

Asociación Española *
para el Progreso * * * *
de las Ciencias * * * * *

10^o **Congreso * * * * ***
*** * * * * de Coimbra**

**Algumas reflexões sôbre o segundo principio
da termodinâmica ou principio da entropia,
pelo professor Joao Maria de Almeida Lima**

Imprenta Zoila Ascasibar y C.^a
Martín de los Heros, 65.-Madrid

~~80~~
E

2x.2

Ao Cong / X ELEPCI



UNIVERSIDADE DE COIMBRA
Dpto. Ciências da Terra
F.C.T.U.C.



1322396191

Museu Mineral. e Geológico
COIMBRA

Casa 2

Est. 3

Prat. 4

Pasta 5

N.º 45

a 6

ALGUMAS REFLEXÕES SÔBRE O SEGUNDO PRINCÍPIO DA TERMODINÂMICA OU PRINCÍPIO DA ENTROPIA

PELO

PROFESSOR JOÃO MARIA DE ALMEIDA LIMA

É sabido que o princípio de Carnot conduz à equação

$$\frac{Q}{T} - \frac{Q'}{T'} = 0$$

supondo que o calor Q é recebido da primeira origem à temperatura constante T e Q' o cedido à segunda origem a uma temperatura também constante T' .

Supõe-se que a máquina térmica é *reversível*, e que o seu ciclo é de Carnot e portanto constituído por duas linhas isotérmicas e duas linhas adiabáticas.

Á expressão $\frac{Q}{T}$, ou $\frac{dQ}{T}$ no caso mais geral, deu Clausius o nome de *entropia*.

Essa expressão é notável e sempre se apresenta nas expressões analíticas que se referem ao 2.º princípio. A razão disso é fácil de compreender, logo que nos lembremos que o *valor* da quantidade de calor Q não só está dependente dessa quantidade de calor Q mas também da temperatura T ; e portanto para designar o papel dinâmico dessa quantidade é necessário combiná-la com a tempe-

raçura T. O que importa, pois, para definir o valor de uma certa quantidade de calor é, de facto a expressão $\frac{Q}{T}$.

*
* * *

Começemos por justificar o nome de *entropia* dada por Clausius à expressão $\frac{Q}{T}$ no $\frac{dQ}{T}$. Segundo supomos essa expressão, muitas vezes criticada por ser obscura e concorrer por êsse facto para o que há de nebuloso no 2.º princípio, deriva do verbo grego *tropen*, *voltar*, que por vezes se emprega, como em *tropico*. Óra a expressão $\frac{Q}{T}$ refere-se a máquinas reversíveis, que tanto podem funcionar no sentido *directo* como no *inverso*; são portanto máquinas que invertem o sentido do seu movimento, que se voltam, e portanto Clausius, para que não esquecesse essa circunstância, designou a expressão $\frac{Q}{T}$ por *entropia* querendo dizer que se refere a máquinas que se voltam ou máquinas reversíveis.

*
* o

Não sei se terei assim interpretado convenientemente essa expressão, em que se via alguma coisa de misterioso; mas é claro que tratando-se de uma questão de palavra, não tem importância de maior.

Seja, pois, a entropia dada pela expressão

$$S = \frac{Q}{T} \text{ ou } dS = \frac{dQ}{T}$$

e procuremos interpretar a sua significação física.

Resulta dessa expressão que

$$Q = ST$$

isto é, que a quantidade de calor Q é igual ao producto de dois factores S e T . Ora Q , quantidade de calor, é ao mesmo tempo um modo de energia equivalente a trabalho.

Dum modo semelhante se pode escrever

$$W = F \times C$$

o trabalho W é o producto duma força ou função de força, por um caminho. Analogamente escreve-se

$$W = Q \times E$$

ou energia electrica, igual ao producto da carga Q pela força electromotriz E , etc.

Ora está solidamente estabelecido, que a temperatura T é uma *qualidade* caracterizada analiticamente pela impossibilidade de sôbre ela se poderem realizar operações de adição e portanto qualquer outra operação de aritmética.

Fisicamente a temperatura T , designa uma qualidade do calor, qualidade definida pela sua transformabilidade noutro modo de energia com rendimento mais ou menos elevado. O calor transforma-se em outro modo de energia com rendimento tanto mais elevado, quanto mais elevada fôr a sua temperatura.

Por outro lado a entropia é um factor de quantidade; analiticamente caracterizada pela circunstância de ser susceptível de operação de adição, e portanto de todas as outras operações de aritmética. Assim demonstra-se que a entropia dum sistema é igual à soma das entropias das partes que o compõem.

A expressão

$$Q = ST$$

apresenta, pois, a característica de quaisquer outros modos de energia: o producto de um factor de quantidade S e dum factor de qualidade T .

A entropia, pois, representa uma espécie de *massa calorifica*, do mesmo modo que se considera uma quantidade de electricidade, ou uma massa electrica, ou uma certa massa gravitica.

Por largo tempo se estabeleceu confusão, entre a quantidade de calor Q , que é uma energia, e a massa calorifica ou quantidade de

calor que não é outra coisa senão ao que Clausius designou pela palavra *entropia*. Dessa confusão resultou um facto realmente extranho.

Sabe-se, com efeito que Carnot, deduziu o seu celebre principio por um processo de analogia entre o motor térmico e o motor hidráulico.

Uma certa massa de água cai dum certo nível sobre as pás duma roda hidráulica fazendo-as mover; pois do mesmo modo uma massa de calor precipita-se entre uma temperatura mais alta e outra mais baixa e produz o movimento do embolo d'uma máquina.

Óra o rendimento do motor hidráulico só depende da diferença de nível entre o lugar de partida e o lugar de chegada e evidentemente o rendimento do motor apenas depende dessa diferença de nível; portanto, analogamente o rendimento dum motor térmico só depende das temperaturas do lugar de partida e do lugar de chegada. En isto consiste o principio de Carnot.

Óra é realmente extranho que Carnot, partindo de um principio falso—a existencia do calorico—e dum principio verdadeiro—a impossibilidade do motor continuo—tivesse conseguido chegar a um principio verdadeiro.

Mas isso é explicavel dada a confusão que no seu tempo existia (ainda se não tinha enunciado o principio da equivalencia) entre *calor* modo de energia, e massa calorifica ou entropia. Portanto quando êle disse que o calor se precipita duma para outra temperatura, deveria dizer a entropia desloca-se entre as duas temperaturas, e então os principios em que se fundamentava seriam ambos verdadeiros.

Ainda hoje mesmo essa confusão existe e pela palavra *calor* muitas vezes se compreende a energia calorifica e a massa calorifica ou entropia; coisas que apenas são proporcionais.

Há, porém, um facto muito vulgar e geral que está, pelo menos aparentemente em flagrante contradicção com o principio da entropia.

Segundo êsse principio o calor não pode transitar dum lugar mais frio para outro mais quente a não ser com consumo de energia.

Óra isso está em contradicção com o facto da *evaporação*. É sabido que uma grande parte dos liquidos, por exemplo a água, se evapora, transitando assim o calor dum lugar mais frio para outro mias quente, espontaneamente, isto é sem necessidade de intervenção de qualquer energia avaliavel.

Julgo poder explicar-se êsse facto recorrendo a hipoteses da

teoria cinética dos gases. As partículas dos líquidos estão animadas de movimento de grande velocidade e portanto escapam-se do espaço limitado pela superfície do líquido experimentando perda de energia cinética que seria a *energia invisível*, que se destroi para que o calor possa transitar, dum modo aparentemente espontâneo, de um lugar mais frio para outro mais quente.

É possível, que esta generalização da hipótese cinética, aplicada à explicação de outros fenómenos, não seja considerada suficiente para legitimamente dar conta do facto citado, e nesse caso ele representa uma forte objecção contra o princípio da entropia, que aliás não creio que esteja muito solidamente estabelecido.

*
* * *

É sabido que a entropia S é uma função potencial, isto é, apenas dependente das variáveis que determinam o estado do sistema; por isso mesmo quando o ciclo é fechado a entropia sofre uma variação nula ou

$$\Sigma \frac{dQ}{T} = 0$$

Quando, porém, o ciclo é aberto

$$\Sigma_a^b \frac{dQ}{T} = S_b - S_a$$

Quer isto dizer, que a entropia funciona como uma *resistencia activa*, isto é, numa parte da transformação *absorve* energia e noutra parte *restitui-a* integralmente. É comparável à resistencia duma mola perfeitamente elastica, que óra absorve óra fornece energia.

É um exemplo interessante destas resistencias activas, a self-inducção, já *directa* já *inversa*, que se observa na auto-inducção.

O atrito, que nunca muda de sinal, oferece um exemplo de resistencia passiva que nunca pode restituir a energia que absorveu.

Portanto tambem se pode distinguir uma série de transformações reversiveis de outras que o não sejam, pelo facto de intervir apenas a entropia, ou intervir tambem a resistencia passiva ou *não compensada*.

Óra isto sucede nas transformações reais em que necessariamente existem resistencias passivas.

*
* *

Clausius procurou uma fórmula que lhe permitisse enunciar simplesmente o princípio da entropia; para isso supoz o universo um sistema conservador, e nessa hipótese afirmou que: "a entropia do universo tende para um máximo".

Tendo nós interpretado o significado físico da entropia, e tendo concluído que ela era um dos factores da energia calorífica sendo o outro a temperatura termodinamica, êsses dois factores serão inversamente proporcionais; dêsse modo podemos alterar o enunciado de Clausius dando-lhe um significado mais facilmente compreensível dizendo: "*para todas as transformações realizáveis do universo a temperatura tende para um mínimo*".



