
As Leis da Termodinâmica: contexto histórico, definições e aplicações

| **Jailton dos Santos Filho**
GEEL

RESUMO

Corria o ano da graça de 1850, quando o físico alemão Rudolf Julius Emanuel Clausius (1822-1888) tornava público o seu artigo “Poggendorff’s Annalen der Physik”, em que enunciava a primeira e a segunda leis da Termodinâmica. Simultânea e independentemente, o cientista norte-irlandês William Thomson (1824-1907), o Lord Kelvin, também formulava dois princípios equivalentes. Desta feita, se fosse possível conferir a esses momentos um registro de nascimento, diríamos que a publicação desses dois trabalhos marcou o surgimento da Termodinâmica, de onde vem sua origem etimológica vinda do grego *thérme* (calor) + *dýnamis* (força). Neste artigo, mostra-se como a Termodinâmica se tornou elo fundamental da Física, evidenciando as etapas históricas de sua consolidação, ponderando e apresentando as definições das quatro leis que compõem o escopo do estudo desse ramo da Ciência.

Palavras-chave: Termodinâmica, Leis, Definições, Aplicações.



■ INTRODUÇÃO

As interações moleculares são fundamentais à formação da vida. Os processos microscópicos da matéria tornam-se apreciáveis a nível macroscópico, sendo as suas implicações observadas no cotidiano. A Termodinâmica surge como o meio de identificar, mensurar e estudar de que maneira o grau de agitação molecular de um dado corpo (sistema) influencia na conservação de energia do universo analisado. Este trabalho tem o fim de apresentar as formulações das leis que regem a Termodinâmica, evidenciando o contexto histórico do surgimento de cada uma delas, bem como suas aplicações e implicações no cotidiano.

■ DESENVOLVIMENTO

Lei Zero

Calor é o fluxo da energia térmica associada à agitação molecular de um corpo (sistema). Força é a grandeza responsável por alterar o estado inercial de um objeto, variando sua velocidade ou mudando sua trajetória, conseqüentemente causando aceleração. A ciência da Termodinâmica, por sua vez, se atém a estudar as interações energéticas, associadas às dimensões de calor e força, e suas conseqüências macroscópicas provenientes dos processos microscópicos estudados num dado sistema. O estudo das leis aplicadas aos processos exclusivamente microscópicos, mais bem descritos por outra ciência, a Mecânica Estatística, não será tratado neste artigo.

As leis da termodinâmica são generalizações da experiência comum. Podemos tomar medidas simples de pressão, volume, temperatura, composição química e outras quantidades apropriadas; tais dados determinam o estado do objeto ou região de interesse (sistema) e todas suas propriedades. Se um sistema não estiver sujeito a perturbações, então atingirá, depois de certo tempo, o equilíbrio, e todas as suas propriedades não mais variarão em função do tempo (ROCHA, 2010, p. 38).

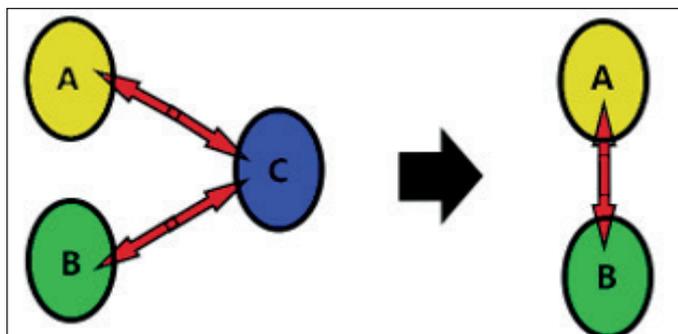
É importante destacar que existem quatro leis básicas que norteiam o estudo da termodinâmica, sendo um fato interessante e curioso que a primeira delas (em ordem crescente, mas não de descobrimento) só foi enunciada após o estabelecimento da primeira e segunda lei. Para contornar essa singularidade histórica, foi atribuído o nome de **Lei Zero da Termodinâmica**, àquela que embasa a compreensão das demais leis. Indispensável para o entendimento dessa lei, é a compreensão do fenômeno natural chamado de *equilíbrio térmico*, o qual permite estabelecer o conceito de temperatura de um corpo. Tal equilíbrio pode ser observado, por exemplo, no resfriamento do café numa xícara, cujo líquido inicialmente quente, após transcorrido certo intervalo de tempo, tende a permanecer na mesma





temperatura do ambiente à qual está submetido. A partir dessa tendência, foi possível estabelecer a Lei Zero: “*Dois corpos estão à mesma temperatura se, e somente se, ambos estiverem em equilíbrio térmico com um terceiro*” (ROCHA, 2010, p. 37).

Figura 1. Lei zero da termodinâmica. Se dois corpos A e B estão em equilíbrio térmico com um terceiro C, então A e B possuem a mesma temperatura.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Primeira Lei

Em plena vigência da segunda década do século XXI, tendo em vista a maneira como a Termodinâmica é apresentada no mundo acadêmico, percebe-se que há uma lacuna que deve ser preenchida, principalmente no tocante à compreensão da descoberta do princípio da equivalência mecânica do calor.

Seguir as pegadas deixadas no tempo sobre os esforços realizados para a determinação do equivalente mecânico do calor representa um desafio aos que se interessam pela história da ciência e da termodinâmica” (PASSOS, 2009, p. 3).

Neste sentido, faz jus frisar o ineditismo do trabalho desenvolvido pelo físico estadunidense Benjamim Thomson (1753-1814), o Conde Rumford, a pesquisa pioneira do médico alemão Julius Robert Mayer (1814-1878) e as sutilezas experimentais desenvolvidas pelo físico inglês James Prescott Joule (1818-1889) na compreensão da equivalência mecânica do calor e na formulação da **Primeira Lei da Termodinâmica**. O trabalho deste último foi aceito nas academias graças ao reconhecimento e divulgação feitos por Lord Kelvin – à época, um dos cientistas mais respeitados do mundo. Vale ressaltar que a formulação das leis que regem a Termodinâmica só foi possível graças à concepção de transformação e conservação da energia, sendo os experimentos de Joule uma ferramenta eficaz na verificação de tal fenômeno. “*A chave do imenso valor da energia como um conceito baseia-se na sua transformação, e esta se conserva*” (PASSOS, 2009, p. 1).

O princípio da conservação de energia é uma das leis mais básicas da Física Moderna, sendo sua generalização formalizada como a primeira lei da Termodinâmica. As variadas



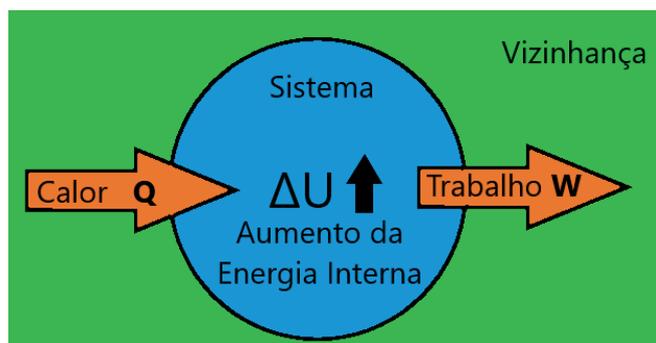


formas de energia (cinética, potencial, elétrica etc.) podem ser convertidas entre si, e todas elas podem se dissipar, realizando trabalho, na forma de calor. Em Física, o conceito da grandeza *trabalho* está relacionado com a capacidade de um corpo (sistema) de executar um movimento por meio da aplicação de uma força sobre o mesmo. A fim de verificar, qualitativa e quantitativamente, a maneira como o calor produz trabalho, formulou-se a primeira lei: “A *variação de energia interna de um sistema é igual à diferença de calor absorvido pelo mesmo e o trabalho por ele realizado*”. Matematicamente,

$$\Delta U = Q - W. \quad \text{Eq. (1)}$$

em que U é a energia (usamos a letra grega delta Δ para representar variações apreciáveis nos valores dessa grandeza), Q é o calor trocado e W é o trabalho realizado pelo sistema. Neste sentido, podemos inferir e convencionar que o trabalho efetivamente realizado pelo sistema é positivo ($W > 0$), enquanto que o trabalho por ele consumido é negativo ($W < 0$); o calor é positivo ($Q > 0$) quando é recebido pelo sistema e negativo ($Q < 0$) quando cedido pelo mesmo.

Figura 2. Conservação da energia pela primeira lei da termodinâmica.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Segunda Lei

Podemos afirmar, sem perda de generalidade, que a **Segunda Lei da Termodinâmica** é tida como uma das formulações mais inquietantes da história da ciência. Partindo do enunciado de Kelvin, temos que “*não há nenhum processo no qual calor é extraído de uma fonte e convertido inteiramente em trabalho útil, sem nenhuma outra consequência para o resto do universo.*” Em um sistema isolado, isto é, que não troca energia com outros entes (o qual se compreende o universo em questão) há dois possíveis processos, os quais ocorrem em regiões com características similares pertencentes ao sistema considerado, porém muito menores que o mesmo, que influenciam o processo de dissipação de energia, em função do tempo decorrido. “*Do ponto de vista macroscópico, a segunda lei da termodinâmica pode ser entendida como uma lei de evolução no sentido de definir a seta (direção) do tempo*”





(OLIVEIRA & DECHOUM, 2003, p. 1, grifo do autor). Chama-se *processo reversível* àquele que acontece num universo que se encontra em harmonia com suas variações de energia, ou seja, num universo em equilíbrio. Já um *processo irreversível*, ocorre em um dado universo no qual se verifica uma degradação nos valores da energia resultante, com o passar do tempo.

A constatação de uma possível variabilidade da energia de um sistema, a qual se converte em trabalho, está intimamente relacionada com o conceito de *entropia*. Uma vez que “a tendência de os sistemas físicos evoluir em direção a estados de mais alta entropia é conhecida como segunda lei da termodinâmica” (GRENNE, 2005, p. 187). Os sistemas físicos tendem a evoluir em direção a estados de entropia mais alta, sendo esta “uma grandeza termodinâmica atrelada ao sentido das transformações – a ordem natural de como os eventos ocorrem” (CAVALCANTI *et al*, 2018, p. 169). O termo entropia provém do grego *trope* (transformação), utilizado originalmente por Clausius, quando este se dedicava ao estudo dos apontamentos do engenheiro francês Nicolas Léonard Sadi Carnot (1796-1832).

No seu artigo “Réflexions Sur la Puissance Motrice du Feu et sur les Machines Propres à Developper cette Puissance”, datado de 1824, Carnot idealizara cautelosamente a construção de máquinas térmicas, as quais converteriam a energia térmica proveniente do calor em energia mecânica, a serem operadas com máxima eficiência. No entanto, a partir do próprio enunciado da segunda lei, percebe-se que tal feito não pode se concretizar, pois sempre há dissipação de energia para o universo. Não obstante, a idealização de Carnot serviu de base para a formulação da segunda lei, considerando-se a reversibilidade dos processos analisados. A entropia é definida matematicamente como:

$$dS_{univ} \geq \frac{dQ}{T}, \quad Eq. (2)$$

em que S_{univ} é a entropia do universo - usamos a letra d , para representar variações infinitesimais nos valores da grandeza, uma vez que estamos tratando de processos microscópicos; T é a temperatura, a qual se considera invariante devido aos processos de variações infinitesimais analisados e dQ é o calor trocado entre o sistema e vizinhança, sujeito às mesmas condições empregadas na Eq. (1). Para processos irreversíveis, como por exemplo, a transferência de calor de um bloco metálico de maior temperatura para outro de menor temperatura quando estes são postos em contato, considera-se a desigualdade mostrada na Eq. (2), caso em que a entropia sempre aumenta. Para os processos reversíveis, nos quais são verificadas pequenas variações entre o sistema e vizinhança, sendo possível a reversão de tais mudanças, de modo que eles retornem às condições originais, usa-se a igualdade da equação supracitada.





Usando as definições anteriores, pode-se expressar a **Segunda Lei da Termodinâmica**: “A entropia do universo mantém-se sempre constante num processo reversível, e sempre aumenta num processo irreversível” (CAVALCANTI *et al*, 2018, p. 170). Matematicamente,

$$dS_{univ} \geq 0. \quad Eq. (3)$$

Da Eq. (3), nota-se que a variação da entropia é nula para processo reversíveis, sendo o caso no qual há a possibilidade de uma reversão temporal em consonância com os processos microscópicos. A entropia é mais bem apreciada quando se observa uma maior dispersão dos valores da energia do sistema, tendo sua magnitude aumentada para processos irreversíveis. É importante destacar que nunca foram registradas falhas no enunciado supracitado, de tal maneira que não se verificam exceções à Segunda Lei da Termodinâmica.

Terceira Lei

É preciso se ater a uma interpretação errônea, comumente associada à entropia, como sendo uma medida exclusivamente do grau de desordem de um sistema.

O cálculo da variação da entropia para alguns processos, como a expansão de um gás num vácuo e as transições de fase sólido-líquido, líquido-vapor, ajudou a sedimentar, entre os estudantes e professores, o entendimento da variação da entropia como o aumento da desordem. Em outras palavras, a entropia seria a passagem de uma situação de maior ordem para uma situação mais desordenada, uma “tendência ao caos”. Tal interpretação alçou a entropia a um status (não necessariamente desejado) de ferramenta capaz de explicar até mesmo fenômenos das ciências sociais, como supõem diversas publicações” (CAVALCANTI *et al*, 2018, p. 170).

Nos anos decorridos entre o final do século XIX e início do século XX, desenvolveram-se estudos acerca das propriedades da matéria quando sujeitas a baixas temperaturas, inclusive medidas começaram a ser feitas próximo ao zero absoluto¹. Em 1907, o físico-químico alemão Walther Herman Nernst (1864-1941) enunciou o seguinte princípio: “A entropia absoluta se aproxima de zero, à medida que a temperatura absoluta se aproxima de zero”. Este enunciado passou a ser chamado de **Terceira Lei da Termodinâmica**². Matematicamente,

$$\lim_{T \rightarrow 0} S(T) = 0, \quad Eq. (4)$$

1 Das escalas termométricas existentes, considera-se a Kelvin (elaborada por Lord Kelvin, sendo K a sigla usada para essa unidade de medida de temperatura) como a escala absoluta, tornando-a referência para as demais, tendo sido considerada o padrão da medida de temperatura no Sistema Internacional (SI). Portanto, a menor medida para a temperatura é o zero absoluto, isto é, **0 K**. (N.A.)

2 À mesma época, o físico alemão Max Karl Ernest Planck (1858-1947), chegara a resultados idênticos, considerando apenas substâncias puras nos sistemas analisados. Por isto, a terceira lei da termodinâmica também é conhecida como “Princípio de Nernst-Planck”. (N.A.)



em que $S(T)$ é a função entropia em termos da temperatura absoluta T^3 .

A agitação molecular de um corpo (sistema) depende diretamente da energia cinética a ela associada, que resulta numa variação da temperatura. Em um sistema tal que a temperatura tende ao zero absoluto não existe movimento das moléculas e conseqüentemente, não há variação na energia interna, de modo que a Eq. (1) pode ser reescrita como:

$$\begin{aligned}\Delta U &= Q - W = 0, \\ \therefore Q &= W. \quad \text{Eq. (5)}\end{aligned}$$

Portanto, em um estado de entropia nula, todo o calor trocado pelo sistema seria convertido em trabalho, ou seja, ter-se-ia uma máxima eficiência. Como não se observou na natureza nenhum sistema submetido a **zero K**, nem mesmo se alcançou tal situação em laboratório, a hipótese da terceira lei está apenas no campo teórico. Isto, no entanto, não pode ser considerado uma desvantagem, tendo em vista a gama de aplicabilidade das implicações que o referido postulado proporcionou, principalmente no estudo da capacidade térmica dos sólidos e no estudo dos coloides e micelas.

■ CONSIDERAÇÕES FINAIS

As leis da Termodinâmica surgem com os embasamentos teórico e experimental, que resultam nos fundamentos matemáticos, os quais mensuram como a agitação molecular de um sistema influencia no universo observado, de acordo com as limitações impostas pela troca de informações possíveis entre os entes estudados. As implicações dos processos microscópicos modificam consideravelmente a estrutura macroscópica da matéria, dos quais podem ter suas características analisadas a fim de constatar de forma precisa o quanto a temperatura de um corpo (sistema) age em função da conservação de energia do meio no qual está inserido. Tais resultados e implicações tornaram-se indispensáveis para o desenvolvimento da Física (não apenas) e, conseqüentemente, suas aplicações no nosso cotidiano.

3 Não é difícil observar que é indispensável o uso do conceito de limite de uma função como ferramenta matemática mais adequada para o entendimento necessário do enunciado da Terceira Lei da Termodinâmica. Neste sentido, verifica-se claramente que o limite da função entropia é nulo quando a temperatura absoluta tende a zero. (N.A.)



■ REFERÊNCIAS

1. CAVALCANTI, H.L.B et al. As Muitas Interpretações da Entropia e a Criação de Um Material Didático para o Ensino da Interpretação Probabilística da Entropia. IN: **Química nova escola**, Vol. 40, no. 3, p. 169-177, agosto, 2018.
2. GRENNE, Brian. **O tecido do cosmo**: o espaço, o tempo e a textura da realidade. São Paulo: Companhia das Letras, 2005.
3. OLIVEIRA, P.M.C de. & DECHOUM, K. Facilitando a Compreensão da Segunda Lei da Termodinâmica. IN: **Revista Brasileira do Ensino de Física**, Vol. 25, no. 4, dezembro, 2003.
4. PASSOS, Júlio César. Os experimentos de Joule e a primeira lei da termodinâmica. IN: **Revista Brasileira do Ensino de Física**, v. 31, n. 3, 3603 (2009).
5. ROCHA, JAL. Elementos de termodinâmica. IN: **Termodinâmica da fratura: uma nova abordagem do problema da fratura nos sólidos** [online]. Salvador: EDUFBA, 2010, pp. 37-46. ISBN 978-85-232-1235-3.

