

ARTIGOS - ARTICLES

Entropia segundo Clausius

Regina Simplicio Carvalho

Docente no Departamento de Química da
Universidade Federal de Viçosa (UFV) - MG
resicar@ufv.br

Alexandre Tadeu Gomes de Carvalho

Docente no Departamento de Física da
Universidade Federal de Viçosa (UFV) - MG
atadeu@ufv.br

Carlos Eduardo Laburú

Docente no Departamento de Física e do
Programa de pós-graduação em Ensino em
Ciências e Educação Matemática da Universidade
Estadual de Londrina (UEL) - PR
laburu@uel.br

Resumo: Clausius expressou analiticamente os dois primeiros princípios da termodinâmica e introduziu o conceito de entropia. Junto a entropia trabalhou o conceito de desagregação do corpo e a influência do calor no arranjo das partículas no mesmo. Esta releitura das memórias de Clausius pretende contribuir para o entendimento “*quasi*-macroscópico” do conceito de entropia e ao mesmo tempo oferecer um material didático com abordagem histórica para o assunto.

Palavras-chave: Entropia; Trabalho; Calor; Desagregação.

Entropy according to Clausius

Abstract: Clausius analytically expressed the first two principles of thermodynamics and introduced the concept of entropy. Together with entropy, he worked on the concept of desegregation of the body and the influence of heat on the arrangement of particles in it. This rereading of Clausius' memoirs intends to contribute to the “*quasi*-macroscopic” understanding of the concept of entropy and, at the same time, to offer a didactic material with a historical approach to the subject.

Keywords: Entropy; Work; Heat; Desegregation.

Introdução

A termodinâmica clássica, apesar de secular, suscita ainda reflexões e o entendimento de seus princípios não é trivial. Tal dificuldade pode ser proveniente do conceito e sensação de calor. Para Fuchs, D’Anna e Corni (2022, p. 2) a experiência humana nos apresenta o “Calor como uma Força da Natureza”, com intensidade penetrante e poderosa que vai além do conceito de quantidade de calor.

A distinção entre corpos quentes e frios está associada à diferença das sensações que experimentamos ao tocar várias substâncias. A intensidade dessas sensações nos leva a estimar pelo toque que um corpo é mais quente ou mais frio do que outro. Entretanto, as nossas sensações dependem de condições variáveis e não são inteiramente confiáveis. Para indicar o quão quente ou frio está um corpo, emprega-se então a temperatura, a palavra quente remetendo a uma temperatura alta e a palavra fria, a uma temperatura baixa e os termos intermediários, temperaturas intermediárias. Assim “é possível não apenas sentir, mas também medir o quão quente está um corpo” (MAXWELL, 1872, p. 2).

Segundo Rudolph Clausius (1867, p. 14) “a máquina a vapor nos forneceu um meio de transformar o calor em uma força motriz, levando-nos a considerar uma certa quantidade de trabalho como equivalente a quantidade de calor gasta em sua produção...”. As máquinas a vapor, operando ciclicamente, produzem trabalho a partir de calor (NUSSENZVEIG, 2002). A fonte de calor geralmente é proveniente da queima de algum combustível, comumente carvão. Na primeira metade do século XIX, essas máquinas já operavam “a todo vapor”, principalmente na Inglaterra, no contexto da primeira fase da Revolução Industrial.

Sadi Carnot já sentira a necessidade de estabelecer os princípios de funcionamento destas máquinas, visando inclusive a otimização do rendimento das mesmas e propôs, em 1824, uma teoria apresentada em sua obra: *Réflexions sur la puissance motrice du feu et sur les machines propres à développer cette puissance* (CARNOT, 1824). Carnot, mesmo baseando na antiga teoria do calórico e na premissa da conservação do calor nas transformações, apresentou argumentos sólidos e introduziu os fundamentos para os primeiros princípios da termodinâmica.

Entretanto, coube a Clausius, concomitantemente a Thomson, expressar analiticamente os dois primeiros princípios da termodinâmica e introduzir o conceito de entropia.

Aqui, apresentamos uma releitura do trabalho de Clausius, buscando elucidar o conceito de entropia numa perspectiva “*quasi-macroscópica*”, como na época em que o conceito foi proposto. E pretendemos então contribuir com esse material, pretensamente didático, com uma abordagem histórica.

Em livros didáticos de termodinâmica (SEARS; SALINGER, 1979; ZEMANSKY, 1978; OLIVEIRA, 2005) geralmente inicia-se o conteúdo pela definição de sistema termodinâmico, propriedades extensivas e intensivas, Lei zero e assim por diante. Neste manuscrito adotaremos o percurso de Clausius, onde muitas das definições utilizadas na termodinâmica ainda se encontravam em formação e a linguagem própria desta ciência foi sendo estabelecida gradativamente.

Primeiro princípio

Rudolph Clausius reconhece inteiramente a contribuição de Sadi Carnot para a Teoria Mecânica do Calor mas não concorda com afirmação de que nenhum calor é perdido no processo de transformação do calor em trabalho e a que a quantidade permanece inalterada, considera que este aspecto não havia sido suficientemente explorado (CLAUSIUS, 1867).

Para Clausius, o calor consiste em um movimento das últimas partículas dos corpos¹ e sendo assim, os princípios gerais da mecânica podem ser aplicados a ele. O calor só pode ser medido pelos seus efeitos²; e o trabalho mecânico é particularmente aplicável. O calor de um corpo é a medida de sua *vis viva*³. Quando todas as propriedades físicas do corpo, sua temperatura, densidade, etc. são conhecidas, a quantidade total de calor que o corpo contém também pode ser determinada com precisão (CLAUSIUS, 1867).

Em todos os casos em que o trabalho é produzido pelo calor, uma quantidade de calor proporcional ao trabalho realizado é consumida; e inversamente,

1 Substância ou material.

2 Clausius, reconhece o calor como “energia em transição”.

3 *Vis viva*, nominada posteriormente como energia cinética, definida como $EC = \frac{mv^2}{2}$

pelo gasto de igual quantidade de trabalho, a mesma quantidade de calor deve ser produzida.

Quando um gás na temperatura inicial t_0 e volume inicial v_0 for levado a um nível superior de temperatura t_1 e a um volume maior v_1 , a quantidade de calor necessária para efetuar essa transição, depende da forma de como é feita a transição. Se o gás é primeiro aquecido a um volume constante v e depois é expandido à temperatura constante t_1 , ou se primeiro ele sofre expansão à temperatura t_0 e depois é aquecido até t_1 , ou a expansão e o aquecimento sejam alternados de qualquer outra forma, ou mesmo efetuados simultaneamente; em todos esses casos o trabalho realizado pelo gás é diferente. Da mesma forma, quando uma quantidade de água à temperatura t_0 for convertida em vapor à temperatura t_1 e volume v_1 , fará diferença na quantidade de calor, se a água for aquecida primeiro até t_1 e depois sofrer evaporação até t_0 , ou se sofrer evaporação e o vapor aquecido posteriormente até t_1 e levado ao volume v_1 ; ou finalmente, se a evaporação ocorrer em qualquer temperatura intermediária. A partir disso pode-se formar uma noção sobre o calor latente. Somente o calor sensível deve ser considerado presente no vapor produzido; pois o calor latente foi convertido em trabalho durante a alteração.

Quando o vapor de água em t_1 e v_1 é reconvertido em água líquida a t_0 , ocorre o inverso. O trabalho é gasto, as partículas cedem à sua atração, e a pressão externa avança e neste caso, o calor deve ser produzido. Não é necessário que o calor desenvolvido por este processo inverso seja igual ao consumido pelo processo anterior. A parcela que corresponde ao trabalho exterior pode ser maior ou menor de acordo com as circunstâncias.

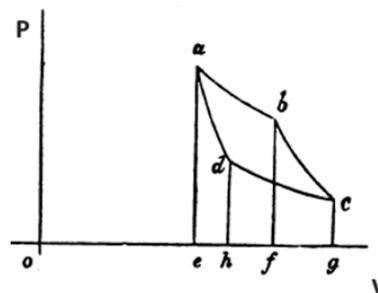
Da mesma forma, quando o gás retoma a sua condição original, a quantidade total do trabalho produzido não precisa ser exatamente igual ao trabalho gasto, um excesso de um ou de outro estará presente se a compressão ocorreu a uma temperatura inferior ou superior à expansão. Esse excesso de trabalho produzido ou despendido deve corresponder a um excesso proporcional de calor gasto ou produzido e, portanto, a quantidade de calor devolvida pelo gás não pode ser a mesma que recebeu.

O trabalho produzido é de dupla natureza. Uma certa quantidade de trabalho, nomeada de trabalho interior, é necessária para superar a atração mútua das

partículas, e separá-las à distância que ocupam em estado de vapor⁴. O vapor ao ser formado força uma pressão externa em busca de mais espaço, gerando trabalho, denotado por trabalho exterior. Em relação ao trabalho interior, não faz diferença se a evaporação ocorre em t_0 ou em t_1 , ou em qualquer outra temperatura intermediária, na medida em que a atração das partículas deve ser considerada invariável. Já, o trabalho exterior é regulado pela pressão e , portanto, pela temperatura também. Este trabalho exterior é parte do calor latente e depende da forma como as alterações das condições de um corpo foram realizadas. O restante do calor latente e toda a quantidade de calor sensível independem da maneira como a alteração é efetuada.

Quando qualquer corpo muda de volume, a mudança é sempre acompanhada de um trabalho mecânico produzido ou despendido. Na maioria dos casos, entretanto, é impossível determinar isso com precisão, porque um trabalho interior desconhecido geralmente ocorre ao mesmo tempo com o exterior. Para evitar esta dificuldade, Carnot, em seus estudos, considerou um corpo passando por várias mudanças e retornando ao seu estado original, e, nesse processo, se, em alguma das alterações, trabalho interior tenha sido produzido, este seria anulado por alguma outra alteração; e a quantidade de trabalho exterior resultante corresponderia a quantidade total de trabalho produzido. Clapeyron deixou isso evidente por meio de diagrama (figura 1) onde o eixo x representa o volume e a abscissa a pressão, ele fez análise dos ciclos considerando diferenças de temperatura muito pequenas entre as isotermas (SALVI; SCHE'TTINO, 2019).

Figura 1: Diagrama representando o Ciclo de Carnot



Fonte: Adaptado de (CLAUSIUS, 1867, p. 23)

⁴ Clausius desenvolve seus estudos para gases permanentes e para vapores na sua densidade máxima.

Se um gás sofre uma expansão natural, a sua temperatura cai. Para evitar essa queda de temperatura, o gás, durante a expansão, deve ser colocado em contato com um corpo A de temperatura t , da qual receberá calor suficiente para mantê-lo à temperatura constante. Enquanto essa expansão prossegue, à temperatura constante, a pressão diminui e pode ser representada pela curva ab . Quando o gás tiver o volume aumentado de oe para of , retira-se o corpo A e permite-se a expansão sem adição de calor; a temperatura vai agora diminuir e a pressão também. Esta expansão pode ser representada pela curva bc . Quando o volume do gás aumenta de of para og , e sua temperatura é reduzida de t para T , deixa-se uma pressão atuar para que ele volte à sua condição original. Para a temperatura não aumentar pelo efeito da compressão, coloque-o em contato com o corpo B à temperatura T , ao qual qualquer excesso de calor será imediatamente transmitido, assim o gás será mantido na temperatura constante T . Mantenha a compressão até que o volume reduza para h . Retire-se a fonte fria e continue a compressão até que temperatura se eleve de T para t . A primeira compressão pode ser representada pela curva cd . A compressão final pode ser apresentada pela curva da . Ao final, o gás será encontrado precisamente nas mesmas condições iniciais⁵.

Aplicando-se considerações analíticas, assume-se que as várias alterações que o gás sofre são infinitamente pequenas e assim as curvas representadas neste diagrama podem ser mencionadas como linhas retas.

Em uma máquina a vapor, o corpo A (quente) corresponde à caldeira e o corpo B (frio) corresponde a água injetada a partir de alguma fonte fria próxima. Quando o pistão da máquina está subindo, a substância está efetuando trabalho, quando o pistão está descendo, ele está realizando trabalho sobre a substância que deve ser considerado negativo. O quadrilátero $abcd$ representa o trabalho útil realizado pela substância durante o ciclo de operações (MAXWELL, 1872). A força motriz máxima resultante da utilização do vapor é a força motriz máxima obtida por qualquer meio e para conseguir este máximo, as alterações das temperaturas devem ser exclusivamente consequência da compressão e expansão isotérmicas (BRADU, 2009).

⁵ As transformações no Ciclo de Carnot são denominadas como: expansão isotérmica, expansão adiabática reversível (isentropica), compressão isotérmica, compressão adiabática reversível (isentropica) (BRADU, 2009).

O calor fornecido a fonte fria deve ser inferior ao comunicado pela caldeira do forno, na proporção exata do equivalente mecânico produzido (SALVI; SCHETTINO, 2019).

Carnot demonstrou que a força motriz produzida é limitada pela diferença de temperatura entre as duas fontes, independente do material utilizado e que essa força só pode ser produzida, quando uma fonte quente rejeita o calor para uma fonte fria. Esta propriedade “foi usada para definir entropia e temperatura termodinâmica” (SEARS, SALINGER, 1979, p. 127

Quando um corpo quente está em contato com um corpo frio, o calor pode ser transmitido por condução, até que as temperaturas se igualem, atingindo um equilíbrio térmico, sem produzir qualquer efeito mecânico. Para obter a maior quantidade possível de trabalho proveniente da passagem de calor seja entre dois corpos, de temperaturas t e T , é primordial que estes corpos com temperaturas diferentes sejam dispostos de modo que as estruturas nunca entrem em contato uma com a outra. É este máximo de trabalho que deve ser comparado com a transmissão do calor; e o trabalho depende unicamente da quantidade de calor transmitida e das temperaturas t e T de ambos os corpos A e B, mas não depende da natureza da substância que o transmite.

Uma quantidade de calor pode ser transportada do corpo frio B para o corpo quente A igual a que passou de A para B durante sua produção. O gás poderá expandir-se por si mesmo até que sua temperatura seja reduzida de t para T , sendo a expansão então continuada em conexão com B; depois comprimido por si mesmo até que sua temperatura seja novamente t , e a compressão final seja efetuada em conexão com A. A quantidade de trabalho despendido durante a compressão será, portanto, maior do que aquela produzida pela expansão, de modo que, no geral, ocorrerá uma perda de trabalho exatamente igual ao ganho obtido no processo anterior.

Além disso, a mesma quantidade de calor retirada do corpo B, e ao corpo A, a mesma quantia que foi tirada dele será repassada; do qual pode-se inferir, que a quantidade de calor anteriormente consumida é aqui produzida, e também que a quantidade que anteriormente passava de A para B agora passa de B para A. Mas o calor não pode, por si só, passar de um corpo mais frio para um mais quente.

O trabalho pode ser transformado em calor e, inversamente, o calor pode ser transformado em trabalho. Toda a teoria mecânica do calor baseia-se então em

dois teoremas fundamentais: “o da equivalência de calor e trabalho, e o da equivalência de transformações” (CLAUSIUS, 1867, p. 327).

O calor que deve ser transmitido a um corpo para mudar sua condição, qualquer que seja a maneira, pode ser dividido em três partes: *primeira*, para o aumento da quantidade de calor presente no corpo; *segunda*, o calor consumido pelo trabalho interior; e *terceira*, o calor consumido pelo trabalho exterior. Destas três quantidades de calor, a terceira só pode ser determinada quando são conhecidas as maneiras pelas quais as mudanças ocorreram.

Para expressar analiticamente o primeiro teorema considera-se um corpo sofrendo alguma mudança e Q , a quantidade de calor que deve ser transmitida a ele durante a mudança. Considerando a quantidade de calor Q emitida pelo corpo como negativa, e a quantidade absorvida positiva, então a seguinte equação é válida para o elemento dQ de calor absorvido durante um intervalo infinitesimal de mudança de condição,

$$dQ = dU + AdW \quad (1)$$

U é definida como a soma do calor livre presente no corpo e aquele consumido pelo trabalho interior, ou *conteúdo térmico e ergonal*, ou simplesmente energia do corpo⁶.

W refere-se ao trabalho exterior realizado durante a mudança de condição do corpo, e A a quantidade de calor equivalente à unidade de trabalho, ou, ao calor equivalente ao trabalho. AW é o trabalho exterior expresso em unidades térmicas.

O trabalho exterior em unidades térmicas pode ser expresso por $w = AW$ e a equação anterior adquire a seguinte forma:

$$dQ = dU + dw \quad (1a)^7$$

Em um processo cíclico a variação da energia é igual a zero. Em processos adiabáticos, onde não há transferência de calor, a variação da energia é igual ao

⁶ Atualmente definida como energia interna, soma de todas as formas microscópicas de energia de um sistema. Relaciona-se com a estrutura molecular e o grau de atividade molecular, podendo ser considerada como a soma da energia cinética e potencial das moléculas. A energia total de um sistema (E) e a soma da energia interna, energia potencial e energia cinética do mesmo (CENGEL, BOLES, 2009).

⁷Notação atual $d'Q = dU + d'w$, ou $\delta Q = dU + \delta w$, sendo $d'Q, \delta Q$ e $d'w, \delta w$ diferenciais inexatas.

trabalho realizado. Assim em um ciclo, o trabalho é a diferença entre os valores absolutos de calor (SEARS, SALINGER, 1979).

Em um processo infinitesimal e quase estático, em que um sistema hidrostático passa de um estado de equilíbrio para outro muito próximo, a expressão (1a) pode ser escrita como: $dQ = dU + pdv$, onde p é função de T e v (ZEMANSKY, 1978).

Desagregação do corpo – preliminar da entropia

Em sua sexta memória, publicada em 1862, Clausius (1867, p. 215) faz referência às circunstâncias em que o trabalho pode ser transformado em calor e, inversamente, o calor transformado em trabalho; que ele nominou de “Teorema de Equivalência das Transformações”.

“Em todos os casos em que o calor contido num corpo realiza trabalho mecânico, superando resistências, a magnitude da resistência que ele é capaz de superar é proporcional à temperatura absoluta” (CLAUSIUS, 1867, p. 219).

Processos nos quais o calor pode ser transformado em trabalho mecânico envolve de uma forma ou de outra o arranjo das partes constituintes do corpo. Corpos sofrem expansão e suas moléculas são separadas umas das outras, forças externas sobrepõe as forças de atração.

Visto que, as moléculas de um corpo não mantêm posição fixa e invariável, mesmo o corpo estando no mesmo estado de agregação, pode-se referir ao arranjo de moléculas em qualquer momento específico, ou supor um arranjo tal que cada molécula ocupa uma posição média.

As interações entre as moléculas em um corpo tendem a enfraquecer pelo efeito do calor e assim suas distâncias médias aumentam. O grau em que as moléculas de um corpo estão separadas umas das outras, pode ser expresso através da magnitude, *desagregação do corpo*, e o efeito do calor como *tendendo a aumentar a desagregação*.

As forças exercidas de uma molécula sobre a outra não pode ser substituída por um mero ponto; pois em muitos casos não se deve considerar apenas as distâncias entre as moléculas, mas também suas posições relativas. Por exemplo, no processo de derretimento do gelo, as forças interiores, exercidas pelas moléculas umas sobre as outras, são superadas, e correspondentemente ocorre um au-

mento da desagregação; no entanto os centros de gravidade das moléculas são, em média, não tão distantes um do outro na água líquida como estavam no gelo, pois a água é a mais densa dos dois. A água quando aquecida acima de 0° C, só começa a expandir quando sua temperatura excede 4°C, mostrando que próximo ao seu ponto de fusão, o aumento da desagregação não é acompanhado pelo aumento das distâncias médias de suas moléculas.

“O trabalho mecânico que pode ser realizado pelo calor durante qualquer mudança no arranjo de um corpo é proporcional à temperatura absoluta na qual essa mudança ocorre” (CLAUSIUS, 1867, p. 223).

Considerando em primeiro lugar o caso em que a mudança de condição sofrida pelo corpo ocorre de forma reversível, que o corpo passe por um processo infinitamente pequeno em que a quantidade de calor contida nele, e também o arranjo de suas partículas constituintes, podem ser alterados. Expressando a quantidade de calor contida nele por H , e a mudança desta quantidade por dH . Além disso, nomeando por dL o trabalho interior e exterior, em conjunto, realizado pelo calor na mudança de arranjo. O calor gasto para produzir essa quantidade de trabalho, multiplicado pelo equivalente térmico de uma unidade de trabalho A ; é $A L$.

A soma $H + A L$ é a quantidade de calor que o corpo deve receber de fora e, portanto, deve retirar de outro corpo durante a mudança de condição.

$$- Q = H + A L \quad \text{ou}$$

$$Q + dH + AdL = 0 \quad (2)$$

ou ainda;

$$Q + dH + AdI + AdW = 0 \quad (3)$$

AdI representando o trabalho interno e AdW o trabalho externo.

Como U é definida como a soma do calor livre presente no corpo e aquele consumido pelo trabalho interior;

$$U = dH + AdI$$

$$Q + dU + AdW = 0$$

Para inserir a desagregação na expressão, assume-se que ela representa o grau de dispersão do corpo. A desagregação de um corpo é maior no estado líquido do que no estado sólido, e maior no estado gasoso do que no estado líquido. A

desagregação de um corpo é totalmente determinada quando o arranjo de suas partículas constituintes é dado.

Considerando uma mudança contínua e reversível pelo efeito do calor e que o corpo apresenta uma uniformidade de temperatura. Desde que o aumento da desagregação é a ação por meio da qual o calor realiza trabalho, segue-se que a quantidade de trabalho deve ter uma proporção definida pela quantidade pela qual a desagregação é aumentada. A quantidade de trabalho deve ter uma proporção definida pela qual a desagregação é aumentada; logo a qualquer temperatura, o aumento de desagregação será proporcional ao trabalho realizado pelo calor (CLAUSIUS, 1867).

Seja Z a desagregação do corpo, e dZ uma variação infinitamente pequena dela, e seja dL o valor correspondente a quantidade infinitamente pequena de trabalho realizado, pode-se então expressar

$$dL = KTdZ \quad (4)$$

ou

$$dZ = \frac{L}{KT} \quad (5)$$

onde K é uma constante dependente da unidade, segundo a qual Z deve ser medida. Considerando $K = \frac{1}{A}$, a equação torna-se

$$dZ = \frac{A}{T} \frac{L}{T} \quad (6)$$

Se supormos esta expressão integrada, a partir de qualquer condição inicial em que Z tem o valor Z_0 , obtêm-se

$$Z = Z_0 + A \int \frac{L}{T} \quad (7)$$

A magnitude Z (desagregação do corpo) é assim determinada, com exceção de uma constante dependente da condição inicial escolhida.

Se a temperatura do corpo não for a mesma em todas as partes, considere-se o mesmo dividido em qualquer número de partes separadas, e substitui-se por T o valor da temperatura absoluta de cada parte (CLAUSIUS, 1867).

Assim;

$$dQ + dH + TdZ = 0 \quad (8)$$

Ou, dividindo por T

$$\frac{Q + dH}{T} + dZ = 0 \quad (9)$$

Supondo essa equação integrada para uma condição de mudança finita,

$$\int \frac{Q + dH}{T} + \int dZ = 0 \quad (10)$$

Se um corpo tem temperaturas diferentes em partes diferentes, pode ocorrer transferência de calor entre as partes de forma irreversível, assim, inicialmente limitar-se-á a casos reversíveis.

A magnitude Z , é determinada pelo arranjo das partículas constituintes do corpo que existem em qualquer dado instante (CLAUSIUS, 1867).

Quando as sucessivas mudanças de condição constituem um processo cíclico, a desagregação do corpo (Z) é a mesma no final da operação como era no início e, portanto, a seguinte equação deve ser válida

$$\int Z = 0 \quad (11)$$

Equação (10) pode ser transformada em

$$\int \frac{dQ + dH}{dT} = 0 \quad (12)$$

Para cada processo cíclico reversível, a seguinte equação deve ser válida:

$$\int \frac{dH}{T} = 0 \quad (13)$$

E a quantidade de calor presente em um corpo depende apenas da sua temperatura, e não da disposição das suas partículas constituintes.

Se H é uma função apenas da temperatura, a expressão diferencial $\frac{dH}{T}$ assume a forma $f(T)dT$, na qual $f(T)$ é obviamente uma função real que pode ter apenas um valor para cada valor de T , e a integral desta expressão deve obviamente desaparecer se os valores inicial e final de T forem os mesmos.

Apenas parte do calor absorvido por um corpo quando aquecido vai para aumentar a quantidade de calor realmente presente nele, o restante é consumido como trabalho (CLAUSIUS, 1867).

Além dos dois tipos de transformação: a transformação do trabalho em calor, e vice-versa e a passagem de calor entre corpos de diferentes temperaturas,

existe um terceiro tipo de transformação, a mudança na desagregação de um corpo, e assume-se que o aumento da desagregação seja positivo, e a diminuição uma transformação negativa.

Se um corpo muda sua desagregação de forma reversível, a mudança é acompanhada por uma transformação de calor em trabalho, ou de trabalho em calor, e pode-se determinar os valores-equivalentes dos dois tipos de transformações comparando entre si as transformações que acontecem simultaneamente.

Supondo que a mesma mudança de arranjo ocorre em diferentes temperaturas; a quantidade de calor que é assim convertida em trabalho, ou é produzida a partir do trabalho, será proporcional à temperatura absoluta. Se, agora, forem consideradas como equivalentes as transformações que correspondem a uma mesma mudança de arranjo, resulta que, para a determinação dos valores-equivalência dessas transformações, deve-se dividir as diversas quantidades de calor pelas temperaturas absolutas correspondentes a elas. A produção da quantidade de calor Q , na temperatura T , tem o valor-equivalência (CLAUSIUS, 1867).

$$\frac{Q}{T} \text{ const}$$

Se diferentes mudanças de arranjo ocorrem na mesma temperatura, essas mudanças são acompanhadas por aumento da desagregação, logo o valor-equivalência de uma mudança de desagregação que ocorre em várias temperaturas, pode ser expresso por:

$$Z = Z_0 + A \int \frac{L}{T} \quad (14)$$

Considerando a equação (10); a soma $dQ + dH$ é a nova quantidade de calor que, supondo que seja positiva, deve ser produzida a partir do trabalho, ou se for negativa, deve ser convertida em trabalho. A primeira integral $\int \frac{Q + dH}{T}$ é o valor-equivalência de todas as transformações que ocorreram do primeiro tipo e a segunda integral $\int dZ$ representa as transformações do terceiro tipo; e a soma de todas essas transformações deve ser, como expresso pela equação, igual a nada (CLAUSIUS, 1867).

Se o calor for transformado em trabalho, que é uma transformação negativa uma mudança positiva de desagregação deve ocorrer ao mesmo tempo, que não pode ser menor em quantidade do que aquela magnitude considerada equivalente.

A mudança de desagregação positiva pode ser maior, mas não pode ser menor do que a transformação concomitante de calor em trabalho; e a mudança negativa de desagregação pode ser menor, mas não pode ser maior que a transformação do trabalho em calor;

$$dZ \geq \frac{AdL}{T} \quad (15)$$

Aplicando essa equação, obtêm-se;

$$\frac{dQ+dH}{T} + dZ \geq 0 \quad (16)$$

A expressão geral que representa as mudanças irreversíveis é:

$$\int \frac{dQ+dH}{T} + \int dZ \geq 0 \quad (17)$$

“A soma algébrica de todas as transformações que ocorrem durante qualquer mudança de condição só pode ser positiva ou, em caso extremo, igual a nada” (CLAUSIUS, 1867, p. 247).

Se a desagregação de um corpo for alterada, sem que o calor seja fornecido ou retirado dele, por um objeto externo, a quantidade de calor contida no corpo deve ser alterada em consequência da produção ou consumo de calor acompanhante da mudança de desagregação e um aumento ou queda de temperatura deve ser o resultado

$$\int \frac{dH}{T} + \int dZ = 0$$

A integral $\int \frac{dH}{T}$ não representa a transformação de toda a quantidade de calor contida no corpo, mas apenas o *valor-transformação* do excesso de calor que o corpo contém em sua condição atual sobre aquele que possuía na condição inicial, nominada por *valor-transformação do calor do corpo*.

Qualquer que seja o trabalho que se transforme em calor, ou o calor em trabalho, e a quantidade de calor presente no corpo ser alterada, o incremento ou decremento da integral $\int \frac{dH}{T}$ fornece o valor-equivalente das transformações ocorridas.

Sendo;

$$dH = mcdT \quad (19)$$

Onde c é a real capacidade para o calor e m a massa do corpo.

E, se $dQ=0$,

$$\int \frac{dH}{T} + \int dZ = 0$$

E, a temperatura sendo uniforme; pode-se escrever

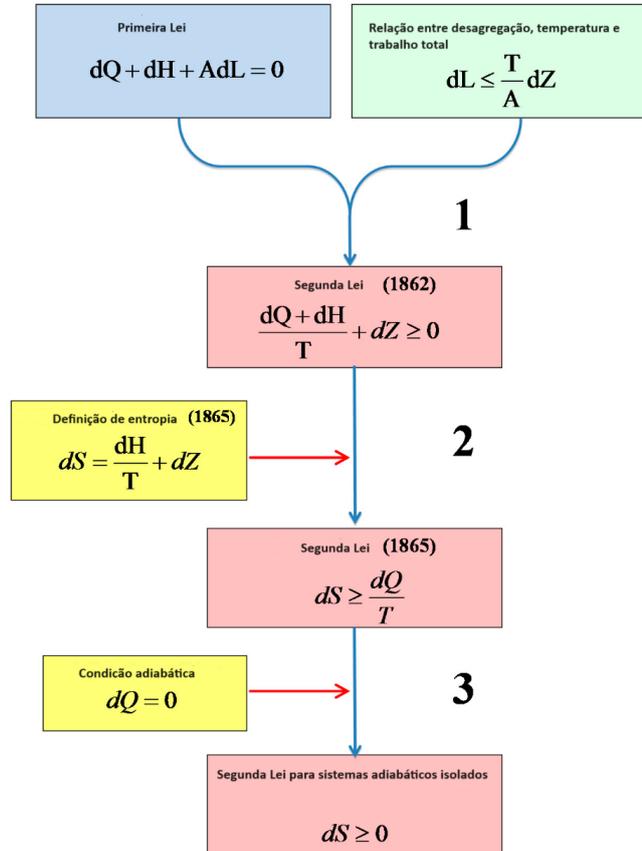
$$Z - Z_0 = mc \log \frac{T_0}{T} \quad (20)$$

Verifica-se então que é impossível qualquer mudança no corpo quando $T=0$.

Conforme afirmam Pellegrino, Ghibaudi e Cerruti (2015) os termos, desagregação, calor contido no corpo e trabalho interno, não estão mais presentes no vocabulário termodinâmico, mas tem relevância epistêmica e auxiliam a compreensão da entropia definida por Clausius.

A figura 2 a seguir resume o percurso de Clausius na formulação matemática da segunda Lei.

Figura 2. Representação esquemática do percurso que levou à formulação matemática da Segunda Lei.



Fonte: Adaptado de: (PELLEGRINO; GHIBAUDI; CERRUTI, 2015, p. 4510)

Segundo princípio – entropia

Em um processo parte do calor é transformado em trabalho, ou trabalho em calor e outra quantidade de calor passa de um corpo mais quente para um mais frio ou vice-versa. A quantidade de calor transformada em trabalho ou gerada pelo trabalho e a quantidade de calor transferida tem uma relação definida que é independente da natureza do corpo e, depende apenas das temperaturas dos dois corpos que servem como reservatórios de calor (CLAUSIUS, 1879).

Para expressar analiticamente o segundo teorema, supõe-se que as mudanças que o corpo sofre constituem um *processo cíclico*, pelo qual o corpo retorna à sua condição inicial. Em geral, quando um corpo muda de estado, é realizado trabalho *exterior e interior*. Considerando processos cíclicos, nas quais as modificações pelas quais o corpo passa estão dispostas de tal forma que o corpo retorna à sua condição original, o trabalho interior pode ser desconsiderado. Em tais operações o trabalho interior que é realizado durante as diversas modificações, parcialmente em um sentido positivo e parcialmente em um sentido negativo, se neutraliza, de modo que nada resta além do trabalho externo.

Logo, quando um corpo passa por um processo cíclico, uma certa quantidade de trabalho externo pode ser produzida, e uma certa quantidade de calor deve ser gasta simultaneamente; ou, inversamente, trabalho pode ser gasto e uma quantidade correspondente de calor pode ser adquirido (CLAUSIUS, 1867).

Também pode haver outro efeito no processo cíclico: o calor pode ser transferido de um corpo para outro, o corpo que está passando por modificação absorvendo calor de um corpo e dando novamente para outro. Neste caso os corpos entre os quais ocorre a transferência de calor devem ser vistos meramente como reservatórios de calor.

Os dois tipos de transformações podem substituir-se mutuamente e são nominadas de equivalentes. Se a quantidade de calor Q à temperatura t for produzida a partir do trabalho, o *valor-equivalência* desta transformação é

$$\frac{Q}{T};$$

Se a quantidade de calor Q passa de um corpo cuja temperatura é t_1 para outro cuja temperatura é t_2 , o *valor-equivalência* desta transformação é:

$$Q\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right),$$

onde T é uma função da temperatura que é independente do tipo de processo por meio do qual a transformação é efetuada, e T_1 e T_2 denotam os valores desta função que correspondem às temperaturas t_1 e t_2 .

Na primeira expressão, Q é considerado positivo quando o trabalho é transformado em calor, e como negativo quando o calor é transformado em trabalho.

Na segunda expressão, pode-se tomar Q como positivo, uma vez que os sentidos opostos das transformações são indicados pela possibilidade da diferença $\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}$ ser positiva ou negativa. A passagem de calor de uma temperatura mais alta para uma mais baixa será considerada como uma transformação positiva, e a sua passagem de uma temperatura mais baixa para uma mais alta como uma transformação negativa.

Se o processo ciclo é *reversível*, as transformações que nele ocorrem devem ser parcialmente positiva e parcialmente negativa, e os valores-equivalência das transformações positivas devem ser juntas iguais aqueles das transformações negativas, de modo que a soma algébrica de todos os valores-equivalência torne-se = 0. Se o processo cíclico *não é reversível*, os valores-equivalência das transformações positivas e negativas não são necessariamente iguais, mas as transformações positivas devem predominar. “A soma algébrica de todas as transformações que ocorrem em um processo cíclico pode ser apenas positiva ou, em caso extremo, igual a nada” (CLAUSIUS, 1867, p. 218)

Seja dQ um elemento do calor cedido pelo corpo a qualquer reservatório de calor e T a temperatura absoluta do corpo, se o elemento térmico for dividido pela temperatura absoluta correspondente e integrar a expressão diferencial resultante sobre todo o processo cíclico⁸, obtêm-se a seguinte relação para a integral formada, que deve ser verdadeira para todo processo cíclico reversível,

$$\int \frac{Q}{T} = 0 \quad (21)^9$$

⁸ Como calor não é função de estado, depende da trajetória, é definido por diferencial inexata.

⁹ $\oint \frac{\delta Q}{T} = 0$

e a relação

$$\int \frac{Q}{T} \geq 0 \quad (21a)$$

deve ser válida para todo processo cíclico que seja de alguma forma possível (irreversíveis, reais).

A integral $\int \frac{Q}{T}$ desaparece sempre que o corpo, partindo de qualquer condição inicial, retorna a ela após sua passagem por quaisquer outras condições, então a expressão $\frac{Q}{T}$ sob o signo da integração deve ser uma diferencial completa da magnitude que depende apenas da condição atual do corpo, e não do caminho pelo qual a alcançou. Denotando esta magnitude por S , pode-se escrever:

$$dS = \frac{Q}{T} \quad (22)^{10}$$

e,

$$\int dS \geq 0 \quad (23)$$

ou, para qualquer processo reversível pelo qual o corpo pode passar da condição inicial selecionada para a condição atual;

$$S = S_0 + \int \frac{Q}{T} \quad (24)$$

S foi nominada por Clausius de conteúdo transformacional do corpo, e também de entropia do corpo, oriunda da palavra grega *τροπή*, *transformação* (CLAUSIUS, 1867).

Essa magnitude tem relação com mudanças no arranjo das partículas do corpo, e é completamente determinada pelas condições iniciais e finais do corpo, e cumpre a condição que em cada mudança reversível a soma algébrica das transformações são iguais a nada.

A entropia define o sentido em que um processo natural ocorre, pois “não ocorrem processos nos quais a entropia de um sistema isolado decresça” (SEARS; SALINGER, 1979, p. 112).

Durante um processo adiabático reversível, a entropia de um sistema permanece constante (processo isentrópico), e “quando um processo reversível é

¹⁰ $dS = \frac{\delta Q}{T}$

realizado, a variação da entropia do universo permanece inalterável” (ZEMANSKY, 1978, p. 204)

A entropia do universo pode ser representada por:

$$\sum \Delta S \geq 0$$

onde o sinal de igualdade refere-se aos processos reversíveis e a desigualdade aos processos irreversíveis.

Considerações finais

A Termodinâmica Macroscópica surgiu como corpo de doutrina e método de análise que, mesmo com as restrições impostas da época, conseguiu determinar os princípios fundamentais e estabelecer relações de validade universal (DOMINGOS, DOMINGOS, SOUZA, 2015).

Clausius debruçou vários anos sobre os estudos do calor, mais de vinte anos após definir a segunda lei em 1850, e levando em consideração as contribuições dos que o precederam, tais como Carnot e Clapeyron e dos seus contemporâneos, Thomson, Regnault, Helmholtz, Rankine, entre outros, expressou analiticamente os dois princípios fundamentais da termodinâmica, e os resumiu em duas frases:

1. *A energia do universo é constante.*
2. *A entropia do universo tende ao máximo*

O conceito de entropia foi considerado difícil até pelo próprio Clausius, assim acreditamos que essa releitura das suas memórias, pode contribuir para auxiliar o entendimento deste conceito, nesta perspectiva “*quasi*-macroscópica”, levando em conta a desagregação, até que seja incorporada a visão microscópica do mesmo.

Referências

BRADU, Benjamin, « Réflexions sur la puissance motrice du feu, de Sadi Carnot », *Bibnum* [Em linha], Physique, mis em linha le 01 septembre 2009. Disponível em: <http://journals.openedition.org/bibnum/858>. Acesso em 18 de novembro de 2023.

CARNOT, Sadi. *Reflexions sur la puissance motrice du feu et sur les machines*. Paris – FR: Libraire Chez Bachelier, 1824.

CENGEL, Yunus; BOLES, Michael. *Thermodynamics: an engineering approach*, 5. ed, México: MC-Graw – Hill Education, 2009.

CLAUSIUS, Rudolph. *The Mechanical Theory of Heat: with its applications to the steam-engine and to the physical properties of bodies*. London: John Van Voorst, 1867.

CLAUSIUS, Rudolph. *The Mechanical Theory of Heat*. London: Macmillan and CO, 1879.

DOMINGOS, José Delgado; DOMINGOS, Tiago Morais Delgado; SOUSA, Tânia Costa. *Termodinâmica Macroscópica: princípios e conceitos*. Lisboa: IST-Press, 2015.

FUCHS, Hans; D’ANNA, Michele; CORNI, Federico. Entropy and the experience of heat. *Entropy*, v. 24, n. 646, p. 1 – 44, 2022.

MAXWELL, James Clerk. *Theory of heat*. 3. ed. London: Longmans, Green, and Co. 1872.

NUSSENZVEIG, Herch Moysés. *Curso de Física Básica: fluidos, oscilações e ondas, calor*. 4. ed. rev. São Paulo: Editora Blucher, 2002.

OLIVEIRA, Mário José de. *Termodinâmica*. São Paulo: Editora da Física, 2005.

PELLEGRINO, Emilio Marco; GHIBAUDI, Elena; CERRUTI, Luigi. Clausius’ Disgregation: A Conceptual Relic that Sheds Light on the Second Law. *Entropy*. 17, 4500-4518, 2015.

SALVI, Pier Remigio; SCETTINO, Vincenzo. Sadi Carnot's Réflexions and the foundation of thermodynamics. *Substantia*. Em International Journal of the History of Chemistry 3(2): 73-96, 2019.

SEARS, Francis Weston; SALINGER, Gerhard Ludwig. *Termodinâmica, Teoria Cinética e Termodinâmica Estatística*. 3. ed. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1979.

ZEMANSKY, Mark Waldo. *Calor e Termodinâmica*. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1978.