , o inverso da versão atual da sua escala ( $0^{\circ}\text{C}$  e  $100^{\circ}\text{C}$ , respetivamente). O fabricante de instrumentos alemão Daniel Fahrenheit (1686–1736) foi o primeiro a usar mercúrio num termómetro: fixou  $0^{\circ}$  à temperatura mais baixa que conseguiu atingir com uma mistura de sal, gelo e água, e escolheu  $100^{\circ}$  como a temperatura do seu próprio corpo, um padrão facilmente transportável, mas pouco fiável. Nesta escala, a água congela a  $32^{\circ}\text{F}$  e ferve a  $212^{\circ}\text{F}$  (Figura 3).

A vantagem temporária da escala de Fahrenheit foi que, com a tecnologia primitiva da época, raramente eram necessários valores negativos. Como veremos, porém, existe um zero absoluto de temperatura, um zero que não pode ser ultrapassado e no qual temperaturas negativas não têm significado, exceto num certo sentido formal — não um zero dependente da tecnologia disponível (ver Capítulo 5). É, portanto, natural medir temperaturas fixando o zero nesse valor mínimo alcançável e referir tais temperaturas absolutas como *temperatura termodinâmica*. As temperaturas termodinâmicas são representadas por  $T$ , e sempre que esse símbolo é usado neste livro significa a temperatura absoluta, com  $T = 0$  a corresponder à temperatura mais baixa possível. A escala mais comum de temperaturas termodinâmicas é a escala Kelvin, que utiliza graus ("kelvins", K) do mesmo tamanho que os da escala Celsius. Nesta escala, a água congela a  $273\text{ K}$  (isto é, a  $273$  graus do tamanho Celsius acima do zero absoluto; o símbolo de grau não é usado na escala Kelvin) e ferve a  $373\text{ K}$ . Por outras palavras, o zero absoluto de temperatura situa-se a  $-273^{\circ}\text{C}$ . Muito

ocasionalmente encontrará a escala Rankine, na qual as temperaturas absolutas são expressas usando graus do mesmo tamanho que os da escala Fahrenheit.

## O Mundo Molecular

Em cada um dos três primeiros capítulos, introduzirei uma propriedade do ponto de vista de um observador externo. Depois, enriquecerei a nossa compreensão mostrando como essa propriedade é esclarecida ao pensarmos no que se passa no interior do sistema. Falar do “interior” de um sistema — da sua estrutura em termos de átomos e moléculas — é estranho à termodinâmica clássica, mas acrescenta uma percepção profunda, e a ciência vive de percepção.

A *termodinâmica clássica* é a parte da termodinâmica que emergiu durante o século XIX, antes de existir consenso geral sobre a realidade dos átomos, e ocupa-se das relações entre propriedades macroscópicas. É possível fazer termodinâmica clássica mesmo sem acreditar em átomos. No final do século XIX, quando a maioria dos cientistas aceitou que os átomos eram reais e não apenas um artifício contabilístico, surgiu uma versão da termodinâmica chamada *termodinâmica estatística*, que procurava explicar as propriedades macroscópicas da matéria em termos dos seus átomos constituintes. A parte “estatística” do nome resulta do facto de que, ao discutir propriedades macroscópicas, não precisamos de pensar no comportamento de átomos individuais, mas sim no comportamento médio de miríades de átomos. Por exemplo, a pressão exercida por um gás resulta do impacto das suas moléculas nas paredes do recipiente; para compreender e calcular essa pressão, não é necessário calcular a contribuição de cada molécula: basta considerar a média da tempestade de moléculas contra as paredes. Em suma, enquanto a *dinâmica* trata do comportamento de corpos individuais, a *termodinâmica* trata do comportamento médio de números vastíssimos deles.

O conceito central da termodinâmica estatística que nos interessa neste capítulo é uma expressão deduzida por Ludwig Boltzmann (1844–1906) no final do século XIX. Isso ocorreu pouco antes de ele se suicidar, em parte por considerar intolerável a

oposição às suas ideias por parte de colegas que não se convenciam da realidade dos átomos. Tal como a lei zero introduz o conceito de temperatura do ponto de vista das propriedades macroscópicas, a expressão deduzida por Boltzmann introdu-lo do ponto de vista dos átomos e ilumina o seu significado.

Para compreender a natureza da expressão de Boltzmann, é preciso saber que um átomo só pode existir com certas energias. Este é o domínio da mecânica quântica, mas não necessitamos dos seus pormenores, apenas dessa conclusão. A uma dada temperatura — no sentido macroscópico — uma coleção de átomos consiste em alguns no seu estado de energia mais baixo (o “estado fundamental”), alguns no estado de energia imediatamente superior, e assim sucessivamente, com populações que diminuem à medida que a energia aumenta. Quando as populações desses estados se estabilizam nas suas populações de “equilíbrio” e, embora os átomos continuem a saltar entre níveis de energia, não há alteração líquida das populações, verifica-se que essas populações podem ser calculadas a partir do conhecimento das energias dos estados e de um único parâmetro,  $\beta$  (beta).

Outra forma de encarar o problema é imaginar uma série de prateleiras fixas a diferentes alturas numa parede, representando as prateleiras os estados de energia permitidos e as alturas as energias permitidas. A natureza dessas energias é irrelevante: podem corresponder, por exemplo, ao movimento translacional, rotacional ou vibracional das moléculas. Imaginamos então lançar bolas (representando as moléculas) contra as prateleiras e observar onde ficam. Verifica-se que a distribuição mais provável das populações (o número de bolas que ficam em cada prateleira), para um grande número de lançamentos e sujeita à condição de a energia total ter um determinado valor, pode ser expressa em termos desse único parâmetro  $\beta$ .

A forma precisa da distribuição das moléculas pelos seus estados permitidos, ou das bolas pelas prateleiras, chama-se distribuição de Boltzmann. Esta distribuição é tão importante que vale a pena ver a sua forma. Para simplificar, exprimimo-la como a razão entre a população de um estado de energia  $E$ , e a população do estado mais baixo, de energia 0:

$$\frac{\text{População do estado de energia } E}{\text{População do estado de energia } 0} = e^{-\beta E}$$

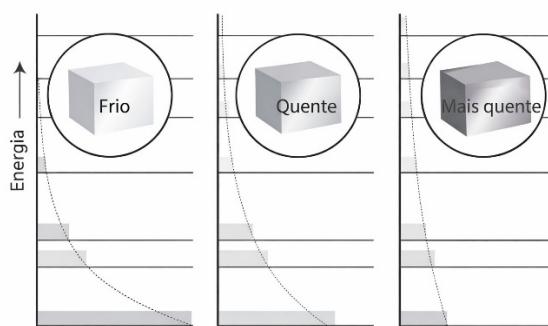
Vemos que, para estados de energia progressivamente mais elevada, as populações diminuem exponencialmente: há menos bolas nas prateleiras altas do que nas baixas. Vemos também que, à medida que o parâmetro  $\beta$  aumenta, a população relativa de um estado de energia dada diminui e as bolas “afundam-se” para as prateleiras inferiores. Mantém a sua distribuição exponencial, com progressivamente menos bolas nos níveis superiores, mas as populações extinguem-se mais rapidamente com o aumento da energia.

Quando a distribuição de Boltzmann é usada para calcular propriedades de uma coleção de moléculas, como a pressão de uma amostra gasosa, verifica-se que  $\beta$  pode ser identificado com o recíproco da temperatura (absoluta). Especificamente,  $\beta = 1/kT$ , onde  $k$  é uma constante fundamental chamada constante de Boltzmann. Para alinhar  $\beta$  com a escala de temperatura Kelvin,  $k$  tem o valor  $1,38 \times 10^{-23}$  joule por kelvin. A energia é expressa em joules (J):  $1 \text{ J} = 1 \text{ kg m}^2 \text{ s}^{-2}$ . Podemos pensar em 1 J como a energia de uma bola de 2 kg a viajar a  $1 \text{ m s}^{-1}$ . Cada batimento do coração humano consome uma energia da ordem de 1 J. O ponto essencial a reter é que, como  $\beta$  é proporcional a  $1/T$ , quando a temperatura aumenta,  $\beta$  diminui, e vice-versa.

Há vários pontos que merecem destaque. O primeiro é a enorme importância da distribuição de Boltzmann, pois ela revela o significado molecular da temperatura: *a temperatura é o parâmetro que nos indica a distribuição mais provável das populações de moléculas pelos estados disponíveis de um sistema em equilíbrio*. Quando a temperatura é elevada ( $\beta$  baixo), muitos estados têm populações significativas; quando a temperatura é baixa ( $\beta$  alto), apenas os estados próximos do mais baixo têm populações significativas (Figura 4). Independentemente dos valores concretos das populações, elas seguem invariavelmente uma distribuição exponencial do tipo dado pela expressão de Boltzmann. Na analogia das bolas nas prateleiras, temperaturas baixas ( $\beta$  alto)

correspondem a lançar as bolas suavemente, de modo que apenas as prateleiras mais baixas ficam ocupadas. Temperaturas altas ( $\beta$  baixo) correspondem a lançar as bolas com vigor, de modo que mesmo as prateleiras altas ficam significativamente povoadas. A temperatura é, assim, apenas *um parâmetro que resume as populações relativas dos níveis de energia num sistema em equilíbrio*.

O segundo ponto é que  $\beta$  é um parâmetro mais natural para exprimir a temperatura do que  $T$ . Assim, enquanto mais adiante veremos que o zero absoluto de temperatura ( $T = 0$ ) é inalcançável num número finito de etapas — o que pode parecer estranho — é muito menos surpreendente que um valor infinito de  $\beta$  (o valor de  $\beta$  quando  $T = 0$ ) seja inalcançável num número finito de etapas. Contudo, embora  $\beta$  seja a forma mais natural de exprimir a temperatura, é pouco adequada ao uso quotidiano. A água congela a 0 °C (273 K), correspondendo a  $\beta = 2,65 \times 10^{20} \text{ J}^{-1}$ , e ferve a 100 °C (373 K), correspondendo a  $\beta = 1,94 \times 10^{20} \text{ J}^{-1}$ . Estes não são valores que saiam facilmente da boca. O mesmo se aplica aos valores de  $\beta$  característicos de um dia fresco (10 °C, correspondendo a  $2,56 \times 10^{20} \text{ J}^{-1}$ ) e de um dia mais quente (20 °C, correspondendo a  $2,47 \times 10^{20} \text{ J}^{-1}$ ).



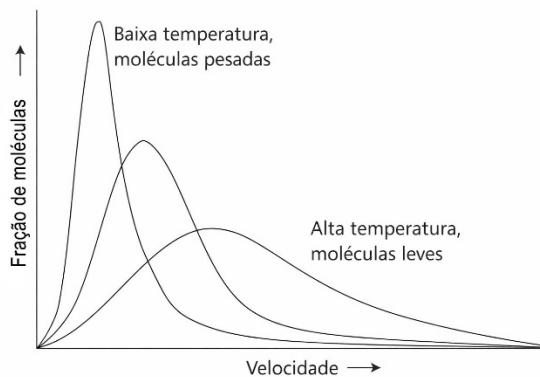
4 - A distribuição de Boltzmann é uma função exponencialmente decrescente da energia. À medida que a temperatura aumenta, as populações migram dos níveis de energia mais baixos para os mais elevados. No zero absoluto, apenas o estado mais baixo está ocupado; a temperatura infinita, todos os estados estão igualmente povoados.

O terceiro ponto é que a existência e o valor da constante fundamental  $k$  são simplesmente uma consequência de insistirmos em usar uma escala convencional de temperatura, em vez da escala verdadeiramente fundamental baseada em  $\beta$ . As escalas Fahrenheit, Celsius e Kelvin são, nesse sentido, equívocas: o recíproco da temperatura — essencialmente  $\beta$  — é mais significativo, mais natural, como medida de temperatura. Não há, porém, qualquer esperança de que venha a ser aceite, pois, a história e a força de números simples, como 0 e 100, e mesmo 32 e 212, estão demasiado enraizadas na nossa cultura e são demasiado convenientes para o uso quotidiano.

Embora a constante de Boltzmann  $k$  seja normalmente listada como uma constante fundamental, ela é, na realidade, apenas a correção de um erro histórico. Se Ludwig Boltzmann tivesse feito o seu trabalho antes de Fahrenheit e Celsius, teria sido evidente que  $\beta$  era a medida natural da temperatura, e poderíamos ter-nos habituado a exprimir temperaturas em unidades de joule inverso, com sistemas mais quentes a valores baixos de  $\beta$  e sistemas mais frios a valores elevados. No entanto, as convenções já estavam estabelecidas, com sistemas mais quentes a temperaturas mais altas do que os sistemas mais frios, e  $k$  foi introduzida, através de  $k\beta = 1/T$ , para alinhar a escala natural baseada em  $\beta$  com a escala convencional e profundamente enraizada baseada em  $T$ . Assim, a constante de Boltzmann não é mais do que um fator de conversão entre uma escala convencional bem estabelecida e aquela que, em retrospectiva, a sociedade poderia ter adotado. Se tivesse adotado  $\beta$  como medida de temperatura, a constante de Boltzmann não teria sido necessária.

Terminemos esta secção numa nota mais positiva. Estabelecemos que a temperatura, e em particular  $\beta$ , é um parâmetro que exprime a distribuição de equilíbrio das moléculas de um sistema pelos seus estados de energia disponíveis. Um dos sistemas mais fáceis de imaginar neste contexto é um gás perfeito (ou “ideal”), no qual imaginamos as moléculas como formando um enxame caótico, algumas movendo-se rapidamente, outras lentamente, viajando em linhas retas até colidirem com outras moléculas, ricocheteando noutra direção e com outra velocidade, e atingindo as paredes numa tempestade de impactos que dá origem

ao que interpretamos como pressão. Um gás é uma assembleia caótica de moléculas — de facto, as palavras “gás” e “caos” têm a mesma raiz — caótica na distribuição espacial e caótica na distribuição das velocidades moleculares. Cada velocidade corresponde a uma certa energia cinética, e assim a distribuição de Boltzmann pode ser usada para exprimir, através da distribuição das moléculas pelos seus estados possíveis de energia translacional, a distribuição das velocidades e relacioná-la com a temperatura. A expressão resultante chama-se distribuição de velocidades de *Maxwell-Boltzmann*, pois James Clerk Maxwell (1831–1879) foi o primeiro a deduzi-la por um método ligeiramente diferente. Quando o cálculo é levado a cabo, verifica-se que a velocidade média das moléculas aumenta como a raiz quadrada da temperatura absoluta. A velocidade média das moléculas do ar num dia quente (25 °C, 298 K) é cerca de 4% superior à sua velocidade média num dia frio (0 °C, 273 K). Podemos, assim, pensar na temperatura como uma indicação das velocidades médias das moléculas num gás, com temperaturas elevadas a corresponderem a velocidades médias elevadas e temperaturas baixas a velocidades médias mais reduzidas (Figura 5).



5 - A distribuição de velocidades moleculares de Maxwell-Boltzmann para moléculas de diferentes massas e a diferentes temperaturas. Note-se que moléculas leves têm velocidades médias mais elevadas do que moléculas pesadas. A distribuição tem consequências para a composição das atmosferas planetárias, pois moléculas leves (como hidrogénio e hélio) podem conseguir escapar para o espaço.

## Uma Palavra de Síntese

Talvez seja oportuno, neste ponto, fazer uma breve síntese. Visto de fora, do ponto de vista de um observador colocado, como sempre, na vizinhança, a temperatura é uma propriedade que revela se, quando sistemas fechados são colocados em contato através de fronteiras diatérmicas, eles estarão em equilíbrio térmico — as suas temperaturas são iguais — ou se ocorrerá uma alteração consequente de estado — as suas temperaturas são diferentes — que prosseguirá até que as temperaturas se igualem. Visto de dentro, do ponto de vista de um observador microscópicamente arguto no interior do sistema, capaz de discernir a distribuição das moléculas pelos níveis de energia disponíveis, a temperatura é o único parâmetro que exprime essas populações. À medida que a temperatura aumenta, esse observador verá a população estender-se a estados de energia mais elevados; à medida que a temperatura diminui, as populações relaxam de novo para estados de energia mais baixos. A qualquer temperatura, a população relativa de um estado varia exponencialmente com a energia desse estado. O facto de estados de energia mais elevada serem progressivamente povoados à medida que a temperatura aumenta significa que cada vez mais moléculas se movem (incluindo rotações e vibrações) de forma mais vigorosa, ou que os átomos presos nas suas posições num sólido vibram com maior intensidade em torno das suas posições médias. Turbulência e temperatura caminham de mãos dadas.

## CAPÍTULO 2

---

### A Primeira Lei A Conservação da Energia

---

A primeira lei da termodinâmica é geralmente considerada a menos exigente de compreender, pois é uma extensão da lei da *conservação da energia*: a energia não pode ser criada nem destruída. Isto é, por muita energia que houvesse no início do universo, essa mesma quantidade haverá no fim. A termodinâmica é, contudo, um assunto subtil, e a primeira lei é muito mais interessante do que esta observação poderia sugerir. Além disso, tal como a lei zero, que deu o impulso para a introdução da propriedade “temperatura” e para o esclarecimento do seu significado, a primeira lei motiva a introdução e ajuda a clarificar o significado do conceito elusivo de “energia”.

Assumiremos, à partida, que não temos qualquer noção prévia de que exista uma tal propriedade, do mesmo modo que, na introdução da lei zero, não partimos do pressuposto de que existia algo a que devêssemos chamar temperatura, vindo depois a descobrir que o conceito nos era imposto como uma implicação da lei. Tudo o que assumiremos é que os conceitos bem estabelecidos da mecânica e da dinâmica — como massa, peso, força e trabalho — são conhecidos. Em particular, basearemos toda esta apresentação na compreensão da noção de “trabalho”. Trabalho é movimento contra uma força opositora. Fazemos trabalho quando levantamos um peso contra a força opositora da gravidade. A magnitude do trabalho que realizamos depende da massa do objeto, da intensidade da atração gravitacional sobre ele e da altura através da qual é elevado. Você próprio pode ser o peso: faz trabalho quando sobe uma escada; o trabalho que realiza é proporcional ao seu peso e à altura que sobe. Faz também trabalho quando pedala contra o vento: quanto mais forte for o vento e quanto maior for a distância percorrida, maior é o trabalho realizado. Faz trabalho quando estica ou comprime uma mola, e a

quantidade de trabalho que realiza depende da rigidez da mola e da distância através da qual ela é esticada ou comprimida.

Todo o trabalho é equivalente à elevação de um peso. Por exemplo, embora possamos pensar em esticar uma mola, poderíamos ligá-la a uma polia e a um peso e observar até que altura o peso é elevado quando a mola regressa ao seu comprimento natural. A magnitude do trabalho de elevar uma massa  $m$  (por exemplo, 50 kg) através de uma altura  $h$  (por exemplo, 2,0 m) à superfície da Terra é calculada pela fórmula  $mgh$ , onde  $g$  é uma constante conhecida como *aceleração da queda livre*, que ao nível do mar na Terra é próxima de  $9,8 \text{ m s}^{-2}$ . Elevar um peso de 50 kg através de 2,0 m requer um trabalho de magnitude  $980 \text{ kg m}^2 \text{ s}^{-2}$ . Como vimos na p. 12, esta combinação pouco prática de unidades — “quilograma metro quadrado por segundo quadrado” — chama-se joule (símbolo J). Assim, para elevar o nosso peso, temos de realizar 980 joules (980 J) de trabalho.

O trabalho é o fundamento primário da termodinâmica e, em particular, da primeira lei. Qualquer sistema tem a capacidade de realizar trabalho. Por exemplo, uma mola comprimida ou esticada pode realizar trabalho: como referimos, pode ser usada para elevar um peso. Uma bateria elétrica tem a capacidade de realizar trabalho, pois pode ser ligada a um motor elétrico que, por sua vez, pode ser usado para elevar um peso. Um pedaço de carvão numa atmosfera de ar pode ser usado para realizar trabalho, queimando-o como combustível num certo tipo de motor. Não é um ponto inteiramente óbvio, mas quando fazemos passar uma corrente elétrica por um aquecedor, estamos a realizar trabalho sobre o aquecedor, pois essa mesma corrente poderia ser usada para elevar um peso se fosse conduzida através de um motor elétrico em vez do aquecedor. O motivo pelo qual um aquecedor se chama “aquecedor” e não “trabalhador” tornar-se-á claro quando introduzirmos o conceito de calor. Esse conceito ainda não apareceu.

Sendo o trabalho um conceito primário em termodinâmica, precisamos de um termo que designe a capacidade de um sistema para realizar trabalho: a essa capacidade chamamos *energia*. Uma mola totalmente esticada tem maior capacidade para realizar

trabalho do que a mesma mola apenas ligeiramente esticada: a mola totalmente esticada tem maior energia do que a mola pouco esticada. Um litro de água quente tem a capacidade de realizar mais trabalho do que o mesmo litro de água fria: um litro de água quente tem maior energia do que um litro de água fria. Neste contexto, não há nada de misterioso na energia: ela é simplesmente uma medida da capacidade de um sistema para realizar trabalho, e sabemos exatamente o que entendemos por trabalho.

## Independência do Percurso

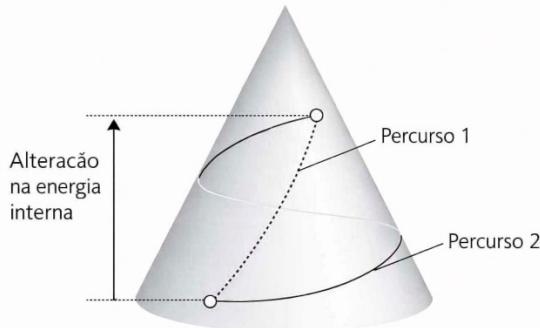
Estendemos agora estes conceitos da dinâmica à termodinâmica. Suponha-se que temos um sistema encerrado em paredes adiabáticas (termicamente não condutoras). Estabelecemos o conceito de “adiabático” no Capítulo 1, usando a lei zero, pelo que não estamos a introduzir um termo indefinido. Na prática, por “adiabático” entendemos um recipiente termicamente isolado, como um termo de vácuo bem isolado. Podemos monitorizar a temperatura do conteúdo do termo usando um termómetro, outro conceito introduzido pela lei zero, pelo que continuamos em terreno firme. Agora realizamos algumas experiências.

Em primeiro lugar, agitamos o conteúdo do termo (isto é, o sistema) com pás acionadas por um peso em queda, e registamos a variação de temperatura provocada por essa agitação. Exatamente este tipo de experiência foi realizado por J. P. Joule (1818–1889), um dos pais da termodinâmica, nos anos que se seguiram a 1843. Sabemos quanto trabalho foi realizado observando o peso do corpo e a distância através da qual ele caiu. Em seguida, removemos o isolamento e deixamos o sistema regressar ao seu estado original. Depois de repor o isolamento, introduzimos um aquecedor no sistema e fazemos passar uma corrente elétrica durante um intervalo de tempo tal que o trabalho realizado sobre o aquecedor seja o mesmo que o realizado pelo peso em queda. Teremos feito outras medições para relacionar a corrente que passa por um motor durante vários tempos com a altura a que pesos são elevados, pelo que podemos interpretar a combinação de tempo e corrente como uma quantidade de trabalho

efetuado. A conclusão a que chegamos, neste par de experiências e em muitas outras de natureza semelhante, é que *a mesma quantidade de trabalho, seja qual for a forma como é realizada, provoca a mesma alteração de estado do sistema.*<sup>h</sup>

Esta conclusão é como subir uma montanha por uma variedade de trilhos diferentes, cada trilho correspondendo a um método distinto<sup>h</sup> de realizar trabalho. Desde que partamos do mesmo acampamento-base e cheguemos ao mesmo destino, teremos subido a mesma altura, independentemente do caminho percorrido entre os dois pontos. Isto é, podemos associar um número (a “altitude”) a cada ponto da montanha e calcular a altura subida, independentemente do percurso, tomando a diferença entre as altitudes inicial e final da escalada. Exatamente o mesmo se aplica ao nosso sistema. O facto de a alteração de estado ser independente do percurso significa que podemos associar um número, a que chamaremos *energia interna* (símbolo U), a cada estado do sistema. Podemos então calcular o trabalho necessário para passar entre quaisquer dois estados tomando a diferença entre os valores final e inicial da energia interna, e escrever: *trabalho requerido = U(final) – U(inicial)* (Figura 6).

A observação da independência do percurso do trabalho necessário para passar entre dois estados especificados num sistema adiabático (lembre-se: nesta fase o sistema é adiabático) motivou o reconhecimento de que existe uma propriedade do sistema que mede a sua capacidade para realizar trabalho. Em termodinâmica, uma propriedade que depende apenas do estado atual do sistema e é independente da forma como esse estado foi preparado (tal como a altitude em geografia) chama-se uma *função de estado*. Assim, as nossas observações motivaram a introdução da função de estado chamada *energia interna*. Poderemos não compreender ainda a natureza profunda da energia interna nesta fase, mas também não compreendíamos a natureza profunda da função de estado a que chamámos temperatura quando a encontrámos pela primeira vez no contexto da lei zero.



6 - A observação de que diferentes formas de realizar trabalho num sistema e, assim, alterar o seu estado entre pontos finais fixos, exigem a mesma quantidade de trabalho, é análoga a diferentes percursos numa montanha que resultam na mesma variação de altitude, o que leva ao reconhecimento da existência de uma propriedade denominada energia interna.

Ainda não chegámos à primeira lei: isso exigirá um pouco mais de trabalho, tanto literal como figurativamente. Para avançar, continuemos com o mesmo sistema, mas retiremos o isolamento térmico, de modo que deixe de ser adiabático. Suponha-se que repetimos novamente o processo de agitação, começando no mesmo estado inicial e prosseguindo até que o sistema esteja no mesmo estado final que antes. Verificamos que é necessária uma quantidade diferente de trabalho para atingir o estado final.

Tipicamente, constatamos que é necessário realizar mais trabalho do que no caso adiabático. Somos levados a concluir que a energia interna pode variar por uma via diferente da realização de trabalho. Uma forma de encarar esta variação adicional é interpretá-la como resultante da transferência de energia do sistema para a vizinhança, devido à diferença de temperatura causada pelo trabalho que realizamos ao agitar o conteúdo. Esta transferência de energia como resultado de uma diferença de temperatura chama-se *calor*.

A quantidade de energia transferida sob a forma de calor para dentro ou para fora do sistema pode ser medida de forma muito

simples: medimos o trabalho necessário para provocar uma determinada alteração num sistema adiabático e, depois, o trabalho necessário para provocar a mesma alteração de estado no sistema diatérmico (aquele em que o isolamento térmico foi removido), e tomamos a diferença entre os dois valores. Essa diferença é a energia transferida sob a forma de calor. Um ponto a notar é que a medição do conceito algo esquivo de “calor” foi colocada sobre uma base puramente mecânica, como a diferença das alturas através das quais um peso cai para provocar uma determinada alteração de estado sob duas condições diferentes (Figura 7).

Estamos a um passo de chegar à primeira lei. Suponha-se que temos um sistema fechado e o usamos para realizar algum trabalho ou permitimos uma libertação de energia sob a forma de calor. A sua energia interna diminui. Deixamos então o sistema isolado da sua vizinhança durante o tempo que quisermos e, mais tarde, regressamos a ele. Verificamos invariavelmente que a sua capacidade para realizar trabalho — a sua energia interna — não foi restaurada ao valor original. Por outras palavras, a energia interna de um sistema isolado é constante. Esta é a primeira lei da termodinâmica, ou pelo menos uma das suas formulações, pois a lei apresenta-se sob muitas formas equivalentes.



7 - Quando um sistema é adiabático (esquerda), uma determinada mudança de estado é provocada pela realização de uma determinada quantidade de trabalho. Quando o mesmo sistema sofre a mesma mudança de estado num recipiente não adiabático (direita), é necessário realizar mais trabalho. A diferença é igual à energia perdida sob a forma de calor.

Outra lei universal da natureza, desta vez da natureza humana, é que a perspetiva de riqueza motiva o engano. Enormes riquezas — e benefícios incalculáveis para a humanidade — adviriam se a primeira lei se revelasse falsa sob certas condições. Ela seria falsa se fosse possível gerar trabalho a partir de um sistema adiabático e fechado sem uma diminuição da sua energia interna. Por outras palavras, se fosse possível alcançar o movimento perpétuo, trabalho produzido sem consumo de combustível. Apesar de esforços enormes, o movimento perpétuo nunca foi alcançado. Houve, naturalmente, inúmeras alegações, mas todas envolveram algum grau de engano. Os serviços de patentes estão hoje fechados à consideração de todas essas máquinas, pois a primeira lei é considerada inquebrável e os relatos da sua violação não valem o tempo nem o esforço necessários para os investigar. Há certos casos na ciência — e certamente na tecnologia — em que uma mente fechada é provavelmente justificada.

## Calor como Energia em Trânsito

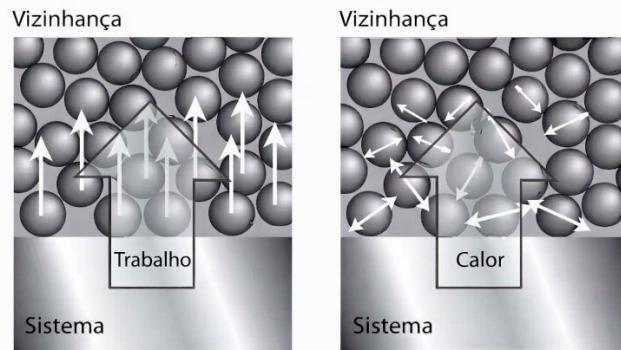
Temos ainda vários exercícios de clarificação a fazer antes de deixarmos a primeira lei. Em primeiro lugar, há o uso do termo “calor”. Na linguagem corrente, calor é simultaneamente um nome e um verbo. O calor flui; aquecemos. Em termodinâmica, porém, o calor não é uma entidade nem sequer uma forma de energia: o *calor é um modo de transferência de energia*. Não é uma forma de energia, nem um fluido de algum tipo, nem coisa alguma desse género. O calor é a transferência de energia em virtude de uma diferença de temperatura. Calor é o nome de um processo, não o nome de uma entidade. O discurso quotidiano ficaria empobrecido se insistíssemos no uso rigoroso da palavra calor, pois é extremamente conveniente falar de calor a fluir de um lado para o outro e de aquecer um objeto. O primeiro destes usos correntes foi motivado pela visão de que o calor é um fluido real que flui entre objetos a temperaturas diferentes, e essa imagem poderosa está indelevelmente gravada na nossa linguagem. De facto, há muitos aspetos da migração de energia ao longo de gradientes de temperatura que são tratados de forma frutífera, do ponto de vista

matemático, considerando o calor como o fluxo de um fluido sem massa (“imponderável”). Mas isso é essencialmente uma coincidência; não é um indicador de que o calor seja realmente um fluido, tal como a propagação da escolha do consumidor numa população, que também pode ser tratada por equações semelhantes, não é um fluido tangível.

O que deveríamos dizer — embora seja geralmente demasiado enfadonho repeti-lo constantemente — é que a energia é transferida sob a forma de calor (isto é, como resultado de uma diferença de temperatura). “Aquecer”, enquanto verbo, deveria, por precisão, ser substituído por circunlóquios como “criamos uma diferença de temperatura tal que a energia flui através de uma parede diatérmica na direção desejada”. A vida, porém, é demasiado curta, e é conveniente, exceto quando queremos ser verdadeiramente rigorosos, adotar a facilidade descontraída da linguagem corrente. Fá-lo-emos, portanto, com os dedos cruzados — mas tenha sempre presente como esse atalho deve ser interpretado.

## Calor e Trabalho: Uma Visão Molecular

Provavelmente terá sido detetada alguma escorregadela nas observações anteriores, pois, embora tenhamos alertado contra a ideia de encarar o calor como um fluido, permanece ainda um certo odor de fluidez na nossa utilização do termo energia. Parece como se tivéssemos simplesmente empurrado a noção de fluido para uma camada mais profunda. Este aparente logro resolve-se, porém, quando identificamos as naturezas moleculares do calor e do trabalho. Como é habitual, descer ao submundo dos fenómenos esclarece-os. Em termodinâmica, distinguimos sempre os modos de transferência de energia através de observações feitas na vizinhança: o sistema é cego aos processos pelos quais lhe é fornecida ou retirada energia. Podemos pensar num sistema como um banco: o dinheiro pode ser depositado ou levantado em duas moedas diferentes, mas, uma vez lá dentro, não há distinção quanto ao tipo de fundos em que as reservas são mantidas.



8 - A distinção molecular entre a transferência de energia como trabalho (à esquerda) e como calor (à direita). Realizar trabalho resulta no movimento uniforme dos átomos na vizinhança; aquecer estimula o seu movimento desordenado.

Comecemos pela natureza molecular do trabalho. Vimos que, a um nível observacional, realizar trabalho é equivalente a elevar um peso. Do ponto de vista molecular, elevar um peso corresponde a todos os seus átomos se moverem na mesma direção. Assim, quando um bloco de ferro é elevado, todos os átomos de ferro se movem uniformemente para cima. Quando o bloco é baixado — e realiza trabalho sobre o sistema, como ao comprimir uma mola ou um gás, aumentando a sua energia interna — todos os seus átomos se movem uniformemente para baixo. *O trabalho é a transferência de energia que faz uso do movimento uniforme dos átomos na vizinhança* (Figura 8).

Passemos agora à natureza molecular do calor. Vimos no Capítulo 1 que a temperatura é um parâmetro que nos indica os números relativos de átomos nos estados de energia permitidos, sendo os estados de energia mais elevados progressivamente mais povoados à medida que a temperatura aumenta. Em termos mais pictóricos, um bloco de ferro a alta temperatura é constituído por átomos que oscilam vigorosamente em torno das suas posições médias. A baixas temperaturas, os átomos continuam a oscilar, mas com menos vigor. Se um bloco de ferro quente for colocado em contato com um bloco mais frio, os átomos que oscilam vigorosamente na extremidade do bloco quente empurram os

átomos menos vigorosamente oscilantes na extremidade do bloco frio para um movimento mais intenso, e estes transmitem essa energia ao empurrarem os seus vizinhos. Não há movimento líquido de nenhum dos blocos, mas a energia é transferida do bloco mais quente para o mais frio por este empurrão aleatório no local de contato. Isto é, *o calor é a transferência de energia que faz uso do movimento aleatório dos átomos na vizinhança* (Figura 8).

Uma vez que a energia entra no sistema, quer através do movimento uniforme dos átomos na vizinhança (um peso em queda), quer através de átomos a oscilar aleatoriamente (um objeto mais quente, como uma chama), não subsiste qualquer memória da forma como foi transferida. Uma vez no interior, a energia é armazenada como energia cinética (energia devida ao movimento) e energia potencial (energia devida à posição) dos átomos constituintes, e essa energia pode ser retirada quer como calor quer como trabalho. A distinção entre trabalho e calor é feita na vizinhança: o sistema não tem memória do modo de transferência nem se preocupa com a forma como a sua reserva de energia será utilizada.

Esta cegueira ao modo de transferência necessita de uma explicação adicional. Assim, se um gás num recipiente adiabático for comprimido por um peso em queda, o pistão que entra atua como uma raquete num jogo microscópico de ténis de mesa. Quando uma molécula atinge o pistão, é acelerada. Contudo, ao regressar ao interior do gás, sofre colisões com as outras moléculas do sistema e, como resultado, a sua energia cinética acrescida é rapidamente dispersa por elas e a sua direção de movimento é aleatorizada. Quando a mesma amostra de gás é aquecida, o empurrão aleatório dos átomos na vizinhança estimula as moléculas do gás para um movimento mais vigoroso, e a aceleração das moléculas nas paredes termicamente condutoras é rapidamente distribuída por toda a amostra. O resultado no interior do sistema é o mesmo. Podemos agora regressar à observação, ligeiramente enigmática, feita anteriormente, de que um aquecedor elétrico é melhor encarado como um trabalhador elétrico. A corrente elétrica que passa através da espira de fio no interior do aquecedor é um fluxo uniforme de eletrões. Os eletrões dessa corrente colidem com os átomos do fio e fazem-nos oscilar em torno das suas posições

médias. Isto é, a energia — e a temperatura — da espira de fio aumenta por se realizar trabalho sobre ela. No entanto, a espira está em contato térmico com o conteúdo do sistema, e o movimento vigoroso dos átomos do fio empurra os átomos do sistema; isto é, o filamento aquece o sistema. Assim, embora realizemos trabalho sobre o próprio aquecedor, esse trabalho é traduzido em aquecimento do sistema: o trabalhador transforma-se em aquecedor. Um último ponto é que a interpretação molecular do calor e do trabalho esclarece um aspetto da ascensão da civilização. O fogo precedeu a domesticação dos combustíveis para a realização de trabalho. O calor do fogo — a liberação desordenada de energia como movimento caótico dos átomos — é fácil de produzir, pois esse movimento é pouco constrangido. O trabalho é energia domada e requer maior sofisticação para ser produzido. Assim, a humanidade tropeçou facilmente no fogo, mas precisou de milénios para alcançar a sofisticação da máquina a vapor, do motor de combustão interna e do motor a jato.

## Introdução à Reversibilidade

Os fundadores da termodinâmica eram pessoas subtils e rapidamente perceberam que tinham de ser cuidadosos ao especificar a forma como um processo é realizado. Embora a tecnicidade que iremos agora descrever tenha pouca relevância imediata para a primeira lei ao nível da nossa discussão, revelar-se-á de importância vital quando nos voltarmos para a segunda lei.

No Capítulo 1 fiz alusão ao modo como a ciência se apropria de palavras familiares e lhes acrescenta uma nova precisão de significado. No contexto atual, precisamos de considerar a palavra “reversível”. Na linguagem corrente, um processo reversível é aquele que pode ser invertido. Assim, o rolamento de uma roda pode ser invertido e, em princípio, um percurso pode ser percorrido em sentido inverso. A compressão de um gás pode ser revertida puxando o pistão que efetuou a compressão. Em termodinâmica, porém, “reversível” significa algo bastante mais refinado: um processo *reversível* em termodinâmica é aquele que pode ser invertido por uma modificação *infinitesimal* das condições na vizinhança.

A palavra-chave é infinitesimal. Se pensarmos num gás num sistema a uma certa pressão, com o pistão a mover-se para fora contra uma pressão externa mais baixa, uma alteração infinitesimal da pressão externa não inverterá o movimento do pistão. A expansão é reversível no sentido coloquial, mas não no sentido termodinâmico. Se um bloco de ferro (o sistema) a 20 °C for imerso num banho de água a 40 °C, a energia fluirá sob a forma de calor do banho para o bloco, e uma alteração infinitesimal da temperatura da água não terá qualquer efeito na direção desse fluxo. A transferência de energia como calor não é, neste caso, reversível no sentido termodinâmico. Considere-se agora o caso em que a pressão externa coincide exatamente com a pressão do gás no sistema. Como vimos no Capítulo 1, dizemos então que o sistema e a sua vizinhança estão em equilíbrio mecânico. Aumente-se agora a pressão externa de forma infinitesimal: o pistão move-se um pouco para dentro. Reduza-se a pressão externa de forma infinitesimal: o pistão move-se um pouco para fora. Vemos que a direção do movimento do pistão é alterada por uma modificação infinitesimal de uma propriedade — neste caso, a pressão — da vizinhança. A expansão é reversível no sentido termodinâmico. De modo análogo, considere-se um sistema à mesma temperatura que a vizinhança. Neste caso, o sistema e a vizinhança estão em equilíbrio térmico. Se reduzirmos a temperatura da vizinhança de forma infinitesimal, a energia flui para fora do sistema sob a forma de calor. Se aumentarmos a temperatura da vizinhança de forma infinitesimal, a energia flui para dentro do sistema sob a forma de calor. A transferência de energia como calor é, neste caso, reversível no sentido termodinâmico.

A maior quantidade de trabalho é realizada quando a expansão de um gás é reversível em todas as etapas. Assim, igualamos a pressão externa à pressão do gás no sistema e, de seguida, reduzimos a pressão externa de forma infinitesimal: o pistão move-se um pouco para fora. A pressão do gás diminui ligeiramente porque passa a ocupar um volume maior. Depois reduzimos novamente a pressão externa de forma infinitesimal, o pistão move-se um pouco mais para fora e a pressão do gás diminui um pouco mais. Este processo de, na prática, fazer coincidir a pressão externa com a pressão decrescente do gás continua até que o pistão se

tenha deslocado a uma distância desejada e, através do seu acoplamento a um peso, tenha realizado uma certa quantidade de trabalho. Não pode ser realizado trabalho maior, pois, se em qualquer etapa a pressão externa for aumentada mesmo que infinitesimalmente, o pistão mover-se-á para dentro em vez de para fora. Ou seja, ao assegurar que, em todas as etapas, a expansão é reversível no sentido termodinâmico, o sistema realiza trabalho máximo. Esta conclusão é geral: transformações reversíveis realizam trabalho máximo. Recorreremos a esta generalização nos capítulos seguintes.

## Introdução à Entalpia

Os termodinamicistas são também subtils na sua discussão da quantidade de calor que pode ser extraída de um sistema, como acontece quando um combustível arde. Podemos compreender o problema do seguinte modo. Suponha-se que queimamos uma certa quantidade de um combustível hidrocarbonado num recipiente equipado com um pistão móvel. À medida que o combustível arde, produz dióxido de carbono e vapor de água, que ocupam mais espaço do que o combustível e o oxigénio originais e, como resultado, o pistão é empurrado para fora para acomodar os produtos. Esta expansão requer trabalho. Isto é, quando um combustível arde num recipiente que é livre para expandir, parte da energia libertada na combustão é utilizada para realizar trabalho. Se a combustão tiver lugar num recipiente de paredes rígidas, a combustão liberta a mesma quantidade total de energia, mas nenhuma é usada para realizar trabalho, porque não pode ocorrer expansão. Por outras palavras, no segundo caso fica disponível mais energia sob a forma de calor do que no primeiro. Para calcular o calor que pode ser produzido no primeiro caso, temos de ter em conta a energia que é utilizada para criar espaço para o dióxido de carbono e o vapor de água e subtraí-la à variação total de energia. Isto é verdade mesmo que não exista um pistão físico — se o combustível arder numa simples taça — porque, embora não o vejamos tão facilmente, os produtos gasosos têm igualmente de criar espaço para si próprios.

Os termodinamicistas desenvolveram uma forma engenhosa de ter em conta a energia utilizada para realizar trabalho sempre que ocorre uma transformação — e, em particular, a combustão de um combustível — sem necessidade de calcular explicitamente esse trabalho em cada caso. Para isso, deslocam a atenção da energia interna de um sistema, o seu conteúdo total de energia, para uma grandeza intimamente relacionada, a entalpia (símbolo  $H$ ). O nome provém das palavras gregas para “calor no interior” e, embora tenhamos sublinhado que não existe tal coisa como “calor” enquanto entidade (é um processo de transferência, não uma coisa), para quem seja cauteloso o nome é bem escolhido, como veremos. A relação formal entre a entalpia,  $H$ , e a energia interna,  $U$ , escreve-se facilmente como  $H = U + pV$ , onde  $p$  é a pressão do sistema e  $V$  é o seu volume. Desta relação resulta que a entalpia de um litro de água aberto à atmosfera é apenas cerca de 100 J maior do que a sua energia interna, mas é muito mais importante compreender o seu significado do que notar pequenas diferenças em valores numéricos.

Verifica-se que a energia libertada sob a forma de calor por um sistema livre para expandir ou contrair à medida que um processo decorre, por oposição à energia total libertada nesse mesmo processo, é exatamente igual à variação da entalpia do sistema. Isto é, como se fosse por magia — mas, na realidade, por matemática — a fuga de energia do sistema sob a forma de trabalho é automaticamente tida em conta ao concentrarmo-nos na variação da entalpia. Por outras palavras, a entalpia é a base de uma espécie de truque contabilístico, que acompanha de forma invisível o trabalho realizado pelo sistema e revela a quantidade de energia que é libertada apenas como calor, desde que o sistema seja livre para expandir numa atmosfera que exerça uma pressão constante sobre ele.

Segue-se que, se estivermos interessados no calor que pode ser gerado pela combustão de um combustível num recipiente aberto, como um forno, utilizamos tabelas de entalpias para calcular a variação de entalpia que acompanha a combustão. Essa variação escreve-se  $\Delta H$ , onde a letra grega delta maiúscula é usada em toda a termodinâmica para denotar uma variação de uma grandeza. Identificamos então essa variação com o calor gerado pelo sistema.

Como exemplo concreto, a variação de entalpia que acompanha a combustão de um litro de gasolina é de cerca de 33 megajoules (1 megajoule, escrito 1 MJ, é 1 milhão de joules). Assim, sabemos sem qualquer cálculo adicional que queimar um litro de gasolina num recipiente aberto fornecerá 33 MJ de calor. Uma análise mais profunda do processo mostra que, na mesma combustão, o sistema tem de realizar cerca de 130 kJ (onde 1 quilojoule, escrito 1 kJ, é mil joules) de trabalho para criar espaço para os gases gerados, mas essa energia não nos está disponível sob a forma de calor.

Poderíamos extrair esses 130 kJ adicionais — energia suficiente para aquecer cerca de meio litro de água desde a temperatura ambiente até ao ponto de ebulição — se impedíssemos os gases de se expandirem, de modo que toda a energia libertada na combustão fosse libertada como calor. Uma forma de o conseguir, e de obter toda a energia como calor, seria fazer com que a combustão ocorresse num recipiente fechado com paredes rígidas, caso em que não poderia expandir-se e, portanto, não poderia perder energia sob a forma de trabalho. Na prática, é tecnologicamente muito mais simples utilizar fornos abertos à atmosfera e, na prática, a diferença entre os dois casos é demasiado pequena para justificar o esforço. Contudo, em termodinâmica formal, que é um domínio preciso e lógico, é essencial fazer toda a contabilidade de energia de modo rigoroso e sistemático. Em termodinâmica formal, as diferenças entre variações de energia interna e de entalpia devem ser sempre tidas em consideração.

A vaporização de um líquido requer um fornecimento de energia porque as suas moléculas têm de ser separadas umas das outras. Esta energia é habitualmente fornecida sob a forma de calor — isto é, fazendo uso de uma diferença de temperatura entre o líquido e a sua vizinhança. Antigamente, a energia adicional do vapor era designada por “calor latente”, porque era libertada quando o vapor se recondensava em líquido e estava, de certo modo, “latente” no vapor. O efeito escaldante do vapor de água é uma ilustração disso. Em termos termodinâmicos modernos, o fornecimento de energia sob a forma de calor é identificado com a variação de entalpia do líquido, e o termo “calor latente” foi substituído por entalpia de vaporização. A entalpia de vaporização de 1 g de água é próxima de 2 kJ. A condensação de 1 g de vapor

de água liberta, portanto, 2 kJ de calor, o que pode ser suficiente para destruir as proteínas da nossa pele no local de contato. Existe um termo correspondente para o calor necessário para fundir um sólido: a entalpia de fusão. Grama por grama, a entalpia de fusão é muito menor do que a entalpia de vaporização, e não nos escaldamos ao tocar em água que está a congelar em gelo.

## Capacidade Térmica

Vimos no Capítulo 1, no contexto da lei zero, que a “temperatura” é um parâmetro que nos informa sobre a ocupação dos níveis de energia disponíveis de um sistema. A nossa tarefa agora é perceber como esta propriedade da lei zero se relaciona com a propriedade da primeira lei, a energia interna, e com a propriedade derivada usada na contabilidade do calor, a entalpia.

À medida que a temperatura de um sistema aumenta e a distribuição de Boltzmann adquire uma cauda mais longa, as populações migram de estados de energia mais baixa para estados de energia mais elevada. Consequentemente, a energia média aumenta, pois, o seu valor tem em conta as energias dos estados disponíveis e o número de moléculas que ocupa cada um deles. Por outras palavras, à medida que a temperatura aumenta, também a energia interna aumenta. A entalpia aumenta igualmente, mas não precisamos de nos concentrar nela separadamente, pois acompanha, em grande medida, as variações da energia interna. O declive de um gráfico que representa o valor da energia interna em função da temperatura chama-se *capacidade térmica* do sistema (símbolo C). Para sermos quase rigorosos, a capacidade térmica define-se como  $C = (\text{calor fornecido})/(\text{aumento de temperatura resultante})$ . O fornecimento de 1 J de energia sob a forma de calor a 1 g de água provoca um aumento de temperatura de cerca de 0,2 °C. Substâncias com elevada capacidade térmica (a água é um exemplo) requerem uma quantidade maior de calor para produzir um dado aumento de temperatura do que substâncias com baixa capacidade térmica (o ar é um exemplo). Em termodinâmica formal, as condições em que o aquecimento ocorre têm de ser especificadas. Por exemplo, se o aquecimento tiver lugar a pressão constante, com a amostra livre para se expandir, então parte da

energia fornecida como calor é usada na expansão da amostra e, portanto, na realização de trabalho. Fica menos energia na amostra, pelo que a sua temperatura aumenta menos do que quando está constrangida a manter volume constante; diz-se então que a sua capacidade térmica é maior. A diferença entre as capacidades térmicas de um sistema a volume constante e a pressão constante é de grande importância prática para gases, que sofrem grandes variações de volume quando são aquecidos em recipientes capazes de se expandir. As capacidades térmicas variam com a temperatura. Uma observação experimental importante, que desempenhará um papel relevante no capítulo seguinte, é que a capacidade térmica de qualquer substância cai para zero à medida que a temperatura se aproxima do zero absoluto ( $T = 0$ ). Uma capacidade térmica muito pequena implica que mesmo uma transferência mínima de calor para um sistema resulta num aumento significativo da temperatura, o que constitui um dos problemas associados à obtenção de temperaturas muito baixas, já que até uma pequena fuga de calor para uma amostra pode ter um efeito sério na sua temperatura (ver Capítulo 5).

Podemos obter uma compreensão da origem molecular da capacidade térmica pensando — como sempre — na distribuição das moléculas pelos estados disponíveis. Existe um teorema profundo da física chamado *teorema da flutuação-dissipaçāo*, que implica que a capacidade de um sistema para dissipar (essencialmente, absorver) energia é proporcional à magnitude das flutuações em torno do valor médio de uma propriedade correspondente. A capacidade térmica é um termo de dissipação: é uma medida da capacidade de uma substância para absorver a energia que lhe é fornecida sob a forma de calor. O termo de flutuação correspondente é a dispersão das populações pelos estados de energia do sistema. Quando todas as moléculas de um sistema se encontram num único estado, não há dispersão de populações e a “flutuação” populacional é zero; correspondentemente, a capacidade térmica do sistema é zero. Como vimos no Capítulo 1, a  $T = 0$  apenas o estado mais baixo do sistema está ocupado, pelo que podemos concluir, a partir do teorema da flutuação-dissipaçāo, que a capacidade térmica será também zero, como de facto se observa. A temperaturas mais elevadas, as populações distribuem-

se por uma gama de estados e, por isso, a capacidade térmica é diferente de zero, como se observa.

Na maioria dos casos, a dispersão das populações aumenta com o aumento da temperatura, pelo que a capacidade térmica tende a aumentar à medida que a temperatura sobe, como é observado. No entanto, a relação é um pouco mais complexa, porque se verifica que o papel da dispersão das populações diminui à medida que a temperatura aumenta; assim, embora essa dispersão aumente, a capacidade térmica não aumenta tão rapidamente. Em alguns casos, o aumento da dispersão é exatamente compensado pela diminuição da constante de proporcionalidade que relaciona a dispersão com a capacidade térmica, e a capacidade térmica estabiliza num valor constante. É este o caso da contribuição de todos os modos básicos de movimento: translação (movimento no espaço), rotação e vibração das moléculas, que acabam por assumir valores constantes.

Para compreender os valores efetivos da capacidade térmica de uma substância e o aumento da energia interna à medida que a temperatura aumenta, precisamos primeiro de compreender como os níveis de energia de uma substância dependem da sua estrutura. De um modo geral, os níveis de energia estão mais próximos quando os átomos são pesados. Além disso, os níveis de energia translacional estão tão próximos entre si que formam quase um contínuo; os níveis rotacionais das moléculas em gases estão mais espaçados; e os níveis vibracionais — associados às oscilações dos átomos no interior das moléculas — estão amplamente separados. Assim, quando uma amostra gasosa é aquecida, as moléculas são facilmente excitadas para estados translacionais mais elevados (em linguagem comum: movem-se mais depressa) e, em praticamente todos os casos, distribuem-se rapidamente por muitos estados rotacionais (em linguagem comum: rodam mais depressa). Em cada caso, a energia média das moléculas, e, portanto, a energia interna do sistema, aumenta à medida que a temperatura sobe.

As moléculas de sólidos não são livres de se mover no espaço nem de rodar. Contudo, podem oscilar em torno das suas posições médias e absorver energia dessa forma. Estes bamboleios coletivos de todo o sólido têm frequências muito mais baixas do que as

oscilações dos átomos dentro das moléculas e, por isso, podem ser excitados muito mais facilmente. À medida que se fornece energia a uma amostra sólida, estas oscilações são excitadas, as populações dos estados de energia mais elevados aumentam à medida que a distribuição de Boltzmann se estende a níveis mais altos, e dizemos que a temperatura do sólido aumentou. Observações semelhantes aplicam-se aos líquidos, nos quais o movimento molecular é menos constrangido do que nos sólidos. A água tem uma capacidade térmica muito elevada, o que significa que é necessária muita energia para aumentar a sua temperatura. Inversamente, a água quente armazena muita energia, razão pela qual é um meio tão eficaz para sistemas de aquecimento central (além de ser barata) e pela qual os oceanos aquecem lentamente e arrefecem lentamente, com implicações importantes para o nosso clima.

Como já referimos, a energia interna é simplesmente a energia total do sistema, a soma das energias de todas as moléculas e das suas interações. É muito mais difícil dar uma interpretação molecular à entalpia, porque esta é uma propriedade construída para fazer a contabilidade do trabalho de expansão e não é uma propriedade tão fundamental como a energia interna. Para os fins desta exposição, é preferível pensar na entalpia como uma medida da energia total, mas tendo presente que isso não é rigorosamente verdade. Em suma, à medida que a temperatura de um sistema aumenta, as suas moléculas ocupam níveis de energia cada vez mais elevados e, como resultado, a sua energia média, a energia interna e a entalpia aumentam todas. Interpretações moleculares fundamentais e precisas só podem ser dadas para as propriedades fundamentais de um sistema — a sua temperatura, a sua energia interna e — como veremos no próximo capítulo — a entropia. Não podem ser dadas para propriedades de “contabilidade”, propriedades que foram simplesmente criadas para tornar os cálculos mais simples.

## Energia e a Uniformidade do Tempo

A primeira lei baseia-se essencialmente na conservação da energia, no facto de que a energia não pode ser criada nem destruída. As leis de conservação — leis que afirmam que uma

determinada propriedade não se altera — têm uma origem muito profunda, o que explica por que razão os cientistas, e em particular os termodinamicistas, se entusiasmam tanto quando nada acontece. Existe um teorema célebre, o teorema de Noether, proposto pela matemática alemã Emmy Noether (1882–1935), que afirma que a cada lei de conservação corresponde uma simetria. Assim, as leis de conservação assentam em diferentes aspectos da forma do universo que habitamos. No caso particular da conservação da energia, a simetria é a da forma do tempo. A energia é conservada porque o tempo é uniforme: o tempo flui de modo regular, não se acumula para correr mais depressa nem se rarefaz para correr mais lentamente. O tempo é uma coordenada estruturada de forma uniforme. Se o tempo se acumulasse e depois se espalhasse, a energia não seria conservada. Deste modo, a primeira lei da termodinâmica assenta num aspecto muito profundo do nosso universo, e os primeiros termodinamicistas estavam, sem o saber, a sondar a sua forma.

# CAPÍTULO 3

---

## A Segunda Lei

### O Aumento da Entropia

---

Quando ministrava aulas de termodinâmica a estudantes de química a nível universitário, costumava começar por dizer que nenhuma outra lei científica contribuiu mais para a libertação do espírito humano do que a segunda lei da termodinâmica. Espero que, ao longo deste capítulo, lhe fique claro por que motivo adoto essa perspetiva e que talvez vá mesmo ao ponto de concordar comigo.

A segunda lei tem a reputação de ser recôndita, notoriamente difícil, e um verdadeiro teste de literacia científica. De facto, o romancista e antigo químico C. P. Snow tornou-se célebre por afirmar, na sua obra *The Two Cultures*, que não conhecer a segunda lei da termodinâmica equivale a nunca ter lido uma obra de Shakespeare. Tenho, na verdade, sérias dúvidas quanto a saber se o próprio Snow comprehendia plenamente a lei, mas concordo com o espírito da sua afirmação. A segunda lei é de importância central em toda a ciência e, por conseguinte, na nossa compreensão racional do universo, porque fornece uma base para entender por que razão ocorre qualquer mudança. Assim, não só constitui o fundamento para compreender por que funcionam os motores e por que ocorrem reações químicas, como também sustenta a compreensão das consequências mais requintadas das reações químicas: os atos de criação literária, artística e musical que enriquecem a nossa cultura.

Tal como vimos no caso da lei zero e da primeira lei, a formulação e interpretação de uma lei da termodinâmica conduzem-nos à introdução de uma propriedade termodinâmica do sistema: a temperatura,  $T$ , emerge da lei zero, e a energia interna,  $U$ , da primeira lei. De modo análogo, a segunda lei implica a existência de outra propriedade termodinâmica, a *entropia* (símbolo  $S$ ). Para fixar desde cedo as ideias de forma concreta, será útil ter

presente ao longo desta exposição que, enquanto  $U$  é uma medida da quantidade de energia que um sistema possui,  $S$  é uma medida da qualidade dessa energia: *baixa entropia significa energia de alta qualidade; elevada entropia significa energia de baixa qualidade*. Desenvolveremos esta interpretação e mostraremos as suas consequências no resto do capítulo. No seu final, com a existência e as propriedades de  $T$ ,  $U$  e  $S$  estabelecidas, teremos completado os fundamentos da termodinâmica clássica, no sentido de que todo o edifício da disciplina assenta nestas três propriedades.

Um último ponto, que atravessará todo este capítulo, é que o poder da ciência nasce da abstração. Assim, embora uma característica da natureza possa ser estabelecida através da observação cuidadosa de um sistema concreto, o alcance da sua aplicação é enormemente ampliado quando essa observação é expressa em termos abstratos. Veremos, com efeito, neste capítulo, que embora a segunda lei tenha sido estabelecida a partir de observações feitas sobre a realidade pesada e de ferro fundido de uma máquina a vapor, quando formulada em termos abstratos ela aplica-se a toda e qualquer mudança. Dito de outro modo, uma máquina a vapor encerra a natureza da mudança, qualquer que seja a concretização (ou realização em ferro fundido) dessa mudança. Todas as nossas ações, desde a digestão até à criação artística, são, no seu âmago, captadas pela essência do funcionamento de uma máquina a vapor.

## Máquinas Térmicas

Uma máquina a vapor, na sua forma concreta — mas não abstrata — é uma construção de ferro, com caldeira, válvulas, tubos e pistões. A essência de uma máquina a vapor, porém, é algo mais simples: consiste numa fonte quente (isto é, de temperatura elevada) de energia, num dispositivo — um pistão ou uma turbina — para converter calor em trabalho, e num reservatório frio, um local onde se rejeita sob a forma de calor a energia que não é utilizada. Este último elemento, o reservatório frio, nem sempre é facilmente identificável, pois pode ser simplesmente o ambiente imediato da máquina, e não algo especificamente concebido.

No início do século XIX, os franceses observavam ansiosamente, do outro lado do Canal da Mancha, a industrialização da Inglaterra e tornavam-se invejosos da sua crescente eficiência no uso das abundantes reservas de carvão para bombear água das minas e mover as fábricas emergentes. Um jovem engenheiro francês, Sadi Carnot (1796–1832), procurou contribuir para o poder económico e militar do seu país analisando as limitações à eficiência de uma máquina a vapor. A sabedoria popular da época procurava maior eficiência escolhendo um fluido de trabalho diferente — talvez ar em vez de vapor — ou tentando operar a pressões perigosamente elevadas. Carnot adotou a então aceite visão de que o calor era uma espécie de fluido imponderável que, ao fluir do quente para o frio, era capaz de realizar trabalho, tal como a água que desce um declive pode mover um moinho. Embora o seu modelo estivesse errado, Carnot conseguiu chegar a um resultado correto e surpreendente: a eficiência de uma máquina a vapor perfeita é independente do fluido de trabalho e depende apenas das temperaturas às quais o calor é fornecido pela fonte quente e rejeitado no reservatório frio.

A eficiência de uma máquina a vapor — em geral, de uma máquina térmica — define-se como o quociente entre o trabalho que produz e o calor que absorve. Assim, se todo o calor for convertido em trabalho, sem que nada seja rejeitado, a eficiência é 1. Se apenas metade da energia fornecida for convertida em trabalho, sendo a outra metade rejeitada para o ambiente, então a eficiência é 0,5 (normalmente expressa como 50%). Carnot conseguiu obter a seguinte expressão para a eficiência máxima de uma máquina que opere entre as temperaturas absolutas:

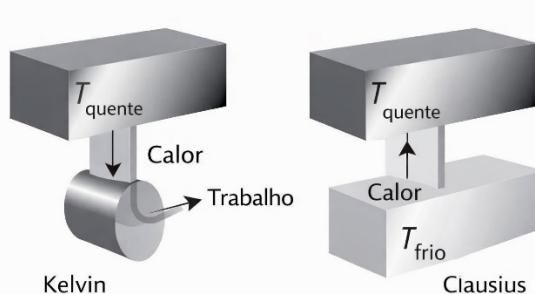
$$Eficiência = 1 - \frac{T_{reservatório}}{T_{fonte}}$$

Esta fórmula, notavelmente simples, aplica-se a qualquer máquina térmica termodinamicamente perfeita, independentemente do seu desenho físico. Fornece a eficiência teórica máxima, e nenhum aperfeiçoamento de engenharia, por

mais sofisticado que seja, pode aumentar a eficiência de uma máquina real para além deste limite.

Por exemplo, suponha-se que uma central elétrica fornece vapor sobreaquecido às suas turbinas a  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$  (correspondendo a  $573\text{ K}$ ) e permite que o calor residual se disperse para o ambiente a  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$  ( $293\text{ K}$ ). A eficiência máxima é então  $0,46$ , o que significa que apenas  $46\%$  do calor fornecido pela combustão do combustível pode ser convertido em eletricidade, e nenhum refinamento de engenharia pode melhorar esse valor dadas essas duas temperaturas. A única forma de aumentar a eficiência de conversão seria baixar a temperatura do ambiente, o que na prática não é possível numa instalação comercial, ou utilizar vapor a uma temperatura mais elevada. Para atingir  $100\%$  de eficiência, o ambiente teria de estar ao zero absoluto ( $T_{\text{reservatório}} = 0\text{ K}$ ) ou o vapor teria de estar infinitamente quente ( $T_{\text{fonte}} = \infty$ ), nenhuma das quais é uma possibilidade prática.

A análise de Carnot estabeleceu uma propriedade muito profunda das máquinas térmicas, mas a sua conclusão era tão estranha aos preconceitos de engenharia da época que teve pouco impacto. Tal é, muitas vezes, o destino do pensamento racional na sociedade, enviado para um purgatório temporário. Mais tarde, no decorrer do século, e em grande parte sem conhecimento do trabalho de Carnot, o interesse pelo calor reacendeu-se, e dois gigantes intelectuais subiram ao palco para considerar o problema da mudança e, em particular, da conversão de calor em trabalho, sob uma nova perspectiva.



9 - As observações de Kelvin (à esquerda) e de Clausius (à direita) são, respetivamente, que um reservatório frio é

essencial para o funcionamento de uma máquina térmica e que o calor não flui espontaneamente de um corpo mais frio para um mais quente.

O primeiro gigante foi William Thomson, mais tarde Lord Kelvin (1824–1907), que refletiu sobre a estrutura essencial das máquinas térmicas. Enquanto mentes menos profundas poderiam ver a fonte quente como o elemento crucial, ou talvez o pistão em vigoroso movimento alternativo, Kelvin — chamemo-lo assim, ainda que ligeiramente de forma anacrónica — viu de outro modo: identificou o invisível como indispensável, reconhecendo que o reservatório frio — muitas vezes apenas o ambiente não planeado — é essencial. Kelvin percebeu que eliminar o ambiente faria a máquina térmica parar imediatamente. Mais precisamente, a formulação de Kelvin da segunda lei da termodinâmica é a seguinte (Figura 9):

não é possível nenhum processo cíclico no qual o calor seja retirado de uma fonte quente e convertido completamente em trabalho.

Por outras palavras, a Natureza impõe um imposto à conversão de calor em trabalho: parte da energia fornecida pela fonte quente tem de ser paga ao ambiente sob a forma de calor. Tem de existir um reservatório frio, mesmo que seja difícil identificá-lo e que não faça parte explícita do projeto. As torres de arrefecimento de uma central elétrica são, neste sentido, muito mais importantes para o seu funcionamento do que as turbinas complexas ou o dispendioso reator nuclear que aparentemente as alimenta.

O segundo gigante foi Rudolph Clausius (1822–1888), a trabalhar em Berlim. Ele refletiu sobre um processo mais simples: o fluxo de calor entre corpos a diferentes temperaturas. Reconheceu o fenómeno quotidiano de que a energia flui espontaneamente sob a forma de calor de um corpo a temperatura mais elevada para um corpo a temperatura mais baixa. A palavra espontâneo é outro termo comum que a ciência capturou e dotou de um significado mais preciso. Em termodinâmica, espontâneo significa não necessitar de ser impulsionado pela realização de trabalho. De um modo geral, espontâneo é sinônimo de natural. Ao

contrário do uso corrente, espontâneo em termodinâmica não tem qualquer conotação de rapidez: não significa rápido. Refere-se apenas à tendência para uma mudança ocorrer. Embora alguns processos espontâneos sejam rápidos (a expansão livre de um gás, por exemplo), outros podem ser imensamente lentos (a conversão do diamante em grafite, por exemplo). A espontaneidade é um conceito termodinâmico que se refere a uma tendência, não necessariamente à sua concretização efetiva. A termodinâmica nada diz sobre velocidades. Para Clausius, existe uma tendência para a energia fluir como calor do quente para o frio, mas essa espontaneidade pode ser bloqueada se um isolante estiver no caminho.

Clausius apercebeu-se então de que o processo inverso — a transferência de calor de um sistema frio para um mais quente — não é espontâneo. Reconheceu assim uma assimetria na Natureza: embora a energia tenha tendência a migrar como calor do quente para o frio, a migração inversa não é espontânea. Esta observação, aparentemente óbvia, foi formulada por ele no que hoje se conhece como a formulação de Clausius da segunda lei da termodinâmica (Figura 9):

o calor não passa de um corpo a baixa temperatura para um a temperatura mais elevada sem que ocorra uma mudança associada a outro local.

Por outras palavras, o calor pode ser transferido no sentido “errado” (não espontâneo), mas para o fazer é necessário realizar trabalho. Trata-se de uma observação quotidiana: podemos arrefecer objetos num frigorífico, o que envolve retirar calor deles e depositá-lo no ambiente mais quente, mas para isso temos de realizar trabalho — o frigorífico tem de ser alimentado por uma fonte de energia, e a mudança última no ambiente que impulsiona a refrigeração é a combustão de combustível numa central elétrica que pode estar muito distante.

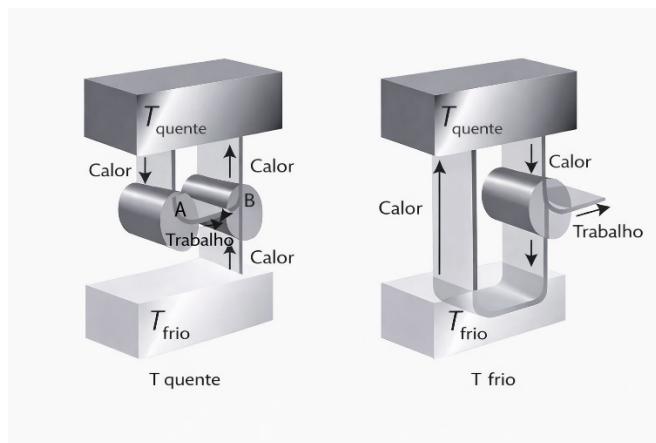
As formulações de Kelvin e de Clausius são ambas resumos de observações. Ninguém jamais construiu uma máquina térmica funcional sem um reservatório frio, ainda que nem sempre se tenha apercebido da sua presença. Nem nunca se observou um objeto frio tornar-se espontaneamente mais quente do que o seu ambiente.

Nesse sentido, as suas formulações são verdadeiras leis da Natureza, entendidas como sínteses de observações exaustivas. Mas existirão duas segundas leis? Por que não se chama, por exemplo, a de Kelvin a segunda lei e a de Clausius a terceira?

A resposta é que as duas formulações são logicamente equivalentes. Isto é, a formulação de Kelvin implica a de Clausius, e a de Clausius implica a de Kelvin. Demonstrar-se-ão agora ambos os sentidos dessa equivalência.

Primeiro, imagine-se o acoplamento de duas máquinas (Figura 10). Ambas partilham a mesma fonte quente. A máquina A não tem reservatório frio, mas a máquina B tem. Usamos a máquina A para acionar a máquina B. Fazemos funcionar A e, por um momento, assumimos — contrariamente à formulação de Kelvin — que todo o calor que A retira da fonte quente é convertido em trabalho. Esse trabalho é usado para transferir calor do reservatório frio da máquina B para a fonte quente comum. O efeito líquido é a restituição de energia à fonte quente, acrescida da energia que a máquina B retirou do seu reservatório frio. Ou seja, o calor foi transferido do frio para o quente sem qualquer outra alteração, o que contradiz a formulação de Clausius. Logo, se a formulação de Kelvin fosse alguma vez falsa, a de Clausius também o seria.

Consideremos agora as consequências da falsidade da formulação de Clausius. Construímos uma máquina com uma fonte quente e um reservatório frio, e colocamo-la a funcionar para produzir trabalho. No processo, rejeitamos algum calor para o reservatório frio. Contudo, como parte engenhosa do projeto, arranjamos forma de fazer com que exatamente a mesma quantidade de calor rejeitada para o reservatório frio retorne espontaneamente, contrariando Clausius, à fonte quente. O efeito líquido deste arranjo é a conversão de calor em trabalho sem qualquer outra alteração, pois não há variação líquida no reservatório frio, o que contradiz a formulação de Kelvin. Assim, se a formulação de Clausius fosse alguma vez falsa, a de Kelvin também o seria.



10 - A equivalência das formulações de Kelvin e de Clausius. O diagrama da esquerda mostra que a falsidade da formulação de Kelvin implica a falsidade da de Clausius. O diagrama da direita mostra que a falsidade da formulação de Clausius implica a falsidade da de Kelvin.

Vimos, portanto, que a falsidade de cada formulação da segunda lei implica a falsidade da outra. Logicamente, as duas são equivalentes e podem ser tratadas como formulações fenomenológicas (baseadas na observação) equivalentes da segunda lei da termodinâmica.

## A Definição de Temperatura Absoluta

Um aspecto secundário interessante é que a discussão feita até aqui permite estabelecer uma escala de temperatura baseada exclusivamente em observações mecânicas, com a noção de um termômetro construído apenas a partir de pesos, cordas e polias. Recordar-se-á de que a lei zero implicou a existência de uma propriedade a que chamamos temperatura, mas, para além das escalas arbitrárias de Celsius e Fahrenheit, e de uma menção à existência de uma escala termodinâmica mais fundamental, a definição ficou em suspenso. Kelvin percebeu que podia definir uma escala de temperatura em termos de trabalho recorrendo à expressão de Carnot para a eficiência de uma máquina térmica.

Designaremos por  $\epsilon$  (a letra grega épsilon) a eficiência — o trabalho realizado dividido pelo calor absorvido — de uma máquina térmica perfeita. O trabalho realizado pela máquina pode ser

medido observando a altura através da qual um peso conhecido é elevado, como já vimos na discussão da primeira lei. O calor absorvido pela máquina também pode, pelo menos em princípio, ser medido observando a descida de um peso. Assim, como vimos no Capítulo 2, a transferência de energia sob a forma de calor pode ser medida observando quanto trabalho é necessário para provocar uma dada mudança de estado num recipiente adiabático e, depois, quanto trabalho é necessário para provocar a mesma mudança de estado num recipiente diatérmico, identificando a diferença entre os dois valores de trabalho como a transação de calor no segundo processo. Deste modo, em princípio, a eficiência de uma máquina térmica pode ser medida exclusivamente observando a subida ou descida de um peso numa série de experiências.

Em seguida, de acordo com a expressão de Carnot, que em termos de  $\varepsilon$  é

$$\varepsilon = \frac{T_{sumidoro}}{T_{fonte}}$$

podemos escrever

$$\frac{T_{sumidoro}}{T_{fonte}} = 1 - \varepsilon$$

ou

$$T_{sumidoro} = (1 - \varepsilon)T_{fonte}$$

Assim, para medir a temperatura do sumidouro frio basta usar pesos para medir a eficiência de uma máquina que o utilize. Se, por exemplo, se encontrar  $\varepsilon = 0,240$ , então a temperatura do sumidouro frio terá de ser  $0,760 T_{fonte}$ .

Isto deixa ainda  $T_{fonte}$  por especificar. Podemos escolher um sistema altamente reproduzível, mais fiável do que a axila de Fahrenheit, definir que a sua temperatura tem um determinado valor e usá-lo como fonte quente da máquina. No trabalho

moderno, um sistema no qual a água líquida pura está simultaneamente em equilíbrio com o seu vapor e com o gelo — o chamado ponto triplo da água — é definido como tendo exatamente a temperatura de 273,16 K. O ponto triplo é uma propriedade fixa da água: não é afetado por alterações nas condições externas, como a pressão, sendo por isso altamente reproduzível. Assim, no nosso exemplo, se medíssemos, através de uma série de observações sobre pesos em queda, a eficiência de uma máquina térmica cuja fonte quente estivesse à temperatura do ponto triplo da água, e encontrássemos  $\varepsilon = 0,240$ , poderíamos inferir que a temperatura do sumidouro frio seria  $0,760 \times 273,16 \text{ K} = 208 \text{ K}$  (correspondendo a  $-65^\circ\text{C}$ ). A escolha do ponto triplo da água para definir a escala Kelvin é inteiramente arbitrária, mas tem a vantagem de permitir que qualquer pessoa na galáxia replique a escala sem qualquer ambiguidade, pois a água tem as mesmas propriedades em toda a parte, sem necessidade de ajustar quaisquer parâmetros.

A escala quotidiana de Celsius é atualmente definida em termos da escala termodinâmica mais fundamental subtraindo exatamente 273,15 K à temperatura Kelvin. Assim, à pressão atmosférica, verifica-se que a água congela a 273 K (mais precisamente, cerca de 0,01 K abaixo do ponto triplo, perto de 273,15 K), o que corresponde a 0  $^\circ\text{C}$ . Verifica-se que a água ferve a 373 K, correspondendo a cerca de 100  $^\circ\text{C}$ . Contudo, estas duas temperaturas já não são definições, como o eram quando Anders Celsius propôs a sua escala em 1742, e têm de ser determinadas experimentalmente. Os seus valores precisos continuam a ser objeto de discussão, mas valores fiáveis parecem ser 273,152 518 K ( $+0,002\ 518^\circ\text{C}$ ) para o ponto normal de congelação da água e 373,124 K ( $99,974^\circ\text{C}$ ) para o seu ponto normal de ebulação.

Um último ponto é que a temperatura termodinâmica também é ocasionalmente designada por «temperatura de gás perfeito». Esta designação resulta de se exprimir a temperatura em termos das propriedades de um gás perfeito, um gás hipotético no qual não existem interações entre as moléculas. Essa definição revela-se idêntica à da temperatura termodinâmica.

## Introduzindo a Entropia

É pouco elegante, mas de utilidade prática, dispor de enunciados alternativos da segunda lei. O nosso desafio é encontrar uma formulação única e sucinta que os englobe a ambos. Para isso, seguimos Clausius e introduzimos uma nova função termodinâmica: a *entropia*, *S*. A etimologia do nome, a partir de palavras gregas que significam algo como “em transformação” ou “em viragem”, não é particularmente esclarecedora; a escolha da letra *S*, que pela sua forma até pode sugerir essa ideia de “viragem”, parece, no entanto, ter sido arbitrária, tratando-se de uma letra que não estava a ser usada na altura para outras propriedades termodinâmicas e que se encontra convenientemente perto do fim do alfabeto, além de ser vizinha de *P*, *Q*, *R*, *T*, *U*, *V* e *W*, já atribuídas a outras funções.

Por razões matemáticas rigorosas, que não é necessário desenvolver aqui, Clausius definiu a variação de entropia de um sistema como o resultado de dividir a energia transferida sob a forma de calor pela temperatura (absoluta, termodinâmica) à qual essa transferência ocorre:

$$\text{Variação de entropia} = \frac{\text{Calor fornecido reversivelmente}}{\text{temperatura}}$$

Introduzi deliberadamente a qualificação reversivelmente, porque é importante — como veremos — que a transferência de calor seja imaginada como ocorrendo com apenas uma diferença infinitesimal de temperatura entre o sistema e os seus arredores. Em suma, é essencial não gerar regiões turbulentas de movimento térmico.

Mencionámos no início do capítulo que a entropia acabará por se revelar uma medida da “qualidade” da energia armazenada. À medida que o capítulo se desenvolve, veremos o que se entende por “qualidade”. Para este primeiro contato com o conceito, identificaremos a entropia com a desordem: se a matéria e a energia estiverem distribuídas de forma desordenada, como num gás, a entropia é elevada; se estiverem organizadas de forma

ordenada, como num cristal, a entropia é baixa. Com esta noção de desordem em mente, exploraremos as implicações da expressão de Clausius e confirmaremos que ela é plausível como forma de captar a entropia enquanto medida da desordem de um sistema.

Uma analogia que usei noutras contextos para tornar intuitiva a definição de Clausius é a de espirrar numa rua movimentada ou numa biblioteca silenciosa. Uma biblioteca silenciosa é a metáfora de um sistema a baixa temperatura, com pouco movimento térmico desordenado. Um espirro corresponde à transferência de energia sob a forma de calor. Numa biblioteca silenciosa, um espirro súbito é altamente perturbador: há um grande aumento de desordem, um grande aumento de entropia. Pelo contrário, uma rua movimentada é a metáfora de um sistema a alta temperatura, com muito movimento térmico. Nesse caso, o mesmo espirro introduz relativamente pouca desordem adicional: há apenas um pequeno aumento de entropia. Assim, em cada caso, é plausível que a variação de entropia seja inversamente proporcional a alguma potência da temperatura (à primeira potência,  $T$ , como acontece; não a  $T^2$  nem a algo mais complicado), sendo maior a variação de entropia quanto mais baixa for a temperatura. Em ambos os casos, a desordem adicional é proporcional à intensidade do espirro (à quantidade de energia transferida como calor), ou a alguma potência dessa quantidade (novamente, à primeira potência). Deste modo, a expressão de Clausius ajusta-se bem a esta analogia simples, e convém mantê-la presente ao longo do capítulo, à medida que vemos como aplicar o conceito de entropia e enriquecer a sua interpretação.

Uma variação de entropia é, portanto, o quociente entre a energia (em joules) transferida sob a forma de calor para ou a partir de um sistema e a temperatura (em kelvins) à qual essa transferência ocorre; as suas unidades são joules por kelvin ( $\text{J K}^{-1}$ ). Por exemplo, se mergulharmos um aquecedor de 1 kW num tanque de água a 20 °C (293 K) e o fizermos funcionar durante 10 s, aumentamos a entropia da água em cerca de  $34 \text{ J K}^{-1}$ . Se 100 J de energia saírem de um frasco de água a 20 °C, a sua entropia diminui em  $0,34 \text{ J K}^{-1}$ . A entropia de uma chávena (200 ml) de água a ferver — valor que pode ser calculado por um procedimento um

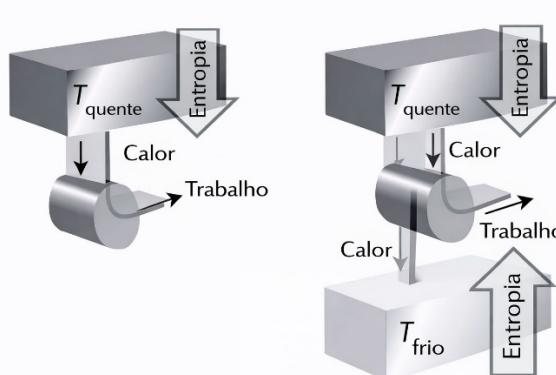
pouco mais elaborado — é cerca de  $200 \text{ J K}^{-1}$  superior à que tem à temperatura ambiente.

Estamos agora prontos para exprimir a segunda lei em termos de entropia e mostrar que uma única formulação capta os enunciados de Kelvin e de Clausius. Começamos por propor o seguinte enunciado da segunda lei:

a entropia do universo aumenta no decurso de qualquer mudança espontânea.

A palavra-chave aqui é *universo*: em termodinâmica, como sempre, significa o sistema em conjunto com os seus arredores. Não há qualquer proibição de o sistema ou os arredores, *individualmente*, sofrerem uma diminuição de entropia, desde que exista uma variação compensatória noutro local.

Para ver como o enunciado de Kelvin está contido no enunciado entrópico, consideremos as variações de entropia nas duas partes de uma máquina térmica que não tem sumidouro frio. Quando o calor abandona a fonte quente, há uma diminuição da entropia dessa fonte. Quando essa energia é transferida para os arredores sob a forma de trabalho, não há qualquer variação de entropia, pois as variações de entropia são definidas em termos de calor transferido, não do trabalho realizado. Não ocorre mais nenhuma mudança. Assim, a variação global é uma diminuição da entropia do universo, o que é contrário à segunda lei. Conclui-se, portanto, que uma máquina sem sumidouro frio não pode produzir trabalho.



11 - Um motor como o negado pela afirmação de Kelvin (à esquerda) implica uma redução da entropia e não é viável. À direita, é mostrada a consequência de fornecer um dissipador frio e descartar parte do calor para o mesmo. O aumento da entropia do dissipador pode superar a redução da entropia da fonte e, no geral, há um aumento da entropia. Tal motor é viável.

Para perceber que uma máquina com sumidouro frio pode produzir trabalho, pensemos numa máquina térmica real. Tal como antes, há uma diminuição de entropia quando a energia abandona a fonte quente sob a forma de calor e não há variação de entropia quando parte desse calor é convertida em trabalho. No entanto, desde que não se converta toda a energia em trabalho, podemos rejeitar uma parte para o sumidouro frio sob a forma de calor. Isso provoca um aumento da entropia do sumidouro e, desde que a sua temperatura seja suficientemente baixa — isto é, desde que seja uma “biblioteca suficientemente silenciosa” — mesmo uma pequena quantidade de calor aí depositada pode originar um aumento de entropia que compense a diminuição de entropia da fonte quente. Globalmente, pode então haver um aumento da entropia do universo, mas apenas se existir um sumidouro frio onde gerar essa contribuição positiva. É por isso que o sumidouro frio é a parte crucial de uma máquina térmica: a entropia só pode aumentar se o sumidouro estiver presente, e a máquina só pode produzir trabalho a partir do calor se, no conjunto, o processo for espontâneo. Não faz qualquer sentido ter de forçar uma máquina a funcionar!

Verifica-se, como pode ser demonstrado com relativa facilidade, que a fração da energia retirada da fonte quente que tem de ser descartada no sumidouro frio — e que, portanto, não está disponível para ser convertida em trabalho — depende apenas das temperaturas da fonte e do sumidouro. Mais ainda, a quantidade mínima de energia que tem de ser descartada, e, portanto, a obtenção da eficiência máxima de conversão de calor em trabalho, é dada exatamente pela fórmula de Carnot. Suponhamos que uma quantidade  $q$  de calor abandona a fonte quente: a entropia diminui de  $\frac{q}{T_{fonte}}$ . Suponhamos que uma quantidade  $q'$  é rejeitada no

sumidouro frio: a entropia aumenta de  $\frac{q'}{T_{sumidoro}}$ . Para que a variação total de entropia seja positiva, a quantidade mínima de calor a rejeitar é tal que  $\frac{q'}{T_{sumidoro}} = \frac{q}{T_{fonte}}$ , e, portanto,  $q' = q \frac{T_{sumidoro}}{T_{fonte}}$ . Isso significa que o trabalho máximo que pode ser realizado é  $q - q'$ , ou  $q \left(1 - \frac{T_{sumidoro}}{T_{fonte}}\right)$ . A eficiência é esse trabalho dividido pelo calor fornecido,  $q$ , o que dá  $eficiência = 1 - \frac{T_{sumidoro}}{T_{fonte}}$ , precisamente a fórmula de Carnot.

Consideremos agora o enunciado de Clausius em termos de entropia. Se uma certa quantidade de energia abandona um corpo frio sob a forma de calor, a sua entropia diminui. Trata-se de uma diminuição grande, porque o corpo está frio — é uma biblioteca silenciosa. A mesma quantidade de calor entra no corpo quente. A entropia aumenta, mas como a temperatura é mais elevada — é uma rua movimentada — o aumento resultante é pequeno, certamente menor do que a diminuição de entropia do corpo frio. Globalmente, há, portanto, uma diminuição de entropia, e o processo não é espontâneo, exatamente como o enunciado de Clausius afirma.

Vemos assim que o conceito de entropia capta os dois enunciados fenomenológicos equivalentes da segunda lei e funciona como o sinalizador da mudança espontânea. A primeira lei e a energia interna identificam, entre todas as mudanças concebíveis, as que são viáveis: um processo só é viável se a energia total do universo se mantiver constante. A segunda lei e a entropia identificam, entre essas mudanças viáveis, as que são espontâneas: um processo viável é espontâneo apenas se a entropia total do universo aumentar.

É curioso notar que o conceito de entropia perturbou profundamente os vitorianos. Eles conseguiam compreender a conservação da energia, pois podiam supor que, no momento da Criação, Deus tinha dotado o mundo com aquilo que teria julgado ser exatamente a quantidade certa, adequada para todo o tempo. Mas que pensar da entropia, que parecia aumentar inexoravelmente? De onde surgia essa entropia? Por que não existia

uma quantidade exata, perfeita e eternamente determinada, desse “recurso” concedido por Deus?

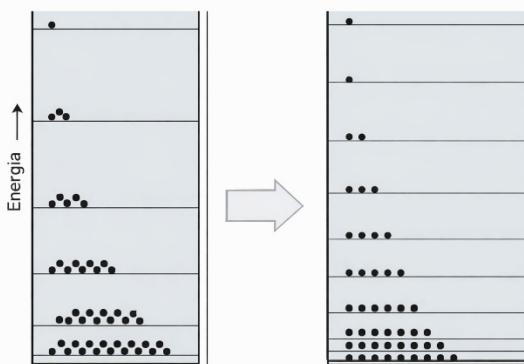
Para resolver estas questões e aprofundar a nossa compreensão do conceito, precisamos agora de passar à interpretação molecular da entropia e à sua leitura como uma medida, em certo sentido, da desordem.

## Imagens de Desordem

Tendo presente a entropia como uma medida de desordem, a variação de entropia que acompanha diversos processos pode ser prevista de forma bastante simples, embora a variação numérica exata exija cálculos mais trabalhosos do que os necessários para esta introdução. Por exemplo, a expansão isotérmica (a temperatura constante) de um gás distribui as suas moléculas — e a sua energia constante — por um volume maior; o sistema torna-se correspondentemente menos ordenado, no sentido em que passa a ser menos provável prever com sucesso onde se encontrará uma determinada molécula e a sua energia, e a entropia aumenta em conformidade.

Uma forma mais sofisticada de chegar à mesma conclusão — e que fornece uma representação mais fiel do que realmente significa “desordem” — consiste em pensar nas moléculas como distribuídas por níveis de energia característicos de partículas confinadas numa região semelhante a uma caixa. A mecânica quântica pode ser usada para calcular esses níveis de energia permitidos (o essencial reduz-se a calcular os comprimentos de onda das ondas estacionárias que cabem entre paredes rígidas e depois interpretar esses comprimentos de onda como energias). O resultado central é que, à medida que as paredes da caixa se afastam, os níveis de energia descem e tornam-se menos espaçados entre si. À temperatura ambiente, milhares de milhões desses níveis de energia estão ocupados pelas moléculas, sendo a distribuição das populações dada pela distribuição de Boltzmann característica dessa temperatura. À medida que a caixa se expande, a distribuição de Boltzmann estende-se por um maior número de níveis de energia e torna-se menos provável que possamos especificar de que nível de energia provém uma molécula se

fizermos uma seleção aleatória. Esta incerteza acrescida quanto ao nível de energia preciso ocupado por uma molécula é aquilo a que realmente chamamos a “desordem” do sistema, e corresponde a um aumento da entropia.



12 - O aumento da entropia de um conjunto de partículas numa região em expansão, semelhante a uma caixa, surge do facto de, à medida que a caixa se expande, as energias permitidas se aproximarem. Mantendo-se a temperatura constante, a distribuição de Boltzmann abrange mais níveis de energia, pelo que a probabilidade de escolher uma molécula de um nível numa seleção aleatória diminui. Ou seja, a desordem e a entropia aumentam à medida que o gás ocupa um volume maior.

Uma descrição semelhante explica a variação de entropia quando a temperatura de uma amostra gasosa é aumentada. Um cálculo simples em termodinâmica clássica, baseado na definição de Clausius, leva-nos a esperar um aumento da entropia com a temperatura. Esse aumento pode ser entendido em termos moleculares porque, à medida que a temperatura aumenta a volume constante, a distribuição de Boltzmann adquire uma cauda mais longa, correspondendo à ocupação de uma gama mais ampla de níveis de energia. Mais uma vez, a diminuição da probabilidade de prever de que nível de energia provém uma molécula numa seleção aleatória corresponde a um aumento da desordem e, portanto, a uma entropia mais elevada.

Este último ponto levanta a questão do valor da entropia ao zero absoluto de temperatura ( $T = 0$ ). De acordo com a distribuição de Boltzmann, a  $T = 0$  apenas o estado de energia mais baixo (o “estado fundamental”) do sistema está ocupado. Isso significa que podemos ter absoluta certeza de que, numa seleção aleatória, escolheremos uma molécula desse único estado fundamental: não existe qualquer incerteza na distribuição de energia, e a entropia é zero.

Estas considerações foram colocadas numa base quantitativa por Ludwig Boltzmann, que propôs que a chamada entropia absoluta de qualquer sistema poderia ser calculada a partir de uma fórmula muito simples:

$$S = k \log W$$

A constante  $k$  é a constante de Boltzmann, que encontrámos no Capítulo 1 na relação entre  $\beta$  e  $T$ , nomeadamente  $\beta = 1/kT$ , e surge aqui apenas para garantir que as variações de entropia calculadas a partir desta equação têm o mesmo valor numérico que as calculadas a partir da expressão de Clausius. De muito maior importância é a quantidade  $W$ , que mede o número de maneiras pelas quais as moléculas de um sistema podem ser organizadas de modo a obter a mesma energia total (o “peso” de uma dada disposição). Esta expressão é muito mais difícil de aplicar do que a expressão da termodinâmica clássica e pertence verdadeiramente ao domínio da termodinâmica estatística, que não é o tema deste livro. Basta dizer que a fórmula de Boltzmann pode ser usada para calcular tanto as entropias absolutas de substâncias — especialmente se tiverem estruturas simples, como um gás — como as variações de entropia que acompanham diversas mudanças, tais como expansão e aquecimento. Em todos os casos, as expressões para as variações de entropia correspondem exatamente às deduzidas a partir da definição de Clausius, e podemos ter confiança de que a entropia clássica e a entropia estatística são a mesma coisa.

É uma nota curiosa de história pessoal o facto de a equação  $S = k \log W$  estar inscrita na lápide de Boltzmann como o seu

magnífico epitáfio, embora ele nunca tenha escrito explicitamente essa equação (ela é devida a Max Planck). Ainda assim, Boltzmann merece bem a sua constante — mesmo que nós não o façamos.

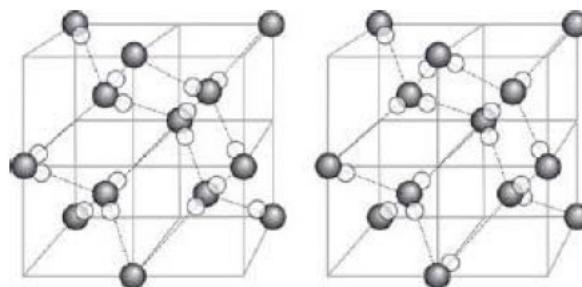
## Sólidos Degenerados

Há várias pequenas subtilezas no que foi exposto anteriormente que agora precisamos de reconhecer explicitamente. Como a expressão de Clausius nos fornece apenas a variação da entropia, ela permite medir a entropia de uma substância à temperatura ambiente relativamente ao seu valor em  $T = 0$ . Em muitos casos, o valor calculado para a temperatura ambiente coincide, dentro do erro experimental, com o valor obtido a partir da fórmula de Boltzmann, usando dados moleculares obtidos por espectroscopia, como comprimentos e ângulos de ligação. Em alguns casos, porém, surge uma discrepância, e a entropia termodinâmica difere da entropia estatística.

Assumimos, sem o comentar, que existe apenas um único estado de energia mínima, um único estado fundamental; nesse caso,  $W = 1$  em  $T = 0$  e a entropia nessa temperatura é nula. Ou seja, na linguagem técnica da mecânica quântica, assumimos que o estado fundamental era não degenerado. Em mecânica quântica, o termo degenerescência — mais uma palavra apropriada pela ciência — refere-se à possibilidade de vários estados diferentes (por exemplo, diferentes planos de rotação ou direções de movimento) corresponderem à mesma energia. Em alguns sistemas, isso não acontece; outros, porém, pode haver muitos estados diferentes do sistema correspondentes à energia mínima. Podemos dizer que os estados fundamentais desses sistemas são altamente degenerados e denotar por  $D$  o número de estados que correspondem a essa energia mínima. (Daqui a pouco darei um exemplo fácil de visualizar.) Se existirem  $D$  estados desse tipo, então, mesmo à temperatura absoluta zero, há apenas uma probabilidade de 1 em  $D$  de prever corretamente, numa seleção às cegas, de qual desses estados degenerados provém uma determinada molécula. Consequentemente, existe desordem no sistema mesmo em  $T = 0$ , e a sua entropia não é nula. Esta entropia não nula de um sistema degenerado em  $T = 0$  chama-se entropia residual do sistema.

O monóxido de carbono sólido fornece um dos exemplos mais simples de entropia residual. Uma molécula de monóxido de carbono, CO, tem uma distribuição de carga elétrica muito uniforme (teoricamente, possui apenas um momento dipolar elétrico muito pequeno), e há pouca diferença de energia entre, no sólido, as moléculas estarem orientadas como ...CO CO CO..., ou ...CO OC CO..., ou em qualquer outra disposição aleatória de orientações. Por outras palavras, o estado fundamental de uma amostra sólida de monóxido de carbono é altamente degenerado. Se cada molécula puder assumir duas orientações possíveis, e existirem N moléculas na amostra, então  $D = 2^N$ . Mesmo em apenas 1 g de monóxido de carbono sólido existem cerca de  $2 \times 10^{22}$  moléculas, pelo que esta degenerescência está longe de ser desprezável. (Vale a pena tentar calcular o valor de D.) O valor da entropia residual é  $k \log D$ , o que resulta em cerca de 0,21 J K<sup>-1</sup> para uma amostra de 1 g, em bom acordo com o valor inferido experimentalmente.

O monóxido de carbono sólido pode parecer um exemplo algo esotérico e de interesse limitado, exceto como ilustração simples. Existe, contudo, uma substância comum, de enorme importância, que também é altamente degenerada no seu estado fundamental: o gelo. Raramente — talvez nunca — pensamos no gelo como um sólido degenerado, mas ele é, e a degenerescência tem origem na localização dos átomos de hidrogénio em torno de cada átomo de oxigénio.



13 - A entropia residual da água, que reflete a sua "degenerescência" a T = 0, surge da variação da localização dos átomos de hidrogénio (as pequenas esferas brancas) entre os átomos de oxigénio (as esferas sombreadas). Embora cada átomo de oxigénio esteja intimamente ligado a dois átomos de hidrogénio e faça uma ligação mais distante

com um átomo de hidrogénio de cada uma das duas moléculas de água vizinhas, existe uma certa liberdade na escolha de quais as ligações que são próximas e quais as que são distantes. Duas das muitas configurações possíveis são mostradas aqui.

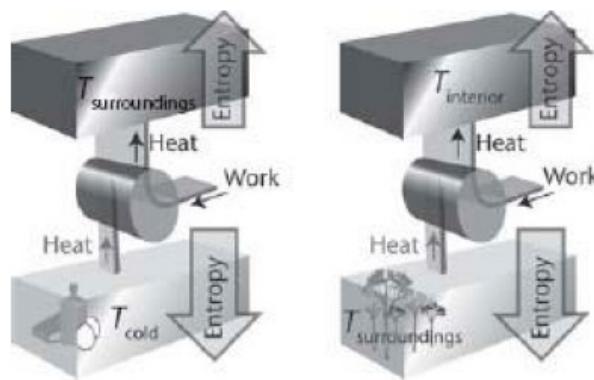
A Figura 13 mostra a origem da degenerescência do gelo. Cada molécula de água é  $\text{H}_2\text{O}$ , com duas ligações O-H curtas e fortes, formando entre si um ângulo de cerca de  $104^\circ$ . A molécula é eletricamente neutra no seu conjunto, mas os eletrões não estão distribuídos uniformemente: cada átomo de oxigénio apresenta regiões de carga ligeiramente negativa em ambos os lados da molécula, e cada átomo de hidrogénio é ligeiramente positivo, devido à atração dos eletrões pelo oxigénio, que é eletronegativo. No gelo, cada molécula de água é rodeada por outras numa disposição tetraédrica, mas os átomos de hidrogénio, ligeiramente positivos, de uma molécula são atraídos para uma das regiões ligeiramente negativas do átomo de oxigénio de uma molécula vizinha. Esta ligação entre moléculas chama-se *ligação de hidrogénio* e é representada por  $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ . Esta ligação é responsável pela entropia residual do gelo, porque existe aleatoriedade em saber se uma ligação particular é do tipo  $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$  ou  $\text{O}\cdots\text{H}-\text{O}$ . Cada molécula de água tem de possuir duas ligações O-H curtas (para ser reconhecida como uma molécula  $\text{H}_2\text{O}$ ) e duas ligações H $\cdots$ O a duas moléculas vizinhas; porém, quais são curtas e quais são longas é quase aleatório. Quando a estatística dessa variabilidade é analisada, conclui-se que a entropia residual de 1 g de gelo deve ser cerca de  $0,19 \text{ J K}^{-1}$ , novamente em excelente concordância com o valor obtido experimentalmente.

## Frigoríficos e Bombas de Calor

O conceito de entropia é o fundamento do funcionamento dos motores térmicos, das bombas de calor e dos frigoríficos. Já vimos que um motor térmico funciona porque o calor é depositado num sumidouro frio, gerando aí desordem que compensa — e, em geral, mais do que compensa — qualquer diminuição de entropia

resultante da extração de energia sob a forma de calor da fonte quente. A eficiência de um motor térmico é dada pela expressão de Carnot. Vemos, a partir dessa expressão, que a maior eficiência é alcançada quando se trabalha com a fonte mais quente possível e o sumidouro mais frio possível. Por isso, num motor a vapor — termo que inclui tanto turbinas a vapor como motores clássicos de pistão — a maior eficiência é obtida utilizando vapor sobreaquecido. A razão fundamental dessa opção de conceção é que a elevada temperatura da fonte minimiza a diminuição de entropia associada à retirada de calor (para passar despercebido, o melhor é espirrar numa rua muito movimentada), de modo que é necessária a geração da menor quantidade possível de entropia no sumidouro frio para compensar essa diminuição, permitindo assim que uma maior fração da energia seja utilizada para realizar o trabalho pretendido.

Um *frigorífico* é um dispositivo destinado a retirar calor de um objeto e a transferir esse calor para o ambiente. Este processo não ocorre espontaneamente porque corresponde a uma diminuição da entropia total. Assim, quando uma determinada quantidade de calor é retirada de um corpo frio (uma biblioteca silenciosa, na analogia do espirro), ocorre uma grande diminuição de entropia. Quando esse calor é libertado no ambiente mais quente, há um aumento de entropia, mas esse aumento é menor do que a diminuição inicial, porque a temperatura é mais elevada (trata-se de uma rua movimentada). Consequentemente, no conjunto, verifica-se uma diminuição líquida da entropia. Utilizámos exatamente este argumento na discussão da formulação de Clausius da segunda lei, que se aplica diretamente a esta situação. Uma reformulação grosseira da afirmação de Clausius é que os frigoríficos não funcionam se não forem ligados.



14 - Os processos envolvidos num frigorífico e numa bomba de calor. Num frigorífico (à esquerda), a entropia do ambiente quente aumenta pelo menos na mesma quantidade pela qual a entropia do sistema (o interior do frigorífico) diminui; este aumento é obtido adicionando-se ao fluxo de energia através da realização de trabalho. Numa bomba de calor (à direita), consegue-se o mesmo aumento líquido de entropia, mas, neste caso, o interesse reside na energia fornecida ao interior da casa.

Para obter um aumento líquido de entropia, é necessário libertar no ambiente mais energia do que aquela que é extraída do objeto frio (é preciso espirrar mais alto na rua movimentada). Para alcançar esse aumento, temos de acrescentar energia ao fluxo. Isso pode ser feito realizando trabalho sobre o sistema, pois o trabalho realizado soma-se ao fluxo de energia (Figura 14). Quando realizamos trabalho, a energia originalmente extraída do corpo frio é aumentada para calor + trabalho, e essa energia total é libertada no ambiente mais quente. Se for realizado trabalho suficiente sobre o sistema, a libertação de uma grande quantidade de energia no ambiente quente produz um grande aumento de entropia e, no conjunto, há um aumento líquido de entropia, permitindo que o processo ocorra. Naturalmente, para gerar o trabalho necessário ao funcionamento do frigorífico, tem de ocorrer noutro local um processo espontâneo, como numa central elétrica distante.

A eficiência da refrigeração é expressa pelo chamado coeficiente de desempenho do sistema. Esta grandeza é definida

como o quociente entre o calor retirado de um objeto frio e o trabalho que tem de ser realizado para concretizar essa transferência. Quanto maior for o coeficiente de desempenho, menos trabalho é necessário para obter uma dada transferência — ou seja, menos energia tem de ser retirada da fonte de alimentação, tornando o frigorífico mais eficiente. Por um cálculo muito semelhante ao apresentado anteriormente, conclui-se que o melhor coeficiente de desempenho que pode ser alcançado por qualquer sistema, quando o objeto a arrefecer (por exemplo, os alimentos) está à temperatura  $T_{frio}$  e o ambiente (por exemplo, a cozinha) está à temperatura  $T_{ambiente}$ , é:

$$\text{Coeficiente de desempenho (frigorífico)} = \frac{1}{\frac{T_{ambiente}}{T_{frio}} - 1}$$

Por exemplo, se o objeto frio for água a 0 °C (273 K) e o frigorífico estiver numa sala a 20 °C (293 K), o coeficiente de desempenho é 14. Assim, para retirar 10 kJ de energia da água a congelar — o suficiente para congelar cerca de 30 g de água —, em condições ideais seria necessário realizar apenas cerca de 0,71 kJ de trabalho. Os frigoríficos reais são muito menos eficientes do que este limite termodinâmico, não só porque há fugas de calor do exterior, mas também porque nem toda a energia fornecida para realizar trabalho se junta ao fluxo energético útil. O ar condicionado é, essencialmente, refrigeração, e este cálculo mostra por que razão é tão dispendioso — e ambientalmente prejudicial — utilizá-lo: é preciso muita energia para lutar contra a Natureza quando esta empunha a segunda lei.

Quando um frigorífico está a funcionar, a energia libertada para o ambiente é a soma da energia extraída do objeto arrefecido e da energia usada para fazer funcionar o aparelho. Esta observação está na base do funcionamento de uma bomba de calor, um dispositivo destinado a aquecer uma região (como o interior de uma casa) bombeando calor do exterior para o interior. Uma bomba de calor é, essencialmente, um frigorífico, em que o objeto arrefecido é o mundo exterior e a transferência de calor é organizada de modo a ocorrer na região a aquecer. Ou seja, o nosso interesse está na

parte de trás do frigorífico, e não no seu interior. O coeficiente de desempenho de uma bomba de calor é definido como o quociente entre a energia total libertada sob a forma de calor na região a aquecer (à temperatura  $T_{interior}$ ) e o trabalho realizado para alcançar essa libertação. Por um cálculo do mesmo tipo que o efetuado para a eficiência de Carnot (que, neste caso, se deixa ao cuidado de quem lê), conclui-se que o melhor coeficiente de desempenho teórico quando a região de onde o calor é extraído está à temperatura  $T_{ambiente}$  é:

$$\text{Coeficiente de desempenho (bomba de calor)} = \frac{1}{1 - \frac{T_{ambiente}}{T_{interior}}}$$

Assim, se a região a aquecer estiver a 20 °C (293 K) e o exterior a 0 °C (273 K), o coeficiente de desempenho é 15. Isto significa que, para libertar 1000 J no interior, é necessário realizar apenas 67 J de trabalho. Por outras palavras, uma bomba de calor com uma potência nominal de 1 kW comporta-se como um aquecedor de 15 kW.

## Abstraindo as Máquinas a Vapor

Começámos este capítulo afirmando que somos todos máquinas a vapor. Com uma interpretação suficientemente abstrata de "máquina a vapor", isso é, sem dúvida, verdade. Sempre que uma estrutura é criada a partir da desordem, esse processo tem de ser impulsionado pela geração de uma desordem ainda maior noutro lugar, de modo que exista um aumento líquido da desordem do universo, entendida no sentido sofisticado que esboçámos. Isso é claramente verdade para uma máquina térmica real, como vimos. Contudo, é, de facto, universalmente verdadeiro.

Por exemplo, num motor de combustão interna, a combustão de um combustível hidrocarbonado resulta na substituição de um líquido compacto por uma mistura de gases que ocupa um volume mais de 2000 vezes superior (e ainda cerca de 600 vezes superior se se tiver em conta o oxigénio consumido). Além disso, a combustão libera energia, e essa energia dispersa-se pelos

arredores. O desenho do motor captura essa dispersão sob a forma de desordem e utiliza-a para construir, por exemplo, uma estrutura a partir de um monte menos ordenado de tijolos, ou para fazer circular uma corrente elétrica (um fluxo ordenado de eletrões) num circuito.

O combustível pode ser alimento. A dispersão que corresponde a um aumento de entropia é o metabolismo do alimento e a dispersão de energia e matéria que esse metabolismo liberta. A estrutura que explora essa dispersão não é uma cadeia mecânica de pistões e engrenagens, mas sim as vias bioquímicas no interior do corpo. A estrutura que essas vias fazem emergir pode ser proteínas montadas a partir de aminoácidos individuais. Assim, à medida que comemos, crescemos. As estruturas podem ser de outro tipo: podem ser obras de arte. Existe ainda outro tipo de estrutura que pode ser gerada ao acoplar-se à energia libertada pela ingestão e digestão: consiste em atividade elétrica organizada no cérebro, construída a partir de atividade elétrica e neuronal aleatória. Assim, à medida que comemos, criamos: criamos obras de arte, de literatura e de compreensão.

A máquina a vapor, na sua forma abstrata enquanto dispositivo que gera movimento organizado (trabalho) a partir da dissipação de energia, explica todos os processos que ocorrem no nosso corpo. Além disso, essa grande máquina a vapor no céu, o Sol, é uma das maiores fontes de construção. Vivemos todos da dissipação espontânea da sua energia e, ao viver, espalhamos desordem pelos nossos arredores: não poderíamos sobreviver sem os arredores. Na sua meditação do século XVII, John Donne estava, sem o saber, a expressar uma versão da segunda lei quando escreveu, dois séculos antes de Carnot, Joule, Kelvin e Clausius, que nenhum homem é uma ilha.

# CAPÍTULO 4

---

## Energia Livre

### A Disponibilidade de Trabalho

---

Energia livre? Certamente que não! Como pode a energia ser livre? Naturalmente, a resposta reside numa subtileza técnica. Por energia livre não se entende que seja gratuita em termos monetários. Em termodinâmica, a liberdade refere-se à energia que está livre para realizar trabalho, em vez de simplesmente se dissipar de um sistema sob a forma de calor.

Vimos que, quando ocorre uma combustão a pressão constante, a energia que pode ser libertada como calor é dada pela variação de entalpia do sistema. Embora possa existir uma variação da energia interna com um certo valor, o sistema, na prática, tem de pagar um imposto aos arredores, no sentido em que parte dessa variação da energia interna tem de ser utilizada para afastar a atmosfera, de modo a criar espaço para os produtos. Nesse caso, a energia que pode ser libertada como calor é menor do que a variação da energia interna. Também é possível haver um reembolso de imposto, no sentido de que, se os produtos de uma reação ocuparem menos volume do que os reagentes, o sistema pode contrair-se. Nesse caso, os arredores realizam trabalho sobre o sistema, a energia é transferida para ele, e o sistema pode libertar mais calor do que aquele que seria previsto apenas pela variação da energia interna: o sistema recicla o trabalho recebido como calor libertado. A entalpia, em suma, é uma ferramenta contabilística para o calor que tem automaticamente em conta o imposto a pagar ou a receber sob a forma de trabalho, permitindo calcular a produção de calor sem necessidade de calcular separadamente as contribuições do trabalho.

Coloca-se agora a questão de saber se um sistema tem necessariamente de pagar um imposto aos arredores para produzir trabalho. Podemos extrair a totalidade da variação da energia interna sob a forma de trabalho, ou parte dessa variação tem de

ser transferida para os arredores como calor, restando menos energia disponível para realizar trabalho? Tem de existir sempre um imposto, sob a forma de calor, que um sistema paga para realizar trabalho? Poderá até existir um reembolso, no sentido de conseguirmos extrair mais trabalho do que aquilo que a variação da energia interna nos levaria a esperar? Em suma, por analogia com o papel da entalpia, existirá uma propriedade termodinâmica que, em vez de se concentrar no calor líquido que um processo pode libertar, se concentre no trabalho líquido?

Encontrámos a propriedade apropriada para o calor — a entalpia — ao considerar a primeira lei. Encontraremos a propriedade apropriada para o trabalho ao considerar a segunda lei e a entropia, porque um processo só pode realizar trabalho se for espontâneo: processos não espontâneos têm de ser forçados através da realização de trabalho, pelo que são piores do que inúteis para produzir trabalho. Para identificar processos espontâneos, devemos notar o aspeto crucial da segunda lei: ela refere-se à entropia do universo, isto é, à soma das entropias do sistema e dos arredores. Segundo a segunda lei, uma mudança espontânea é acompanhada por um aumento da entropia do universo. Um aspeto importante desta ênfase no universo é que um processo pode ser espontâneo, e capaz de produzir trabalho, mesmo sendo acompanhado por uma diminuição da entropia do sistema, desde que ocorra um aumento maior da entropia nos arredores e a entropia total aumente. Sempre que observamos uma aparente redução espontânea da entropia — como quando surge uma estrutura, se forma um cristal, uma planta cresce ou emerge um pensamento — existe sempre um aumento de entropia noutro local que é maior do que a diminuição que acompanha o sistema.

Para avaliar se um processo é espontâneo e, portanto, capaz de produzir trabalho, temos de avaliar as variações de entropia tanto do sistema de interesse como dos arredores. É incômodo ter de efetuar dois cálculos separados, um para o sistema e outro para os arredores. Contudo, desde que estejamos dispostos a restringir a nossa análise a certos tipos de transformação, existe uma forma de combinar os dois cálculos num só e de o realizar focando-nos apenas nas propriedades do sistema. Procedendo dessa forma, poderemos identificar a propriedade termodinâmica que permite

avaliar o trabalho que pode ser extraído de um processo sem ter de calcular separadamente o “imposto térmico”.

## Introduzindo a Energia de Helmholtz

O passo engenhoso consiste em perceber que, se limitarmos as transformações àquelas que ocorrem a volume e temperatura constantes, então a variação da entropia dos arredores pode ser expressa em termos da variação da energia interna do sistema. Isso acontece porque, a volume constante, a única forma de a energia interna de um sistema fechado variar é através da troca de energia sob a forma de calor com os arredores, e esse calor pode ser usado para calcular a variação da entropia dos arredores utilizando a expressão de Clausius para a entropia.

Quando a energia interna de um sistema fechado a volume constante varia de  $\Delta U$ , a totalidade dessa variação de energia tem de se dever a uma transferência de calor com os arredores. Se houver um aumento da energia interna do sistema (por exemplo, se  $\Delta U = +100 \text{ J}$ ), então uma quantidade de calor igual a  $\Delta U$  (isto é, 100 J) tem de fluir dos arredores para o sistema. Os arredores perdem essa quantidade de energia sob a forma de calor e, por isso, a sua entropia varia de  $-\Delta U/T$ , isto é, diminui. Se houver uma diminuição da energia interna do sistema, então  $\Delta U$  é negativo (por exemplo,  $\Delta U = -100 \text{ J}$ ) e uma quantidade igual de calor (neste caso, 100 J) flui para os arredores. A entropia destes aumenta, portanto, de  $-\Delta U/T$  (uma quantidade positiva, porque  $\Delta U$  é negativo quando  $U$  diminui). Em ambos os casos, a variação total da entropia do universo é

$$\Delta S_{total} = \Delta S - \frac{\Delta U}{T}$$

onde  $\Delta S$  é a variação da entropia do sistema. Esta expressão envolve apenas propriedades do sistema. Dentro de momentos iremos utilizá-la na forma

$$-T\Delta S_{total} = \Delta U - T\Delta S$$

que se obtém multiplicando ambos os membros por T e alterando a ordem dos termos no segundo membro.

Para tornar o cálculo mais elegante, introduzimos uma combinação da energia interna e da entropia do sistema chamada energia de Helmholtz, representada por A, e definida como

$$A = U - TS$$

O fisiologista e físico alemão Hermann von Helmholtz (1821–1894), cujo nome esta grandeza evoca, foi responsável por formular a lei da conservação da energia, além de ter feito contribuições fundamentais para a ciência da sensação, do daltonismo, da propagação nervosa, da audição e da termodinâmica em geral.

A temperatura constante, uma variação da energia de Helmholtz resulta de variações de U e de S, e

$$\Delta A = \Delta U - T\Delta S,$$

exatamente como acabámos de obter para

$$-T\Delta S_{total}.$$

Assim, uma variação de A é apenas uma forma disfarçada da variação da entropia total do universo quando a temperatura e o volume do sistema permanecem constantes. A implicação importante deste resultado é que, como as transformações espontâneas correspondem a aumentos positivos da entropia total do universo, então, desde que limitemos a nossa atenção a processos a temperatura e volume constantes, as transformações espontâneas correspondem a uma diminuição da energia de Helmholtz do sistema. A restrição das condições a temperatura e volume constantes permitiu-nos exprimir a espontaneidade apenas em termos das propriedades do sistema: a sua energia interna, temperatura e entropia.

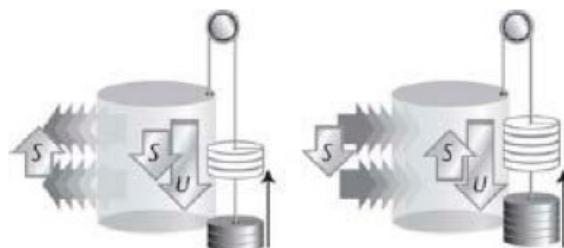
Provavelmente parece mais natural que uma transformação espontânea corresponda a uma diminuição de uma grandeza: no mundo quotidiano, as coisas tendem a cair para baixo, não para cima. No entanto, não se deixe enganar pela sedução da familiaridade: a tendência natural de  $A$  para diminuir é apenas um artefacto da sua definição. Como a energia de Helmholtz é uma versão disfarçada da entropia total do universo, a mudança de direção de “entropia total a aumentar” para “energia de Helmholtz a diminuir” reflete simplesmente a forma como  $A$  é definida. Se examinar a expressão de  $\Delta A$  sem ter em mente a sua derivação, verá que se obtém um valor negativo quando  $\Delta U$  é negativo (uma diminuição da energia interna do sistema) e  $\Delta S$  é positivo. Poderá então ser tentado a concluir que os sistemas tendem para energias internas mais baixas e entropias mais elevadas. Essa seria uma interpretação errada. O facto de um  $\Delta U$  negativo favorecer a espontaneidade resulta de ele representar a contribuição (através de  $-\Delta U/T$ ) da entropia dos arredores. O único critério de mudança espontânea em termodinâmica é o aumento da entropia total do universo.

Para além de a energia de Helmholtz ser um indicador de espontaneidade, ela desempenha outro papel fundamental: indica-nos o trabalho máximo que pode ser extraído quando um processo ocorre a temperatura constante. Isso torna-se claro a partir da expressão de Clausius para a entropia ( $\Delta S = q_{rev}/T$ , rearranjada como  $q_{rev} = T\Delta S$ ): o termo  $T\Delta S$  é o calor transferido para os arredores num processo reversível. Mas  $\Delta U$  é igual à soma das transferências de calor e de trabalho com os arredores; a diferença que sobra depois de contabilizar o calor transferido,  $\Delta U - T\Delta S$ , é a variação de energia devida exclusivamente à realização de trabalho. É por esta razão que  $A$  também é conhecida como a função trabalho e recebe o símbolo  $A$  (porque *Arbeit* é a palavra alemã para trabalho). Mais comumente, porém,  $A$  é chamada uma *energia livre*, sugerindo que indica a energia de um sistema que está livre para realizar trabalho.

Este último ponto torna-se mais claro quando pensamos na natureza molecular da energia de Helmholtz. Como vimos no Capítulo 2, o trabalho corresponde a movimento uniforme nos arredores, como o movimento de todos os átomos de um peso na

mesma direção. O termo  $TS$  que aparece na definição  $A = U - TS$  tem as dimensões de uma energia e pode ser interpretado como uma medida da energia que está armazenada de forma desordenada no sistema, sendo  $U$  a energia total. A diferença  $U - TS$  é, portanto, a energia que está armazenada de forma ordenada. Podemos então pensar que apenas a energia armazenada de forma ordenada está disponível para provocar movimento ordenado — isto é, trabalho — nos arredores. Assim, apenas a diferença  $U - TS$  entre a energia total e a energia “desordenada” é energia livre para realizar trabalho.

Uma forma mais rigorosa de compreender a energia de Helmholtz é pensar no significado das variações do seu valor. Suponha que ocorre um certo processo num sistema que provoca uma variação da energia interna  $\Delta U$  e corresponde a uma diminuição da entropia, isto é,  $\Delta S$  é negativo. O processo só será espontâneo e capaz de produzir trabalho se a entropia dos arredores aumentar de um valor compensatório, igual a  $\Delta S$  (Figura 15). Para que esse aumento ocorra, parte da variação da energia interna tem de ser libertada como calor, pois apenas as transferências de calor resultam em variações de entropia. Para obter um aumento de entropia de magnitude  $\Delta S$ , segundo a expressão de Clausius, o sistema tem de libertar uma quantidade de calor de magnitude  $T\Delta S$ . Isso significa que apenas  $\Delta U - T\Delta S$  pode ser libertado sob a forma de trabalho.



15 - À esquerda, ocorre um processo num sistema que provoca uma variação da energia interna  $\Delta U$  e uma diminuição da entropia. A energia deve ser dissipada sob a forma de calor para o meio envolvente de modo a gerar uma entropia compensatória, de modo a que menos que  $\Delta U$  possa ser libertado como trabalho. À direita, ocorre um

processo com um aumento de entropia, e o calor pode fluir para o sistema, mas ainda assim corresponder a um aumento da entropia total; como resultado, mais do que  $\Delta U$  pode ser libertado como trabalho.

De acordo com esta interpretação,  $T\Delta S$  é um imposto que os arredores exigem ao sistema para compensar a redução da entropia do sistema, e apenas  $\Delta U - T\Delta S$  fica disponível para o sistema pagar como trabalho. No entanto, suponha que a entropia do sistema aumenta no decurso do processo. Nesse caso, o processo já é espontâneo e não é necessário pagar qualquer imposto aos arredores. Mais do que isso: os arredores podem até fornecer energia sob a forma de calor ao sistema, pois conseguem tolerar uma diminuição da sua entropia e, ainda assim, a entropia do universo continuará a aumentar. Por outras palavras, o sistema pode receber um reembolso de imposto. Esse afluxo de energia sob a forma de calor aumenta a energia interna do sistema e esse aumento pode ser usado para realizar mais trabalho do que na ausência desse afluxo. Isso também é captado pela definição da energia de Helmholtz: quando  $\Delta S$  é positivo,  $-T\Delta S$  é uma quantidade negativa e soma-se a  $\Delta U$  em vez de lhe ser subtraída, e  $\Delta A$  torna-se maior do que  $\Delta U$ . Neste caso, pode extrair-se mais trabalho do que aquele que seria esperado considerando apenas  $\Delta U$ .

Alguns números podem dar uma noção concreta destas ideias. Quando se queima 1 L de gasolina, produzem-se dióxido de carbono e vapor de água. A variação da energia interna é de 33 MJ, o que nos diz que, se a combustão ocorrer a volume constante (num recipiente resistente e selado), serão libertados 33 MJ sob a forma de calor. A variação da entalpia é 0,13 MJ inferior à variação da energia interna. Este valor indica-nos que, se a combustão ocorrer num recipiente aberto para a atmosfera, será libertada uma quantidade de calor ligeiramente menor (menos 0,13 MJ) do que 33 MJ. Repare que se libera menos calor neste segundo caso porque 0,13 MJ foram utilizados para afastar a atmosfera e criar espaço para os produtos gasosos, ficando assim menos energia disponível como calor. A combustão é acompanhada por um

aumento da entropia, porque se produzem mais moléculas gasosas do que as que são consumidas (produzem-se dezasseis moléculas de  $\text{CO}_2$  e dezoito de  $\text{H}_2\text{O}$  por cada vinte e cinco moléculas de  $\text{O}_2$  consumidas, um aumento líquido de nove moléculas gasosas). Pode calcular-se que  $\Delta S = +8 \text{ kJ K}^{-1}$ . Segue-se que a variação da energia de Helmholtz do sistema é  $-35 \text{ MJ}$ . Assim, se a combustão tivesse lugar num motor, a quantidade máxima de trabalho que poderia ser obtida seria  $35 \text{ MJ}$ . Note que este valor é superior ao de  $\Delta U$ , porque o aumento da entropia do sistema abriu a possibilidade de calor fluir para o sistema como um reembolso de imposto, com uma diminuição correspondente da entropia dos arredores, mantendo ainda assim positiva a variação da entropia total. É talvez reconfortante notar que recebe um reembolso de imposto por cada quilómetro que conduz — mas este é o reembolso da Natureza, não o do ministro das Finanças.

## Introduzindo a Energia de Gibbs

A discussão até agora refere-se a todos os tipos de trabalho. Em muitos casos, não estamos interessados no trabalho de expansão, mas sim no trabalho que pode ser extraído, por exemplo, eletricamente de uma célula eletroquímica, ou no trabalho realizado pelos nossos músculos quando nos movimentamos. Tal como a entalpia ( $H = U + pV$ ) é usada para acomodar automaticamente o trabalho de expansão quando este não é de interesse direto, é possível definir outro tipo de energia livre que tenha o trabalho de expansão automaticamente em conta e concentre a nossa atenção no trabalho que não é de expansão. A *energia de Gibbs*, representada por  $G$ , é definida como  $G = A + pV$ . Josiah Willard Gibbs (1839–1903), cujo nome esta grandeza evoca, é justamente considerado um dos pais fundadores da termodinâmica química. Trabalhou na Universidade de Yale durante toda a sua vida e era conhecido pela sua reserva pública. O seu trabalho, extenso e subtil, foi publicado numa revista que hoje consideramos obscura (*The Transactions of the Connecticut Academy of Science*) e só foi devidamente apreciado depois de interpretado pelos seus sucessores.

Do mesmo modo que  $\Delta A$  nos diz o trabalho total que um processo pode realizar a temperatura constante, a variação da energia de Gibbs,  $\Delta G$ , indica a quantidade de trabalho não associado à expansão que um processo pode realizar, desde que a transformação ocorra a temperatura e pressão constantes. Tal como não é realmente possível dar uma interpretação molecular simples da entalpia, que é essencialmente um engenhoso artifício contabilístico, também não é possível fornecer uma explicação simples da natureza molecular da energia de Gibbs. Para os nossos propósitos, é suficiente pensá-la, à semelhança da energia de Helmholtz, como uma medida da energia que está armazenada de forma ordenada e que, por isso, está livre para realizar trabalho útil.

Há ainda outro “tal como” a assinalar. Assim como uma variação da energia de Helmholtz é uma expressão disfarçada da variação da entropia total do universo quando um processo ocorre a volume e temperatura constantes (recordese que  $\Delta A = -T\Delta S_{\text{total}}$ ), sendo os processos espontâneos caracterizados por uma diminuição de  $A$ , também a variação da energia de Gibbs pode ser identificada com a variação da entropia total do universo para processos que ocorrem a pressão e temperatura constantes:  $\Delta G = -T\Delta S_{\text{total}}$ . Deste modo, o critério de espontaneidade de um processo a pressão e temperatura constantes é que  $\Delta G$  seja negativo:

a volume e temperatura constantes, um processo é espontâneo se corresponder a uma diminuição da energia de Helmholtz;

a pressão e temperatura constantes, um processo é espontâneo se corresponder a uma diminuição da energia de Gibbs.

Em ambos os casos, a origem profunda da espontaneidade é o aumento da entropia do universo; contudo, em cada situação, conseguimos expressar esse aumento apenas em termos das propriedades do sistema, sem necessidade de efetuar um cálculo separado para os arredores. A energia de Gibbs é de enorme importância na química e na bioenergética, o estudo da utilização da energia em sistemas biológicos. A maioria dos processos em química e em biologia ocorre a temperatura e pressão constantes

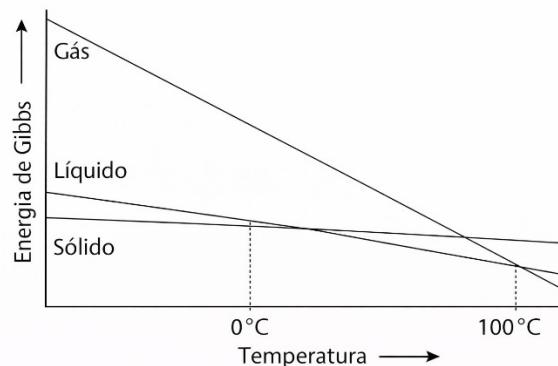
e, por isso, para decidir se são espontâneos e capazes de produzir trabalho não associado à expansão, é necessário considerar a energia de Gibbs. De facto, quando químicos e biólogos utilizam o termo “energia livre”, quase sempre se estão a referir à energia de Gibbs.

## A Termodinâmica da Congelação

Há três aplicações que irei discutir aqui. Uma é a descrição termodinâmica das transições de fase (como a congelação e a ebullição; uma fase é uma forma de uma dada substância, como as fases sólida, líquida e vapor da água), outra é a capacidade de uma reação impulsionar outra no seu sentido não espontâneo (como quando metabolizamos alimentos no nosso corpo e depois caminhamos ou pensamos), e a terceira é o estabelecimento do equilíbrio químico (como quando uma pilha elétrica se esgota).

A energia de Gibbs de uma substância pura diminui à medida que a temperatura aumenta. Podemos perceber como chegar a essa conclusão a partir da definição  $G = H - TS$ , observando que a entropia de uma substância pura é invariavelmente positiva. Assim, à medida que  $T$  aumenta, o termo  $TS$  torna-se maior e subtrai cada vez mais a  $H$ , fazendo com que  $G$  diminua. A energia de Gibbs de 100 g de água líquida, por exemplo, comporta-se como ilustrado na Figura 16 pela linha assinalada como “líquido”. A energia de Gibbs do gelo comporta-se de modo semelhante. No entanto, como a entropia de 100 g de gelo é inferior à de 100 g de água — porque as moléculas estão mais ordenadas num sólido do que no emaranhado de moléculas que constitui um líquido — a energia de Gibbs não diminui tão acentuadamente, sendo representada pela linha assinalada como “sólido” na ilustração. A entropia de 100 g de vapor de água é muito maior do que a do líquido, porque as moléculas de um gás ocupam um volume muito maior e se distribuem aleatoriamente por esse volume. Como resultado, a energia de Gibbs do vapor diminui muito rapidamente com o aumento da temperatura, como mostra a linha assinalada como “gás” na ilustração. A baixas temperaturas, podemos estar certos de que a entalpia do sólido é inferior à do líquido (porque é necessária energia para fundir um sólido) e que a entalpia do líquido

é inferior à do vapor (porque é necessária energia para vaporizar um líquido). É por isso que desenhámos as energias de Gibbs a partir das suas posições relativas à esquerda da ilustração.



16 - A diminuição da energia livre de Gibbs com o aumento da temperatura para as três fases de uma substância. A fase mais estável corresponde à menor energia livre de Gibbs; assim, o sólido é o mais estável a baixas temperaturas, seguido do líquido e, por fim, do gás (vapor). Se a curva do gás tiver uma inclinação mais acentuada, pode intercetar a curva do sólido antes da curva do líquido, caso em que o líquido nunca será a fase estável e o sólido sublimará diretamente para o estado gasoso.

A característica importante é que, embora a energia de Gibbs do líquido seja superior à do sólido a baixas temperaturas, as duas linhas cruzam-se a uma determinada temperatura (0 °C, 273 K, no caso da água à pressão atmosférica normal) e, a partir daí, o líquido passa a ter uma energia de Gibbs inferior à do sólido. Vimos que a direção natural da mudança a pressão constante é a de diminuir a energia de Gibbs (correspondendo, recorde-se, a um aumento da entropia total), pelo que podemos inferir que, a baixas temperaturas, a forma sólida da água é a mais estável, mas que, quando a temperatura atinge 0 °C, o líquido se torna mais estável e a substância funde espontaneamente.

A energia de Gibbs do líquido mantém-se a mais baixa das três fases até que a linha do vapor, que desce acentuadamente, a intersetá. Para a água, à pressão atmosférica normal, essa

interseção ocorre a 100 °C (373 K) e, a partir dessa temperatura, o vapor é a forma mais estável da água. O sistema evolui espontaneamente para uma energia de Gibbs mais baixa, pelo que a vaporização é espontânea acima de 100 °C: o líquido entra em ebulação.

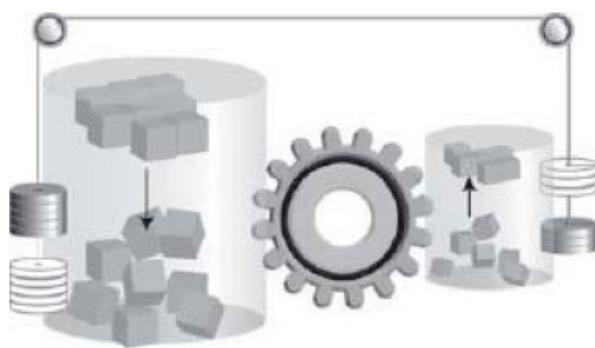
Não existe garantia de que a linha do “líquido” intersetate a linha do “sólido” antes de a linha do “vapor” ter descido e cruzado primeiro a linha do “sólido”. Nesse caso, a substância faz uma transição direta do sólido para o vapor, sem passar por uma fase líquida intermédia. Este processo chama-se *sublimação*. O gelo seco (dióxido de carbono sólido) comporta-se desta forma, convertendo-se diretamente em dióxido de carbono gasoso.

Todas as mudanças de fase podem ser expressas termodinamicamente de modo semelhante, incluindo fusão, congelação, condensação, vaporização e sublimação. Discussões mais elaboradas permitem também analisar o efeito da pressão sobre as temperaturas às quais ocorrem as transições de fase, pois a pressão afeta de forma diferente a posição das linhas que mostram a dependência da energia de Gibbs com a temperatura, deslocando em consequência os pontos de interseção. O efeito da pressão sobre as linhas do gráfico para a água explica um exemplo familiar: a pressão suficientemente baixa, a linha do “líquido” não intersetata a linha do “sólido” antes de a linha do “vapor” descer abruptamente, e a água também sublima. Este comportamento explica o desaparecimento da geada numa manhã de inverno, quando o gelo desaparece diretamente sem passar pelo estado líquido.

## Viver à Custa da Energia de Gibbs

Os nossos corpos vivem à custa da energia de Gibbs. Muitos dos processos que constituem a vida são reações não espontâneas, razão pela qual nos decompomos e apodrecemos quando morremos e essas reações que sustentam a vida deixam de continuar. Um exemplo simples (em princípio) é a construção de uma molécula de proteína através da ligação, numa sequência rigorosamente controlada, de numerosas moléculas individuais de aminoácidos. A construção de uma proteína não é um processo espontâneo, pois é

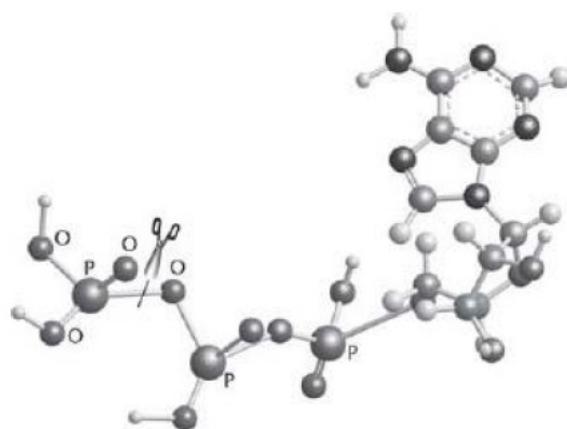
necessário criar ordem a partir da desordem. No entanto, se a reação que constrói a proteína estiver acoplada a uma reação fortemente espontânea, então esta última pode impulsionar a primeira, tal como a combustão de um combustível num motor pode ser utilizada para acionar um gerador elétrico e produzir um fluxo ordenado de eletrões, uma corrente elétrica. Uma analogia útil é a de um peso que pode ser elevado ao ser acoplado a um peso mais pesado, que eleva o peso mais leve à medida que cai (Figura 17).



17 - Um processo que corresponde a um grande aumento da energia total (representado aqui por um aumento da desordem à esquerda) pode impulsionar um processo em que a ordem emerge da desordem (à direita). Isto é análogo a um peso pesado em queda ser capaz de levantar um peso mais leve.

Na biologia, uma reação “peso pesado” de enorme importância envolve a molécula adenosina trifosfato (ATP). Esta molécula consiste num grupo volumoso e numa cauda formada por três grupos alternados de fósforo e oxigénio (daí o “tri” e o “fosfato” no seu nome). Quando um grupo fosfato terminal é removido por reação com água (Figura 18), formando adenosina difosfato (ADP), ocorre uma diminuição substancial da energia de Gibbs, resultante em parte do aumento de entropia quando o grupo é libertado da cadeia. As enzimas no organismo utilizam esta diminuição da energia de Gibbs — este peso pesado em queda — para provocar a ligação de aminoácidos e construir gradualmente uma molécula de proteína. São necessárias cerca de três moléculas de ATP para ligar dois aminoácidos; assim, a construção de uma proteína típica com

cerca de 150 grupos de aminoácidos requer a energia libertada por aproximadamente 450 moléculas de ATP.



18 - Um modelo molecular do trifosfato de adenosina (ATP). Alguns dos átomos de fósforo (P) e de oxigénio (O) estão assinalados. A energia é libertada quando o grupo fosfato terminal é quebrado no local indicado pela linha. A molécula de ADP resultante necessita de ser "recarregada" com um novo grupo fosfato: esta recarga é realizada pelas reações envolvidas na digestão e no metabolismo dos alimentos.

As moléculas de ADP, os invólucros "mortos" das moléculas de ATP, são demasiado valiosas para serem simplesmente descartadas. São reconvertidas em moléculas de ATP através do acoplamento a reações que libertam ainda mais energia de Gibbs — atuando como pesos ainda mais pesados — e que voltam a ligar um grupo fosfato a cada uma delas. Estas reações de peso pesado são as reações do metabolismo dos alimentos que precisamos de ingerir regularmente. Esses alimentos podem ser materiais que foram levados à existência por reações ainda mais pesadas — reações que libertam ainda mais energia de Gibbs — e, em última análise, pelos processos nucleares que ocorrem no Sol.

## Equilíbrio Químico

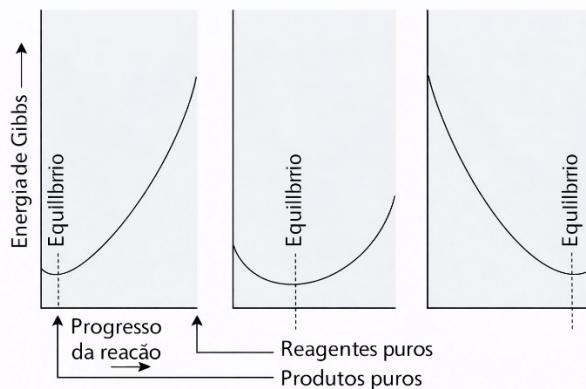
A nossa última ilustração da utilidade da energia de Gibbs é de importância crucial em química. É uma característica bem

conhecida das reações químicas que todas elas avançam até uma condição conhecida como equilíbrio, na qual ainda estão presentes alguns reagentes (os materiais iniciais) e a reação parece ter parado antes de todos os reagentes se terem convertido em produtos. Em alguns casos, a composição correspondente ao equilíbrio é praticamente constituída apenas por produtos e diz-se que a reação é completa. Ainda assim, mesmo nesse caso, existem uma ou duas moléculas de reagentes entre a miríade de moléculas de produto. A reação explosiva do hidrogénio com o oxigénio para formar água é um exemplo. Por outro lado, algumas reações parecem não ocorrer de todo. No entanto, em equilíbrio, existem uma ou duas moléculas de produto entre a miríade de moléculas de reagente. A dissolução do ouro em água é um exemplo. Muitas reações situam-se entre estes extremos, com reagentes e produtos, ambos presentes em quantidades apreciáveis, sendo de grande interesse em química compreender qual a composição correspondente ao equilíbrio e como esta responde às condições, como a temperatura e a pressão. Um ponto importante sobre o equilíbrio químico é que, quando este é atingido, a reação não pára simplesmente. Ao nível molecular, tudo é agitação: os reagentes formam produtos e os produtos decompõem-se em reagentes, mas ambos os processos ocorrem a velocidades iguais, pelo que não há qualquer alteração líquida. O equilíbrio químico é um equilíbrio *dinâmico* e, por isso, permanece sensível às condições: a reação não está simplesmente ali, inerte.

A energia de Gibbs é a chave. Mais uma vez, notamos que, a temperatura e pressão constantes, um sistema tende a evoluir no sentido de diminuir a energia de Gibbs. Ao aplicar este princípio às reações químicas, precisamos de saber que a energia de Gibbs da mistura reacional depende da sua composição. Essa dependência tem duas origens. Uma delas é a diferença entre as energias de Gibbs dos reagentes puros e dos produtos puros: à medida que a composição passa de reagentes puros para produtos puros, a energia de Gibbs passa de um valor para o outro. A segunda contribuição provém da mistura de reagentes e produtos, que contribui para a entropia do sistema e, portanto, através de  $G = H - TS$ , também para a energia de Gibbs. Esta contribuição é nula para reagentes puros e para produtos puros (onde não há nada para

misturar) e é máxima quando reagentes e produtos estão ambos presentes em abundância e a mistura é extensa.

Quando ambas as contribuições são tidas em conta, verifica-se que a energia de Gibbs passa por um mínimo para uma composição intermédia. Essa composição corresponde ao equilíbrio. Qualquer composição à esquerda ou à direita desse mínimo possui uma energia de Gibbs mais elevada, e o sistema tende espontaneamente a migrar para energias de Gibbs mais baixas, atingindo a composição correspondente ao equilíbrio. Se a composição já estiver no equilíbrio, a reação não tem tendência para avançar em nenhum dos sentidos. Em alguns casos (Figura 19), o mínimo situa-se muito à esquerda, muito próximo dos reagentes puros, e a função de Gibbs atinge o seu valor mínimo depois de apenas algumas moléculas de produto se terem formado (como no caso da dissolução do ouro em água). Noutros casos, o mínimo situa-se muito à direita, sendo necessário consumir praticamente todos os reagentes antes de o mínimo ser atingido (como na reação entre hidrogénio e oxigénio).



19 - A variação da energia de Gibbs de uma mistura reacional à medida que esta passa de reagentes puros para produtos puros. Em cada caso, a composição de equilíbrio, que já não apresenta uma tendência líquida de variação, ocorre no mínimo da curva.

Uma experiência quotidiana de uma reação química que atinge o equilíbrio é uma pilha elétrica descarregada. Numa pilha, uma reação química faz circular elétrões através de um circuito externo,

depositando eletrões num elétrodo e retirando-os de outro. Este processo é espontâneo no sentido termodinâmico, e podemos imaginá-lo a ocorrer à medida que os reagentes selados na pilha se convertem em produtos e a composição migra da esquerda para a direita na Figura 19. A energia de Gibbs do sistema diminui e, a dada altura, atinge o seu valor mínimo. A reação química atingiu o equilíbrio. Já não tem tendência para se transformar em produtos e, por conseguinte, já não tem tendência para fazer circular eletrões no circuito externo. A reação atingiu o mínimo da sua energia de Gibbs e a pilha — embora não as reações microscópicas ainda em curso no seu interior — está morta.

# CAPÍTULO 5

---

## A Terceira Lei A Inatingibilidade do Zero

---

Introduzi a temperatura, a energia interna e a entropia. Essencialmente, toda a termodinâmica pode ser expressa em termos destas três grandezas. Introduzi também a entalpia, a energia de Helmholtz e a energia de Gibbs; porém, estas são apenas quantidades convenientes de contabilidade, não novos conceitos fundamentais. A terceira lei da termodinâmica não está propriamente no mesmo patamar que as duas primeiras, e alguns chegaram a defender que nem sequer é uma lei da termodinâmica. Desde logo, porque não inspira a introdução de uma nova função termodinâmica. No entanto, torna possível a aplicação das restantes.

Indícios da terceira lei já estavam presentes nas consequências da segunda lei, quando considerámos as suas implicações para a refrigeração. Vimos que o coeficiente de desempenho de um frigorífico depende da temperatura do corpo que se pretende arrefecer e da temperatura do meio envolvente. Esse coeficiente de desempenho tende para zero à medida que a temperatura do corpo arrefecido se aproxima do zero. Ou seja, é necessário realizar uma quantidade de trabalho cada vez maior — e, no limite, infinita — para retirar energia de um corpo sob a forma de calor à medida que a sua temperatura se aproxima do zero absoluto.

Há ainda outro indício da natureza da terceira lei na nossa discussão da segunda. Vimos que existem duas abordagens à definição de entropia: a termodinâmica, expressa pela definição de Clausius, e a estatística, expressa pela fórmula de Boltzmann. Elas não são exatamente a mesma coisa: a definição termodinâmica refere-se a variações de entropia; a definição estatística refere-se a uma entropia absoluta. Esta última diz-nos que um sistema completamente ordenado, sem desordem posicional nem desordem

térmica — em suma, um sistema no seu estado fundamental não degenerado — tem entropia nula, independentemente da composição química da substância. A primeira, contudo, deixa em aberto a possibilidade de a entropia ter um valor diferente de zero a  $T = 0$  e de diferentes substâncias apresentarem diferentes entropias a essa temperatura. A terceira lei é o elo final na confirmação de que as definições de Boltzmann e de Clausius se referem à mesma propriedade e, portanto, legitima a interpretação das variações de entropia calculadas por métodos termodinâmicos como variações da desordem do sistema, entendida no sentido ligeiramente mais sofisticado discutido no Capítulo 3. Além disso, torna possível utilizar dados obtidos por medições térmicas, como as capacidades térmicas, para prever a composição de sistemas reacionais em equilíbrio. A terceira lei tem ainda algumas implicações problemáticas, sobretudo para quem procura atingir temperaturas muito baixas.

## Frio Extremo

Como é habitual na termodinâmica clássica, concentramo-nos em observações feitas fora do sistema de interesse, isto é, no seu meio envolvente, e fechamos a mente, pelo menos inicialmente, a qualquer conhecimento ou preconceito que possamos ter sobre a estrutura molecular do sistema. Ou seja, para estabelecer uma lei da termodinâmica clássica, procedemos de forma inteiramente fenomenológica.

Acontecem coisas interessantes à matéria quando é arrefecida até temperaturas muito baixas. Por exemplo, a versão original da supercondutividade — a capacidade de certas substâncias conduzirem electricidade com resistência nula — foi descoberta quando se tornou possível arrefecer a matéria até à temperatura do hélio líquido (cerca de 4 K). O próprio hélio líquido exibe a propriedade extraordinária da *superfluidez*, a capacidade de fluir sem viscosidade e de subir pelas paredes do recipiente que o contém, quando é arrefecido até cerca de 1 K. O desafio, em parte porque ele existe, é arrefecer a matéria até ao próprio zero absoluto. Outro desafio, ao qual regressaremos mais adiante, é explorar se é possível — e até se faz sentido — arrefecer a matéria

até temperaturas abaixo do zero absoluto; quebrar, por assim dizer, a barreira da temperatura.

As experiências para arrefecer a matéria até ao zero absoluto revelaram-se muito difíceis, não apenas devido à quantidade crescente de trabalho que tem de ser realizada para extrair uma dada quantidade de calor de um objeto à medida que a sua temperatura se aproxima de zero. Com o tempo, aceitou-se que é impossível atingir o zero absoluto utilizando uma técnica térmica convencional; isto é, um frigorífico baseado no modelo de máquina térmica que discutimos no Capítulo 3. Esta observação empírica constitui o conteúdo da versão fenomenológica da terceira lei da termodinâmica:

**nenhuma sequência finita de processos cíclicos consegue arrefecer um corpo até ao zero absoluto.**

Esta é uma afirmação negativa; mas já vimos que a primeira e a segunda leis também podem ser expressas como negações (não ocorre variação da energia interna num sistema isolado, nenhuma máquina térmica funciona sem um sumidouro frio, e assim por diante), pelo que isso não enfraquece o seu alcance. Note-se que a afirmação se refere a um processo cíclico: pode haver outros tipos de processo capazes de arrefecer um objeto até ao zero absoluto, mas o dispositivo utilizado não se encontrará no mesmo estado em que estava inicialmente.

Recorde-se que, no Capítulo 1, introduzimos a grandeza  $\beta$  como uma medida mais natural da temperatura (com  $\beta = 1/kT$ ), correspondendo o zero absoluto a um valor infinito de  $\beta$ . A terceira lei, tal como a enunciámos, transposta para um mundo em que as pessoas usam  $\beta$  para expressar a temperatura, parece quase autoevidente, pois passa a ser: «nenhuma sequência finita de processos cíclicos consegue arrefecer um corpo até  $\beta$  infinito», o que é como dizer que nenhuma escada finita pode ser usada para atingir o infinito. Deve haver mais na terceira lei do que as aparências sugerem.

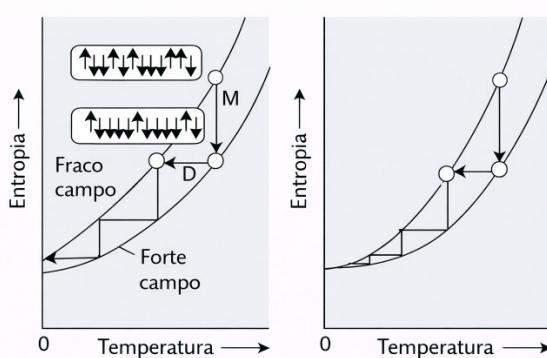
## Atingir o Zero

Observámos que os termodinamicistas se entusiasmam quando absolutamente nada acontece e que negações podem ter consequências seriamente positivas, desde que se pense cuidadosamente nas suas implicações. O caminho para uma implicação positiva, neste caso, passa pela entropia, e precisamos de considerar de que modo a terceira lei interfere com a definição termodinâmica de entropia. Para isso, é necessário refletir sobre a forma como se alcançam temperaturas muito baixas.

Suponhamos que o sistema consiste em moléculas que possuem cada uma um eletrão. É preciso saber que um eletrão tem a propriedade de spin, que, para os nossos propósitos, podemos encarar como um movimento real de rotação. Por razões enraizadas na mecânica quântica, um eletrão roda a uma velocidade fixa e pode fazê-lo no sentido dos ponteiros do relógio ou no sentido contrário relativamente a uma dada direção. Estes dois estados de spin são representados por  $\uparrow$  e  $\downarrow$ . O movimento de rotação do eletrão dá origem a um campo magnético, e podemos pensar em cada eletrão como se fosse um minúsculo íman em barra, orientado numa de duas direções possíveis. Na presença de um campo magnético aplicado, as duas orientações dos ímanes em barra associadas aos dois estados de spin têm energias diferentes, e a distribuição de Boltzmann pode ser usada para calcular a pequena diferença de populações a uma dada temperatura. À temperatura ambiente haverá ligeiramente mais spins de menor energia  $\downarrow$  do que spins de maior energia  $\uparrow$ . Se, de alguma forma, fosse possível converter alguns spins  $\uparrow$  em spins  $\downarrow$ , a diferença de populações corresponderia a uma temperatura mais baixa, e ter-se-ia arrefecido a amostra. Se fosse possível fazer com que todos os spins fossem  $\downarrow$ , então teria sido atingido o zero absoluto.

Representaremos a amostra à temperatura ambiente e na ausência de um campo magnético por algo como  $\dots\downarrow\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow\downarrow\uparrow\downarrow\dots$ , com uma distribuição aleatória de spins  $\downarrow$  e  $\uparrow$ . Estes spins estão em contato térmico com o resto do material da amostra e partilham a mesma temperatura. Agora aumentamos o campo magnético mantendo a amostra em contato térmico com o meio envolvente.

Como a amostra pode ceder energia ao meio envolvente, as populações de spins eletrónicos ajustam-se. A amostra passa a algo como  $\dots \uparrow \downarrow \uparrow \downarrow \uparrow \downarrow \uparrow \downarrow \uparrow \dots$ , com uma ligeira predominância de spins  $\downarrow$  sobre spins  $\uparrow$ . A disposição dos spins contribui para a entropia e, portanto, podemos concluir que, como a distribuição de spins é menos aleatória do que inicialmente (porque é mais provável obter um  $\downarrow$  numa seleção ao acaso), a entropia da amostra diminuiu (Figura 20). Ou seja, ao aumentar o campo magnético e permitir que a energia escape à medida que os spins eletrónicos se realinhjam, reduz-se a entropia da amostra. Consideremos agora o que acontece quando se isola termicamente a amostra do meio envolvente e se reduz gradualmente o campo aplicado até zero. Um processo que ocorre sem transferência de energia sob a forma de calor chama-se adiabático, como vimos no Capítulo 1, pelo que este passo é o da «desmagnetização adiabática», que dá nome ao processo. Como o processo é adiabático, a entropia de toda a amostra (os spins e o seu meio imediato) permanece constante. Os spins eletrónicos deixam de ter um campo magnético contra o qual se alinhar e retomam a sua disposição aleatória de maior entropia, como  $\dots \downarrow \uparrow \uparrow \downarrow \uparrow \downarrow \downarrow \uparrow \downarrow \dots$  Contudo, como não há variação da entropia total da amostra, a entropia das moléculas que transportam os eletrões tem de diminuir, o que corresponde a uma diminuição da temperatura. A magnetização isotérmica seguida de desmagnetização adiabática arrefeceu a amostra.



20 - O processo de desmagnetização adiabática para atingir baixas temperaturas. As setas representam o alinhamento de spin dos elétrões da amostra. A primeira etapa (M) é a magnetização isotérmica, que aumenta o alinhamento dos

spins; a segunda etapa (D) é a desmagnetização adiabática, que preserva a entropia e, por isso, corresponde a uma redução da temperatura. Se as duas curvas não se encontrassem em  $T = 0$ , seria possível reduzir a temperatura a zero (como se mostra à esquerda). O facto de uma sequência finita de ciclos não levar a temperatura a zero (como se mostra à direita) implica que as curvas se encontram em  $T = 0$ .

De seguida, repete-se o processo. Magnetiza-se isotermicamente a amostra agora mais fria, isola-se termicamente e reduz-se o campo de forma adiabática. Este ciclo reduz um pouco mais a temperatura da amostra. Em princípio, pode-se repetir este processo cíclico e arrefecer gradualmente a amostra até qualquer temperatura desejada.

Neste ponto, porém, o lobo escondido na terceira lei sacode a sua pele de cordeiro. Se a entropia da substância com e sem o campo magnético aplicado se comportasse como mostrado na metade esquerda da Figura 20, então seria possível escolher uma série de mudanças cíclicas que levassem a amostra até  $T = 0$  num número finito de passos. Não foi possível atingir o zero absoluto por este método. A implicação é que a entropia não se comporta como no gráfico da esquerda, mas deve comportar-se como no da direita da ilustração, com as duas curvas a coincidirem em  $T = 0$ .

Há outros processos que poderíamos conceber para tentar alcançar o zero absoluto de forma cíclica. Por exemplo, poder-se-ia pegar num gás, comprimi-lo isotermicamente e depois deixá-lo expandir adiabaticamente até ao seu volume inicial. A expansão adiabática de um gás realiza trabalho e, como não entra calor no sistema, a energia interna diminui. Como vimos, a energia interna de um gás resulta em grande parte da energia cinética das suas moléculas, pelo que a expansão adiabática tem de conduzir ao abrandamento dessas moléculas e, portanto, a uma diminuição da temperatura. À primeira vista, poder-se-ia esperar repetir este ciclo de compressão isotérmica e expansão adiabática e, assim, baixar a temperatura até zero. No entanto, verifica-se que o efeito da expansão adiabática sobre a temperatura diminui à medida que a

temperatura baixa, frustrando a possibilidade de utilizar esta técnica.

Uma técnica ainda mais elaborada envolveria uma reação química em que um reagente A fosse convertido num produto B, se encontrasse um percurso adiabático para recriar A, e se continuasse este ciclo. Mais uma vez, uma análise cuidadosa mostra que a técnica falha em atingir o zero absoluto porque as entropias de A e B convergem para o mesmo valor à medida que a temperatura se aproxima de zero.

A característica comum deste fracasso coletivo reside na convergência das entropias das substâncias para um valor comum quando  $T$  se aproxima de zero. Assim, podemos substituir a formulação fenomenológica da terceira lei por uma versão ligeiramente mais sofisticada, expressa em termos de entropia:

a entropia de toda a substância pura, perfeitamente cristalina, aproxima-se do mesmo valor à medida que a temperatura se aproxima de zero.

Note-se que as evidências experimentais e a terceira lei não nos dizem qual é o valor absoluto da entropia de uma substância em  $T = 0$ . Tudo o que a lei implica é que todas as substâncias têm a mesma entropia em  $T = 0$ , desde que tenham estados fundamentais não degenerados — isto é, sem ordem residual resultante de desordem posicional do tipo característico do gelo. No entanto, é conveniente e sensato escolher esse valor comum da entropia de todas as substâncias perfeitamente cristalinas como zero, chegando-se assim à formulação convencional «entrópica» da terceira lei:

a entropia de todas as substâncias perfeitamente cristalinas é zero em  $T = 0$ .

A terceira lei não introduz uma nova função termodinâmica e, por isso, não é do mesmo tipo das outras três: limita-se a implicar que a entropia pode ser expressa numa escala absoluta.

## Algumas Consequências Técnicas

À primeira vista, a terceira lei parece ser importante apenas para aquela fração minúscula da humanidade que luta por bater recordes de baixas temperaturas (que, diga-se de passagem, se situam atualmente em cerca de 0,000 000 000 1 K para sólidos e aproximadamente 0,000 000 000 5 K para gases — temperaturas em que as moléculas se deslocam tão lentamente que demoram cerca de 30 segundos a percorrer uma polegada). A lei pareceria, assim, irrelevante para o mundo quotidiano, ao contrário das outras três leis da termodinâmica, que governam a nossa vida diária com uma relevância quase assustadora.

De facto, não existem consequências urgentes da terceira lei para o quotidiano. No entanto, há consequências sérias para quem trabalha em laboratórios. Em primeiro lugar, a terceira lei elimina uma das idealizações mais queridas da ciência: a do gás perfeito. Um gás perfeito — um fluido que pode ser considerado como um enxame caótico de moléculas independentes em movimento aleatório vigoroso — é frequentemente tomado como ponto de partida para muitas discussões e formulações teóricas em termodinâmica. Porém, a terceira lei exclui a sua existência a  $T = 0$ . Os argumentos são demasiado técnicos para serem reproduzidos aqui, mas todos decorrem do facto de a entropia se anular quando a temperatura se aproxima de zero. Existem, no entanto, remendos técnicos para aquilo que poderiam parecer ferimentos fatais no tecido da termodinâmica, e a disciplina sobrevive a este ataque das suas próprias leis. Outra consequência técnica importante é que uma das principais aplicações da termodinâmica à química reside no uso de dados térmicos — em particular, capacidades térmicas medidas ao longo de uma gama de temperaturas — para calcular a composição de equilíbrio das reações e, assim, decidir se uma reação é provável de ser bem-sucedida ou não, bem como otimizar as condições da sua implementação industrial. A terceira lei fornece a chave para esta aplicação, que não seria possível se as entropias das substâncias fossem diferentes à temperatura absoluta zero.

## Temperaturas Abaixo de Zero

O zero absoluto é inalcançável — num certo sentido. Não se deve ler demasiado na terceira lei, pois, na forma que exprime a impossibilidade de atingir o zero absoluto, ela refere-se a processos que mantêm o equilíbrio térmico e são cílicos. A lei deixa em aberto a possibilidade de existirem processos não cílicos capazes de atingir o zero absoluto. A questão consequente, e intrigante, que então pode surgir é se será possível conceber técnicas especiais que levem uma amostra para o “outro lado” do zero, onde a temperatura “absoluta” é negativa, seja lá o que isso signifique.

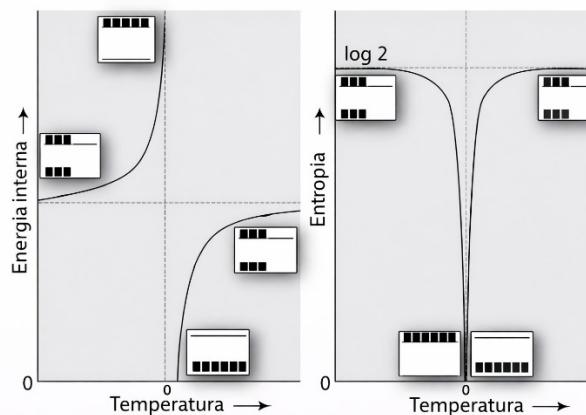
Para compreender o que significa um corpo ter uma temperatura abaixo de zero — paradoxalmente, abaixo do seu valor mínimo possível — é necessário recordar, do Capítulo 1, que  $T$  é um parâmetro que surge na distribuição de Boltzmann e que especifica as populações dos níveis de energia disponíveis. O caso mais simples, e na prática o mais facilmente realizável, é considerar um sistema que tenha apenas dois níveis de energia: um estado fundamental e um segundo estado acima dele em energia. Um exemplo real é o spin de um eletrão num campo magnético, do tipo já referido neste capítulo. Como já foi mencionado, porque estes dois estados de spin correspondem a orientações opostas do íman em barra, têm energias diferentes.

De acordo com a distribuição de Boltzmann, a todas as temperaturas finitas haverá mais eletrões no estado de menor energia (o estado  $\downarrow$ ) do que no de maior energia (o estado  $\uparrow$ ). A  $T = 0$ , todos os eletrões estarão no estado fundamental (todos  $\downarrow$ ) e a entropia será zero. À medida que a temperatura aumenta, os eletrões migram para o estado superior, e tanto a energia interna como a entropia aumentam. Quando a temperatura se torna infinita, os eletrões distribuem-se igualmente pelos dois estados, com metade  $\downarrow$  e metade  $\uparrow$ . A entropia atingiu então o seu valor máximo, que, segundo a fórmula de Boltzmann, é proporcional a  $\log 2$ .

Note-se, de passagem, que uma temperatura infinita não significa que todos os eletrões estejam no estado superior: a temperatura infinita corresponde a populações iguais nos dois

estados. Esta é uma conclusão geral: se um sistema tiver muitos níveis de energia, então, a temperatura infinita, todos os estados estarão igualmente povoados.

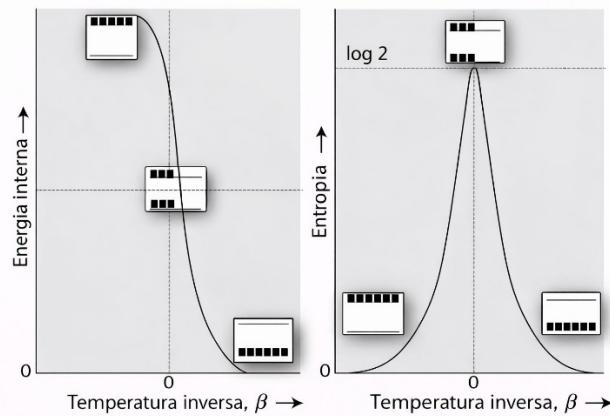
Suponha-se agora que  $T$  é negativa, por exemplo  $-300$  K. Quando  $T$  assume um valor negativo na distribuição de Boltzmann, prevê-se que a população do estado superior seja maior do que a do estado inferior. Por exemplo, se a 300 K a razão de populações estado superior : estado inferior for 1 : 5, então ao definir  $T = -300$  K obtém-se uma razão de 5 : 1, com cinco vezes mais spins eletrónicos no estado de maior energia do que no de menor energia. Definindo  $T = -200$  K, a razão passa a 11 : 1, e com  $T = -100$  K a razão é 125 : 1. A  $-10$  K, a população do estado superior é quase 1 000 000 000 000 000 000 000 vezes maior. Repare como, à medida que a temperatura se aproxima de zero a partir de valores negativos ( $-300$  K,  $-200$  K,  $-100$  K, ...), a população migra quase exclusivamente para o estado superior. De facto, imediatamente abaixo de zero, a população está inteiramente no estado superior; imediatamente acima de zero, está inteiramente no estado inferior. Vimos que, à medida que a temperatura aumenta de zero até infinito, a população migra do estado inferior até que ambos os estados fiquem igualmente povoados. À medida que a temperatura diminui de zero até menos infinito, a população migra do estado superior para o estado fundamental, e em menos infinito as populações voltam a ser iguais.



21 - Variação da (esquerda) energia interna e da (direita) entropia para um sistema de dois níveis. As expressões para estas duas propriedades podem ser calculadas para temperaturas negativas, como se mostra à esquerda de cada

ilustração. Logo acima de  $T = 0$ , todas as moléculas se encontram no estado fundamental; logo abaixo de  $T = 0$ , todas se encontram no estado superior. À medida que a temperatura se torna infinita em qualquer direção, as populações igualam-se.

Vimos no Capítulo 1 que a temperatura inversa, especificamente  $\beta = 1/kT$ , é uma medida mais natural da temperatura do que  $T$  em si. Que a humanidade não tenha adotado  $\beta$  torna-se particularmente evidente quando, em vez de representar a energia em função de  $T$ , como na Figura 21, a representamos em função de  $\beta$ : na Figura 22 obtemos uma curva suave e contínua, em vez do salto desagradável em  $T = 0$  observado no primeiro gráfico. Deve também notar que existe uma grande extensão de  $\beta$  para valores elevados de  $\beta$ , correspondentes a temperaturas muito baixas, e não deve surpreender que haja muito espaço para física interessante à medida que  $T$  se aproxima de zero. No entanto, ficamos presos à inconveniência de  $T$  em vez da comodidade suave de  $\beta$ .



22 - O mesmo sistema da Figura 21, mas traçado em função de  $\beta$  em vez de  $T$ . A energia interna varia suavemente ao longo da gama.

Se conseguíssemos conceber um sistema no qual existissem mais eletrões  $\uparrow$  (de alta energia) do que  $\downarrow$  (de baixa energia), então, pela distribuição de Boltzmann, atribuir-lhe-íamos uma temperatura negativa. Assim, se conseguíssemos um sistema com

cinco vezes mais eletrões  $\uparrow$  do que  $\downarrow$ , então, para a mesma separação de energias assumida na discussão anterior, reportaríamos a temperatura como  $-300\text{ K}$ . Se obtivéssemos uma razão de  $11 : 1$ , a temperatura seria  $-200\text{ K}$ , e assim sucessivamente. Note que é mais fácil obter temperaturas extremamente baixas (a aproximar-se de menos infinito), porque estas correspondem a desequilíbrios muito pequenos de populações, enquanto grandes desequilíbrios correspondem a temperaturas imediatamente abaixo de zero. Se a temperatura for  $-1\,000\,000\text{ K}$ , a razão de populações é apenas  $1,0005 : 1$ , uma diferença de apenas  $0,05\%$ .

A entropia acompanha estas alterações na distribuição de populações. Assim, tal como  $S$  aumenta de zero até  $\log 2$  (em unidades apropriadas) quando  $T$  sobe de zero até infinito, também aumenta de zero até  $\log 2$  a temperaturas infinitamente negativas. Em ambos os lados de zero sabemos exatamente em que estado se encontra cada eletrão ( $\downarrow$  logo acima de zero e  $\uparrow$  logo abaixo de zero), pelo que  $S = 0$ . Em ambos os extremos de infinito, os dois estados estão igualmente povoados, pelo que uma seleção aleatória dá probabilidades iguais de obter  $\uparrow$  ou  $\downarrow$ . Deve refletir sobre estas figuras em termos de  $\beta$  em vez de  $T$ .

A grande questão é saber se a inversão de uma população em equilíbrio térmico (isto é, de Boltzmann) pode ser realizada. Pode, mas não por procedimentos termodinâmicos. Existem várias técnicas experimentais para polarizar — como se diz — um conjunto de spins eletrónicos ou nucleares, recorrendo a impulsos de energia de radiofrequência. De facto, existe um dispositivo do quotidiano que utiliza temperaturas negativas: o laser. O princípio essencial de um laser é produzir grandes quantidades de átomos ou moléculas num estado excitado e depois estimulá-los a libertar a sua energia coletivamente. O que designámos como estados  $\downarrow$  e  $\uparrow$  de um eletrão pode ser encarado como o análogo dos estados de menor e maior energia de um átomo ou molécula no material do laser, e a população invertida de que depende o efeito laser corresponde a uma temperatura absoluta negativa. Todos os dispositivos com laser que usamos em casa, como leitores de CD e DVD, funcionam a temperaturas abaixo de zero.

## Termodinâmica Abaixo de Zero

O conceito de temperatura negativa aplica-se, na prática, apenas a sistemas que possuem dois níveis de energia. Conseguir uma distribuição de populações por três ou mais níveis de energia que possa ser expressa por uma distribuição de Boltzmann com um valor formalmente negativo da temperatura é muito mais difícil e altamente artificial. Além disso, as temperaturas negativas levam-nos efetivamente para fora do domínio da termodinâmica clássica, porque têm de ser artificialmente produzidas e, em geral, não persistem por mais do que períodos muito curtos. Ainda assim, é possível — e interessante — refletir sobre as propriedades termodinâmicas de sistemas que apresentam temperaturas formalmente negativas.

A primeira lei é robusta e independente da forma como as populações se distribuem pelos estados disponíveis. Assim, numa região de temperatura negativa, a energia conserva-se e a energia interna pode ser alterada realizando trabalho ou explorando uma diferença de temperatura.

A segunda lei mantém-se válida porque a definição de entropia continua a ser válida, mas as suas implicações são diferentes. Suponha-se que a energia sai de um sistema sob a forma de calor a uma temperatura negativa. De acordo com a expressão de Clausius, a entropia do sistema aumenta: a variação de energia é negativa (por exemplo,  $-100\text{ J}$ ) e a temperatura também é negativa (por exemplo,  $-200\text{ K}$ ), pelo que o quociente é positivo (neste caso,  $(-100\text{ J})/(-200\text{ K}) = +0,5\text{ J K}^{-1}$ ). Esta conclusão pode ser compreendida a nível molecular considerando um sistema de dois níveis: imagine uma população invertida, com elevada energia, mas baixa entropia, a perder parte da sua energia e a regressar a uma situação de populações mais equilibradas, correspondente a uma condição de elevada entropia ( $\log 2$ ). Assim, à medida que a energia é perdida, a entropia aumenta. De modo semelhante, se a energia sob a forma de calor entrar num sistema de temperatura negativa, a entropia do sistema diminui (se entrarem  $100\text{ J}$  num sistema a  $-200\text{ K}$ , a variação de entropia é  $(+100\text{ J})/(-200\text{ K}) = -0,5\text{ J K}^{-1}$ ). Neste caso, o estado de maior energia torna-se ainda

mais povoado, conduzindo a uma maior desigualdade de populações, aproximando-se da situação em que toda a população se encontra no estado superior e a entropia é próxima de zero.

A segunda lei explica também o “arrefecimento” de um sistema com temperatura negativa. Suponha-se que o calor sai desse sistema: a sua entropia aumenta, como vimos. Se essa energia entrar nos arredores a uma temperatura positiva, a entropia destes também aumenta. Assim, há um aumento global da entropia quando o calor é transferido de uma região de temperatura negativa para uma de temperatura positiva “normal”. Quando as populações do primeiro sistema se equilibram, podemos tratá-lo como tendo uma temperatura positiva muito elevada, próxima do infinito. A partir desse ponto, temos um sistema muito quente comum em contato com um sistema mais frio, e a entropia continua a aumentar à medida que o calor flui do primeiro para o segundo. Em suma, a segunda lei implica que haverá uma transferência espontânea de calor de um sistema de temperatura negativa para um sistema de temperatura positiva, e que o processo continuará até que as temperaturas dos dois sistemas se igualem. A única diferença relativamente à discussão convencional é que, quando um dos sistemas tem temperatura negativa, o calor flui do sistema com a temperatura mais baixa (negativa) para o sistema com a temperatura mais alta (positiva).

Se ambos os sistemas tiverem temperatura negativa, o calor flui do sistema com a temperatura mais elevada (menos negativa) para o sistema com a temperatura mais baixa (mais negativa). Para compreender esta conclusão, suponha-se que um sistema a  $-100\text{ K}$  perde  $100\text{ J}$  sob a forma de calor: a entropia aumenta em  $(-100\text{ J})/(-100\text{ K}) = 1\text{ J K}^{-1}$ . Se esse mesmo calor for depositado num sistema a  $-200\text{ K}$ , a variação de entropia é  $(+100\text{ J})/(-200\text{ K}) = -0,5\text{ J K}^{-1}$ . Assim, no total, a entropia dos dois sistemas aumenta em  $0,5\text{ J K}^{-1}$  e o fluxo de calor de  $-100\text{ K}$  (a temperatura mais elevada) para  $-200\text{ K}$  é espontâneo.

A eficiência de um motor térmico, que é uma consequência direta da segunda lei, continua a ser dada pela expressão de Carnot:  $\varepsilon = 1 - T_{\text{sumidouro}} / T_{\text{fonte}}$ . Contudo, se a temperatura do reservatório frio for negativa, a eficiência do motor pode ser

superior a 1. Por exemplo, se a temperatura da fonte quente for 300 K e a do sumidouro frio for -200 K, a eficiência é 1,67: pode obter-se mais trabalho do motor do que o calor extraído da fonte quente. A energia adicional provém, na realidade, do sumidouro frio, porque, como vimos, retirar calor a um reservatório com temperatura negativa aumenta a sua entropia. De certo modo, à medida que a população invertida do sumidouro frio (negativo) regressa a uma distribuição mais equilibrada, a energia libertada contribui para o trabalho produzido pelo motor.

Se tanto a fonte como o sumidouro de um motor térmico estiverem a temperaturas negativas, a eficiência é inferior a 1, e o trabalho realizado corresponde à conversão da energia retirada como calor do reservatório "mais quente", isto é, o menos negativo.

A terceira lei requer uma leve modificação devido à descontinuidade das propriedades térmicas de um sistema ao atravessar  $T = 0$ . Do lado "normal" de zero, basta reformular a lei dizendo que "é impossível, num número finito de ciclos, arrefecer qualquer sistema até zero". Do outro lado de zero, a lei assume a forma: "é impossível, num número finito de ciclos, aquecer qualquer sistema até zero". Não creio, porém, que alguém deseje tentar fazê-lo.

## Conclusão

Chegámos ao fim da nossa viagem. Vimos que a termodinâmica, o estudo das transformações de energia, é um campo de enorme amplitude e que sustenta e clarifica muitos dos conceitos mais comuns do quotidiano, como temperatura, calor e energia. Vimos também que nasceu da reflexão sobre medições das propriedades de amostras macroscópicas, mas que a interpretação molecular dos seus conceitos enriquece profundamente a nossa compreensão desses mesmos conceitos.

As três primeiras leis introduzem, cada uma, uma propriedade sobre a qual assenta todo o edifício da termodinâmica. A lei zero introduziu o conceito de temperatura, a primeira lei introduziu a energia interna e a segunda lei introduziu a entropia. A primeira lei delimitou as mudanças possíveis no universo: aquelas que

conservam a energia. A segunda lei identificou, entre essas mudanças possíveis, as que são espontâneas — aquelas que têm tendência a ocorrer sem que seja necessário realizar trabalho para as provocar. A terceira lei fez coincidir as formulações molecular e empírica da termodinâmica, unindo as duas correntes.

Onde optei por não avançar foi em dois domínios que emergem da termodinâmica ou recorrem a analogias com ela. Não abordei o ainda inseguro campo da termodinâmica fora do equilíbrio, onde se tenta derivar leis relativas à taxa a que um processo produz entropia enquanto decorre. Também não tratei das extraordinárias — e compreensíveis — analogias com a teoria da informação, onde o conteúdo de uma mensagem está intimamente relacionado com a definição estatística de entropia da termodinâmica. Não mencionei ainda outros aspetos que alguns consideram centrais para uma compreensão profunda da termodinâmica, como o facto de as suas leis, em particular a segunda lei, terem natureza estatística e, por isso, admitirem falhas momentâneas quando as moléculas flutuam para configurações inesperadas.

O que procurei cobrir foram os conceitos nucleares, conceitos que nasceram, em essência, do motor a vapor, mas que se estendem até abranger o surgimento de um pensamento. Este pequeno e poderoso conjunto de leis move verdadeiramente o universo, tocando e iluminando tudo aquilo que conhecemos.

## Leituras Adicionais

---

Se desejar aprofundar algum destes temas, aqui ficam algumas sugestões. Escrevi sobre a conservação da energia e o conceito de entropia em *O Dedo de Galileu: As Dez Grandes Ideias da Ciência* (Oxford University Press, 2003), aproximadamente a este nível, mas de forma ligeiramente menos quantitativa. Em *The Second Law* (W. H. Freeman & Co., 1997) procurei demonstrar os conceitos e as implicações dessa lei sobretudo de forma pictórica, inventando um pequeno universo onde é possível ver cada átomo. Tratamentos mais rigorosos podem ser encontrados nos meus vários manuais. Por ordem crescente de complexidade, são eles *Chemical Principles: The Quest for Insight* (com Loretta Jones, W. H. Freeman & Co., 2010), *Elements of Physical Chemistry* (com Julio de Paula, Oxford University Press e W. H. Freeman & Co., 2009) e *Physical Chemistry* (com Julio de Paula, Oxford University Press e W. H. Freeman & Co., 2010).

Naturalmente, outros autores escreveram de forma admirável sobre estas leis. Posso apontar-lhe o relato mais autoritativo, *Thermodynamics*, de G. N. Lewis e M. Randall (McGraw-Hill, 1923; revisto por K. S. Pitzer e L. Brewer, 1961). Outros textos úteis e razoavelmente acessíveis que constam das minhas estantes são *The Theory of Thermodynamics*, de J. R. Waldram (Cambridge University Press, 1985), *Applications of Thermodynamics*, de B. D. Wood (Addison-Wesley, 1982), *Entropy Analysis*, de N. C. Craig (VCH, 1992), *Entropy in Relation to Incomplete Knowledge*, de K. G. Denbigh e J. S. Denbigh (Cambridge University Press, 1985), e *Statistical Mechanics: A Concise Introduction for Chemists*, de B. Widom (Cambridge University Press, 2002).

# Índice de Símbolo e Unidades

A energia de Helmholtz

$\beta$  (beta) =  $1/kT$

c coeficiente de desempenho

C capacidade térmica

D degeneração

Delta  $X$ ,  $\Delta X = X_{\text{final}} - X_{\text{initial}}$

E energia

$\epsilon$  (epsilon) eficiência

g aceleração da queda livre

G energia de Gibbs

H entalpia

J joule

k contante de Boltzmann

K kelvin

kg kilograma

m massa

m metro

p pressão

q energia transferida como calor

S entropia

s segundo

T temperatura

U energia interna

W watt

W peso do arranjo

w energia transferida como trabalho

# Leituras Recomendadas

---

## MOLÉCULAS

Uma Introdução Muito Breve

Philip Ball

Os processos que ocorrem numa única célula viva são semelhantes aos de uma cidade fervilhante de habitantes moleculares que se movem, comunicam, cooperam e competem. Nesta Introdução Muito Breve, Philip Ball adota uma abordagem não tradicional da química, concentrando-se naquilo que a química poderá vir a ser ao longo deste século, em vez de apresentar um levantamento do seu passado.

Explora o papel da molécula dentro e à nossa volta — como, por exemplo, um único ovo fertilizado pode crescer e tornar-se num Mozart multicelular, o que torna a seda de aranha insolúvel no orvalho da manhã, e de que modo este dinamismo molecular está a ser captado no laboratório, prometendo reinventar a química como a ciência criativa central do século.

Quase nenhum aspeto dos entusiasmantes avanços da investigação molecular no início do século XXI ficou por abordar e, ao fazê-lo, Ball apresentou uma visão imaginativa e pessoal, que é tão instrutiva quanto agradável de ler.

**Harry Kroto, Prémio Nobel da Química de 1996**

Um relato claro da forma como os químicos veem o mundo molecular... o texto é enriquecido com numerosas referências históricas e literárias, e é acessível ao leitor sem formação em química.

**THES, 04/01/2002**

## LÓGICA

Uma Introdução Muito Breve

Graham Priest

A lógica é frequentemente percecionada como um tema esotérico, com pouco a ver com o resto da filosofia e ainda menos com a vida real. Nesta introdução viva e acessível, Graham Priest mostra quão errada é essa conceção. Explora as raízes filosóficas da disciplina, explicando como a lógica formal moderna lida com questões que vão desde a existência de Deus e a realidade do tempo até aos paradoxos da autorreferência, da mudança e da probabilidade.

Ao longo do livro, são explicadas as ideias fundamentais da lógica formal em termos simples e não técnicos, bem como as pressões filosóficas às quais essas ideias responderam. Trata-se de um livro para qualquer pessoa que alguma vez tenha ficado intrigada perante um raciocínio.

**Uma introdução deliciosa e envolvente aos conceitos básicos da lógica. Sem fugir aos problemas, Priest consegue sempre manter a discussão acessível e instrutiva.**

**Adrian Moore, St Hugh's College, Oxford**

**Uma excelente forma de abrir o apetite pela lógica... Mesmo que não leia mais nenhum livro sobre lógica moderna além deste, sairá com uma compreensão mais profunda e mais ampla da razão de ser da lógica.**

**Chris Mortensen, Universidade de Adelaide**

## FILOSOFIA

Uma Introdução Muito Breve

Edward Craig

Este livro vivo e envolvente é a introdução ideal para qualquer pessoa que alguma vez se tenha interrogado sobre o que é a filosofia ou para que serve.

Edward Craig defende que a filosofia não é uma atividade vinda de outro planeta: aprender sobre ela é apenas uma questão de alargar e aprofundar aquilo que a maioria de nós já faz. Mostra que a filosofia não é um mero passatempo intelectual: pensadores como Platão, autores budistas, Descartes, Hobbes, Hume, Hegel, Darwin, Mill e de Beauvoir responderam a necessidades e acontecimentos reais — grande parte do seu trabalho molda as nossas vidas ainda hoje, e muitas das suas preocupações continuam a ser as nossas.

**Uma introdução vigorosa e envolvente que fala ao filósofo que existe em cada um de nós.**

**John Cottingham, Universidade de Reading**

Aborda muitas das questões filosóficas centrais num estilo envolvente e estimulante... Edward Craig já é famoso como editor da melhor obra extensa sobre filosofia (a Routledge Encyclopedia); agora merece ser ainda mais conhecido como autor de uma das melhores obras breves.

**Nigel Warburton, The Open University**