

Termodinâmica e Energética

Questão: A lei de conservação de energia é uma convenção?

1. Conservação de Energia

Entre 1820 e 1850, diversos processos de conversão entre fenômenos elétricos, magnéticos, ópticos, mecânicos e térmicos foram descobertos, levando à formulação do *princípio de conservação de energia*. Mas o que é energia?

Na Mecânica, energia é uma quantidade associada a qualquer *movimento* atual (expressa pela energia cinética $T = \frac{1}{2}mv^2$, para um corpo de massa m em translação com velocidade v em relação a certo referencial) ou a qualquer movimento potencial (por exemplo, a energia potencial gravitacional é dada por $U = mgh$, onde g é a aceleração gravitacional e a altura h é medida em relação a algum nível convencional). A conservação de energia mecânica se exprime como $T + U = \text{cte.}$, e é expressa pelo fato de que uma bola que desce uma encosta lisa consegue subir novamente até quase a mesma altura inicial.

Neste último exemplo, a bola não atinge exatamente a mesma altura inicial por causa da *dissipação* de energia, ou seja, da conversão de energia mecânica em energia térmica, por atrito. Deixada a rolar sozinha, a bola termina por ficar parada no fundo da encosta, *no valor mais baixo de energia potencial*. Sua energia cinética inicial foi convertida em *movimento desordenado* das moléculas (da bola, da encosta e do ar), que percebemos pela sensação térmica. Segundo a Termodinâmica, este processo é *irreversível*.

O cálculo numérico dessa conversão de energia mecânica em térmica foi publicado por Mayer (1842) e Joule (1843), e estendida para outros tipos de processos por Helmholtz (1848). O resultado foi o princípio de *conservação de energia*, considerado a 1ª lei da Termodinâmica. Dado um sistema com um pistão móvel que contém um gás a uma certa temperatura, denota-se por Q o *calor* adicionado ao sistema. Esta energia transferida terá pelo menos dois efeitos: fará o pistão se mover, produzindo trabalho W , e aumentará a *energia interna* U do gás. A 1ª lei pode assim ser expressa como: $Q = W + \Delta U$.

A energia interna U é a soma da energia cinética e potencial envolvendo todas as moléculas do corpo. Num gás rarefeito, a energia potencial é praticamente constante e pode ser ignorada. A energia cinética, que pode ser de translação, rotação ou vibração, é proporcional à temperatura T , e para um gás monoatômico como o hélio é dada por $U = (3/2)NkT$, onde N é o número de moléculas e k é a constante de Boltzmann.

Mas o que é energia? Ela é uma “coisa” que sai de um lugar e chega a outro? Ou é uma relação entre coisas? Ou se identifica com o movimento dos corpos? Imagine duas bolas elásticas que se chocam periodicamente, como na Fig. XXIII.1a. Em cada choque, a energia da bola da esquerda passa para a bola da direita (e vice-versa), ou a energia de cada bola permanece “presa” à sua bola? E na situação da Fig. XXIII.1b, em que a energia da bola da esquerda passa para a bola da extrema direita? Situação análoga ao das duas bolas é uma onda estacionária em uma corda (Fig. XXIII.1c): as quantidades de energia oscilam entre as paredes ou elas ficam presas em cada lado do nó central?

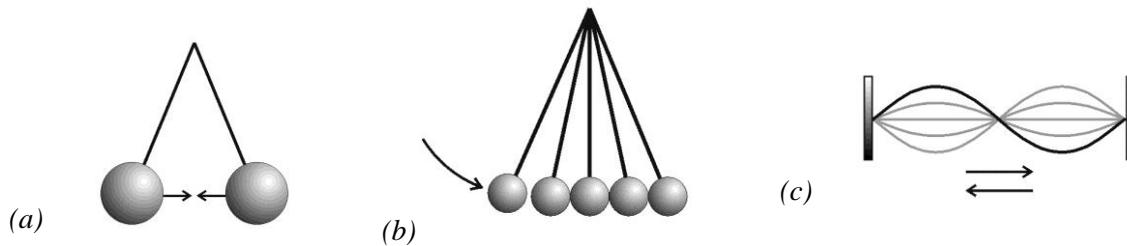


Fig. XXIII.1: Sistemas mecânicos oscilantes: é possível identificar a energia como uma “coisa” que se propaga ou oscila?

2. Aumento de Entropia

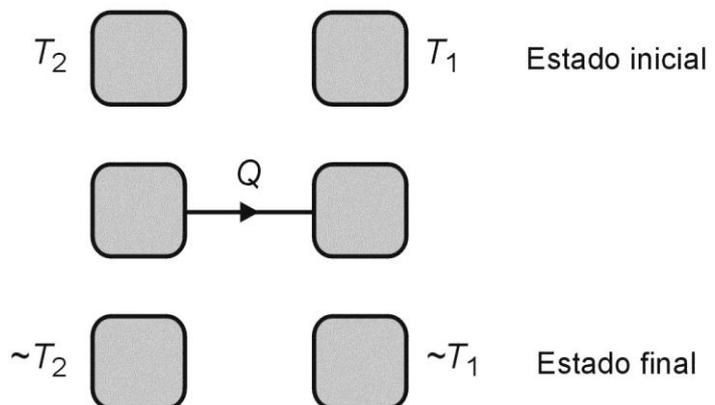
A 2ª lei da Termodinâmica exprime o fato de que quando energia mecânica (ou elétrica, etc.) é convertida em energia térmica, apenas uma parte desta energia térmica pode ser reconvertida em energia mecânica (ou elétrica, etc.).

Em 1824, Sadi Carnot apresentou uma teoria para o funcionamento de máquinas térmicas, como a máquina a vapor. Em seu modelo, trabalho é realizado quando calor passa de um corpo quente para um corpo frio. O trabalho máximo que pode ser realizado depende da diferença de temperatura $T_2 - T_1$. Se a máquina e os corpos quente e frio estiverem isolados do ambiente, a passagem de calor irá diminuir paulatinamente a diferença $T_2 - T_1$, até que ela se anule. No momento em que a temperatura de todos os corpos forem iguais, não há mais energia disponível para realizar trabalho.

Este é um exemplo de um processo *irreversível*. Clausius (1854) definiu uma grandeza S , posteriormente chamada por ele de “entropia”, que aumenta em processos irreversíveis até atingir um valor máximo: $\Delta S \geq 0$. O valor máximo da entropia é obtido quando todos os corpos (do sistema fechado) estiverem à mesma temperatura.

A expressão numérica para a mudança de entropia é $\Delta S = Q/T$, onde Q é a quantidade de calor que entra (ou sai) do sistema. Tomemos um exemplo para ilustrar esta fórmula¹⁷⁵. Um corpo frio à temperatura T_1 é conectado momentaneamente a outro mais quente, à temperatura T_2 (Fig. XXIII.2). Uma certa quantidade de calor Q (que tem valor positivo) passa do corpo quente para o frio, mas (para simplificar) as temperaturas não se alteram significativamente. A variação de entropia do corpo quente é $-Q/T_2$, ao passo que a do corpo frio é Q/T_1 . Somando as duas contribuições, obtemos a variação total de entropia: $\Delta S = Q/T_1 - Q/T_2$. Como $T_2 > T_1$, vemos que ΔS é positivo, conforme requerido.

Figura XXIII.2. Partindo do estado inicial, com cada um dos dois sistemas em equilíbrio, a temperaturas $T_2 > T_1$, faz-se uma conexão entre os dois sistemas, de forma que passe um calor Q . Após desconectar, as temperaturas serão praticamente as mesmas dos valores iniciais, mas a entropia do estado final é maior do que a do estado inicial.



¹⁷⁵ A teoria desta e da seção seguinte são apresentadas em OLENICK, R.P.; APOSTOL, T.M. & GOODSTEIN, D.L. (1985), *The mechanical universe*, vol. 1: *Introduction to mechanics and heat*, Cambridge University Press.

Notemos que este aumento de entropia foi calculado comparando-se dois estados *em equilíbrio*, ou seja, estados que não se modificam com o tempo (que são os estados antes da conexão e depois da conexão). Essa definição termodinâmica de entropia *não* se aplica para situações *fora do equilíbrio* (por exemplo, quando o calor está passando de um corpo para outro).

Clausius (1865) terminou enunciando as duas leis da Termodinâmica para o universo como um todo, que pode ser considerado um sistema isolado: “a energia do universo é constante”, e “a entropia do universo tende para um valor máximo”.

Esta última afirmação está associada à controvertida noção de *morte térmica do universo*: como o calor tende a ir de corpos quentes para corpos frios, o universo tenderia para uma situação futura em que sua temperatura seria uniforme, estando assim “condenado a um estado de repouso absoluto”. Alguns tentaram dar argumentos contra esta situação pessimista, como Rankine, que imaginou que as fronteiras do universo poderiam refletir energia e reconcentrar a energia dissipada.

Vale mencionar que a 3ª lei da Termodinâmica afirma que “a entropia de todos os sistemas é zero na temperatura de zero absoluto” (Nernst, 1908).

3. Energia Livre

As primeiras duas leis da Termodinâmica valem para sistemas completamente “isolados” do ambiente. No entanto, muitos sistemas de interesse não estão isolados, mas trocam energia com um banho térmico. Tais sistemas costumam ser denominados “fechados”, ao passo que um sistema “aberto” envolve uma troca mais intensa de energia ou troca de matéria.

O que acontece com a energia e a entropia de sistemas fechados? Há um truque para analisar esta situação que é o seguinte: considere um sistema maior, isolado, que engloba tanto a amostra de interesse quanto o ambiente (banho térmico) ao seu redor (Fig. XXIII.3). Para este sistema *composto* (amostra + banho), isolado, a energia é conservada e a entropia é maximizada.

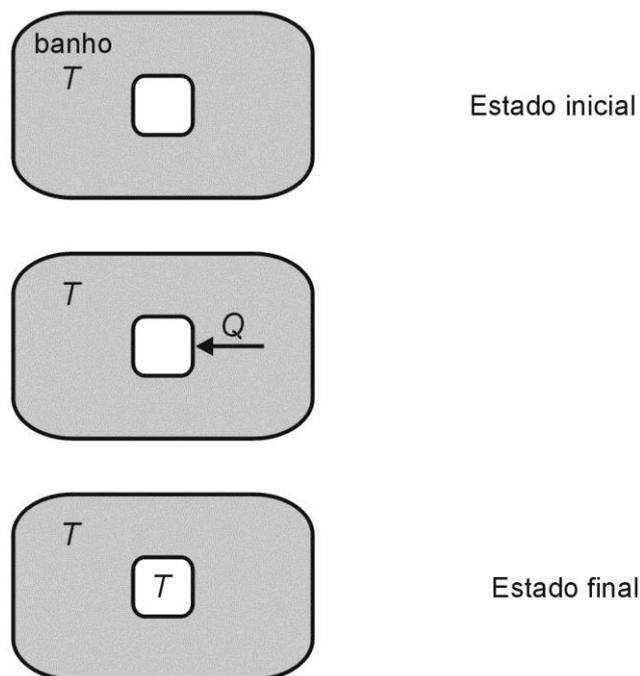


Figura XXIII.3. No estado inicial de equilíbrio, o sistema objeto está inserido em um banho térmico à temperatura T . Ao se conectar os dois sistemas, uma quantidade Q de calor passa para o sistema objeto, até que este atinja a temperatura T , no estado final de equilíbrio.

Partamos da situação em que a amostra está isolada do banho térmico em equilíbrio. Ambas são então postas em contato, e um novo equilíbrio é atingido. A temperatura inicial do banho é T , e este valor é o valor final da temperatura do sistema composto (pois o banho é muito maior do que a amostra). Suponha que uma quantidade de calor Q entra na amostra, aumentando sua energia interna numa quantidade ΔU . A entropia do banho diminui numa quantidade $\Delta S_b = -Q/T = -\Delta U/T$ (pois $W = 0$). A variação ΔS da entropia da amostra é desconhecida, mas, pela 2ª lei, a variação de entropia do sistema composto tem que ser positiva: $\Delta S + \Delta S_b \geq 0$. Assim: $\Delta S - \Delta U/T \geq 0$. Rearranjando esta desigualdade, temos: $T\Delta S - \Delta U \geq 0$. Finalmente, como a temperatura do banho praticamente não varia, podemos escrever $\Delta(TS - U) \geq 0$. Definindo a *energia livre* de Helmholtz como $F \equiv U - TS$, temos então que a *energia livre da amostra tende para um valor mínimo*, quando ela é mantida em um banho térmico de temperatura T : $\Delta F \leq 0$.

Em um sistema isolado, a entropia S tende para um máximo; em um sistema “fechado”, o que é maximizado é $TS - U$. Para altas temperaturas, a contribuição da entropia é mais importante, mas para baixas temperaturas uma diminuição da energia interna U é mais efetiva para minimizar a energia livre. Isso “explica” porque, a temperaturas baixas, uma substância como a água tende a se solidificar num cristal ordenado, o que diminui a energia potencial entre as moléculas. Este processo pode diminuir a entropia da amostra, mas irá *aumentar* a entropia do sistema composto (ou do universo).

A *energia livre* na Termodinâmica tem um papel análogo ao da *energia potencial* na Mecânica dissipativa. Uma pedra que rola e dissipa energia acaba se estabilizando em um mínimo de energia potencial gravitacional. Um sistema qualquer que dissipa energia para um banho térmico se estabiliza no mínimo de energia livre.

4. Visões do Mundo Físico no Séc. XIX

É interessante examinar algumas concepções diferentes a respeito do mundo físico que surgiram no séc. XIX, especialmente após a formulação da Termodinâmica¹⁷⁶.

1) *Átomos materiais e fluidos imponderáveis*. Em torno de 1800, na França, Laplace e sua escola estabeleceram o que às vezes é chamada “visão astronômica da natureza”: trata-se da extensão do retrato de corpos celestes, interagindo por uma força gravitacional, para toda a matéria microscópica. Essa tradição surgiu com a *Óptica* de Newton (1704), e concebia o comportamento da matéria, de suas propriedades químicas, elétricas, magnéticas, ópticas, térmicas etc., como *partículas* que interagem através de *forças* de atração e repulsão, e envolvendo certos *fluidos imponderáveis* (sem peso) como o “calórico”, que Lavoisier e outros usavam para explicar o calor. Na química, Berthollet formulou a teoria das “afinidades químicas”, baseada na existência de forças de atração entre as partículas.

2) *Dinamicismo*. Concepção que reduzia a matéria a centros de força repulsiva, com os átomos sendo pontuais. Essa idéia se originou com o filósofo Immanuel Kant (1756) e o jesuíta croata Rudjer Bosovich (1758), e foi abraçada pelo químico Joseph Priestley, na década de 1770. No séc. XIX, surgiu um “dinamicismo físico” com a teoria do vórtice do átomo de Kelvin e Maxwell, sem ação à distância. O termo “dinamicismo filosófico” designa a concepção de Immanuel von Fichte (1854) de que o átomo material é supérfluo, e o que importa são as forças.

¹⁷⁶ As concepções apresentadas são descritas por BRUSH (1976), *op. cit.* (nota 67), vol. 1, pp. 51-69, 277-82. Para uma história geral da física no século XIX, ver HARMAN, P.M. (1982), *Energy, force, and matter: the conceptual development of nineteenth-century physics*, Cambridge U. Press. O termo “visão astronômica da natureza” foi usada por MERZ, J.T. (1896), *A history of European thought in the nineteenth century*, W. Blackwood, Edinburgo.

3) *Romantismo*. O movimento romântico, que surgiu na Alemanha no final do séc. XVIII, valorizava a intuição e a vontade humanas, reagindo contra o racionalismo do Iluminismo francês. Na ciência, ela surgiu com Johann Wolfgang Goethe e foi articulada filosoficamente por Friedrich Schelling (1799), recebendo o nome de *Naturphilosophie* (filosofia da natureza). Defendia a unidade das forças da natureza, que se desdobrariam sucessivamente em polaridades, o que teria uma influência positiva na descoberta de processos de conversão, como entre eletricidade e magnetismo, realizada por Ørsted.

4) *Materialismo*. O materialismo é a tese de que a alma é fruto do corpo, e que portanto ela desaparece na morte do indivíduo. Não havendo assim uma alma separada da matéria, tudo no Universo seria matéria, como defendiam os antigos atomistas, juntamente com a existência do vazio. No Iluminismo francês, o médico Julien de la Métrie defendeu de forma mais radical o materialismo, com seu *O homem máquina* (1748). Nos países alemães, com o declínio da *Naturphilosophie*, surgiu a partir de 1835 um novo movimento materialista, crítico dos dogmas cristãos. Após as turbulências políticas de 1848, a visão materialista passa a ser defendida de maneira mais explícita pelos fisiologistas Karl Vogt e Jacob Moleschott. Para o público mais amplo, o livro que causou maior impacto foi o *Força e matéria* (1855), de Louis Büchner.

5) *Termodinâmica pura*. Com o surgimento da termodinâmica, uma parte dos físicos passou a se preocupar com a axiomatização da teoria, formulando leis com base na experiência direta, sem porém adotar uma postura contrária à existência de átomos. Essa atitude englobava Kelvin, Rankine, Helmholtz, Gibbs e, no séc. XX, Max Born.

6) *Mecanicismo atomista*. Com a formulação da Teoria Cinética dos Gases, Clausius, Maxwell e Boltzmann passam a trabalhar com a hipótese de que um gás consiste de átomos ou moléculas de alta velocidade que interagem por meio de choques ou forças de curto alcance. Valorizam a elaboração de modelos mecânicos para a Termodinâmica e Eletromagnetismo.

6) *Energética*. Expressão cunhada por Rankine, surge como uma generalização da Termodinâmica, oferecendo uma descrição unificada de todos os fenômenos físicos a partir do conceito de energia. O conceito de “energia” seria mais fundamental do que a “matéria”, e com ela se podia descrever os processos de conversão de maneira independente de hipóteses sobre os constituintes da matéria. Ostwald, Duhem e Helm eram assim anti-atomistas. A energia tinha uma característica de indestrutibilidade (1ª lei), e outra de dissipação (2ª lei), sendo que a lei do aumento da entropia seria irreduzível a uma descrição mecanicista atomista (ver seção seguinte).

7) *Empiriocriticismo*. Positivismo radical formulado por Mach e Avenarius, propondo um método científico que parte dos dados dos sentidos, e que considerava “metafísica” qualquer tese a respeito de entidades inobserváveis. Foi defendido também por Stallo e Pearson, que eliminou o conceito de “causalidade” da ciência. Essa posição criticava a teoria cinética dos gases e o atomismo físico, mas Mach admitia que o conceito de “átomo” poderia ser útil para a ciência, ao contrário do energeticista Ostwald. Curiosamente, este acabou aceitando a existência de átomos a partir de 1906, ao contrário de Mach.

5. A Controvérsia do Atomismo

Como segundo exemplo de controvérsia científica, tomemos o célebre debate referente à hipótese atomista, no final do séc. XIX¹⁷⁷. O ponto alto desta disputa se deu na reunião anual da Associação dos Cientistas Alemães na cidade de Lübeck, em setembro de 1895. Nesta ocasião, diferentes versões da teoria do *energeticismo* foram apresentadas pelo físico Georg Helm e pelo químico Wilhelm Ostwald, e duramente criticadas por Ludwig Boltzmann, que aceitava a existência de átomos em sua Mecânica Estatística.

A posição de Boltzmann, de defesa da hipótese de que a matéria é constituída de átomos, pode ser considerada uma tese realista, na medida em que não se vislumbrava que átomos pudessem ser observados. Na verdade, a posição epistemológica de Boltzmann era mais sofisticada, pois ele defendia um “pluralismo teórico” segundo o qual na ciência se deve incentivar quaisquer teorias que se mostrem simples, acuradas, unificadores e apropriadas (mesmo que elas sejam mutuamente contraditórias). É uma maneira elegante de dizer que o cientista deve ser um “oportunista inescrupuloso”, como vimos na citação de Einstein (seção I.1).

Quanto a Helm e Ostwald, o que eles tinham em comum era a rejeição da hipótese atomista, em favor de uma abordagem mais próxima da Termodinâmica, e com a adição de teses que salientavam a importância do conceito de energia. Ostwald combatia o que chamava de “materialismo”, ou seja, a tese de que os constituintes últimos do mundo eram partículas materiais (os átomos), mas defendia uma concepção realista a respeito da energia, que teria uma natureza contínua, seria conversível em diferentes formas, e não estaria associada a partículas materiais.

Helm, por seu turno, adotava uma epistemologia fenomenalista, inspirado em Ernst Mach e Robert Mayer, e concentrava-se apenas nas expressões matemáticas que desenvolvera, dividindo as diferentes formas de energia em um fator de “intensidade” e um de “capacidade”. Rejeitava qualquer retrato mecânico, criticando as hipóteses da teoria cinética dos gases por serem inteiramente especulativas.

Semelhante posição era defendida por outros autores, como o físico-químico e filósofo francês Pierre Duhem e o filósofo e advogado norte-americano John Stallo. Este último tecera diversos argumentos contra a teoria cinética dos gases. Se os átomos são simples e duros, eles não podem ser elásticos, como querem os “cineticistas”, pois não têm partes que possam armazenar energia potencial (durante as colisões). Explicar a elasticidade dos gases a partir de uma pretensa elasticidade de átomos é explicar o obscuro pelo mais obscuro. Além disso, diversas hipóteses a respeito dos átomos são propostas sem qualquer evidência, como sua indestrutibilidade, suas leis de forças durante os choques, e sua distribuição estatística de velocidades.¹⁷⁸

Boltzmann, de início, fora simpático às idéias energeticistas de seu amigo Ostwald, quando elas surgiram em 1892. Porém, o fato de a teoria energeticista não ter cumprido suas promessas iniciais o fez assumir uma posição crítica. Argumentou que os energeticistas também faziam uso de suposições hipotéticas, levando a uma estrutura conceitual menos clara do que aquela das leis termodinâmicas. Algumas dessas hipóteses eram formuladas de maneira “ad hoc” (acochambrada), ou seja, para que o resultado de apenas uma única derivação específica desse certo. Segundo o físico vienense, muitas derivações eram vazias ou continham erros, confundindo diferenciais exatas e inexatas, e nenhuma nova descoberta foi proposta. Mesmo aceitando que as diversas leis energéticas, obtidas para diferentes formas de

¹⁷⁷ Essa controvérsia é discutida em DELTETE, R. (1999), “Helm and Boltzmann: energetics at the Lübeck Naturforscherversammlung”, *Synthese* 119, pp. 45-68.

¹⁷⁸ STALLO, J.B. ([1882] 1960), *The concepts and theories of modern physics*, Harvard U. Press. Consultamos o resumo apresentado por BRUSH (1976), *op. cit.* (nota 67), vol. 1, pp. 63-5.

energia, eram interessantes, argumentava que essa classificação não trazia uma unificação teórica, como era feita pelo atomismo e pela hipótese de que o calor é uma forma de movimento. Nas palavras de Arnold Sommerfeld, presente na reunião em Lübeck:

O conflito entre Boltzmann e Ostwald parecia, tanto externa quanto internamente, uma luta entre um touro e um sutil espadachim. Mas nesta ocasião, apesar de toda a sua habilidade com a espada, o toureiro foi derrotado pelo touro. Os argumentos de Boltzmann triunfaram. Naquela época, todos nós jovens matemáticos ficamos do lado de Boltzmann (SOMMERFELD, 1944, apud DELTETE, 1999, p. 56).

A controvérsia se encerrou a partir de 1906, quando Jean Perrin obteve evidências convincentes da existência de átomos, por meio da aplicação da teoria do movimento browniano de Einstein (1905). Ostwald abandonou o energeticismo em 1908, mas Mach nunca aceitaria o atomismo.

6. A Lei de Conservação de Energia é uma Convenção?

No capítulo VIII do seu livro *A ciência e a hipótese*, Henri Poincaré¹⁷⁹ apresenta um argumento defendendo que a lei de conservação de energia seria uma convenção, ou seja, a grandeza que consideramos que se conserva poderia ser outra. Ele argumenta a partir de potenciais dependentes de velocidade, como o da eq. XXII.1, onde a distinção entre energia cinética (que depende da velocidade) e potencial (que também depende) se tornaria arbitrária.

7. Conservação e Simetria

Um dos aspectos mais interessantes de qualquer lei de conservação é sua associação a uma simetria. Tal resultado foi provado a matemática Emmy Noether, no início do séc. XX, e merece uma discussão filosófica mais aprofundada, que faremos em outra oportunidade¹⁸⁰. A conservação de energia é uma expressão da simetria de translação temporal: qualquer que seja o instante de tempo que considerarmos, as leis da física são as mesmas.

¹⁷⁹ POINCARÉ, H. (1988), *A ciência e a hipótese*, 2ª ed., trad. M.A. Kneipp, Editora da UnB, Brasília (orig. em francês: 1902).

¹⁸⁰ Algumas referências são: BROWN, H.R. & HOLLAND, P. (2004), “Dynamical vs. variational symmetries: understanding Noether’s first theorem”, *Molecular Physics* 102, 1133-9. EARMAN, J. (2004), “Laws, symmetry, and symmetry breaking: invariance, conservation principles, and objectivity”, *Philosophy of Science* 71, 1227-41.