

ULTERIORES CONSIDERAÇÕES SÔBRE A LEI DE DALTON

Armando Foá

Em trabalho anterior (1), tivemos ocasião de fazer algumas considerações sôbre a lei de Dalton para as misturas gasosas. Em resumo, quisemos pôr em evidência a pouca probabilidade da hipótese das pressões parciais, a qual sugeríamos substituir, de acôrdo com Leduc e Amagat, pela outra dos volumes parciais, hipótese esta que, assim nos parece, se apresenta mais aderente à realidade física.

Estamos bem convencidos de que não ficaremos isentos de críticas, visto que a lei de Dalton já faz parte do domínio da ciência clássica, não sendo fácil desfazer opiniões já enraizadas. Porisso achamos conveniente apresentar outras considerações, procurando corroborar o nosso ponto de vista.

Consideremos um recipiente (ver fig. 1), cujas paredes exteriores sejam impermeáveis ao calor. Dividamo-lo, por meio de uma parede permeável ao calor, em dois compartimentos A_1 e A_2 : num dêles, A_1 , coloquemos n_1 gramo-moléculas dum gás, nas condições iniciais de pressão p_1 , volume específico gramo-molecular V_1 , e temperatura absoluta T_1 ; no outro, A_2 , coloquemos n_2 gramo-moléculas de outro gás (que poderia também ser o mesmo que em A_1), nas condições iniciais p_2 , V_2 , T_2 .

É bem sabido que o calor tende a passar espontâneamente dum corpo a temperatura mais alta para outro a temperatura mais baixa, o que, aplicado ao nosso caso, significa que, depois de um tempo conveniente (dependendo da maior ou menor permeabilidade calorífica da parede divisória), os dois gases em A_1 e A_2 chegarão a uma mesma temperatura T_f , intermédia entre T_1 e T_2 . Queremos agora mostrar como a êste resultado (que é um postulado imposto pela experiência) se pode chegar, introduzindo-se os conceitos de energia interna e de entropia de um gás.

Sabe-se que a energia interna U de um gás perfeito é função linear da sua temperatura absoluta T ; temos precisamente (a menos de uma constante de integração, inessencial para os nossos fins):

$$U = ncT$$

sendo n o número de gramo-moléculas, e c o calor específico gramo-molecular, a volume constante.

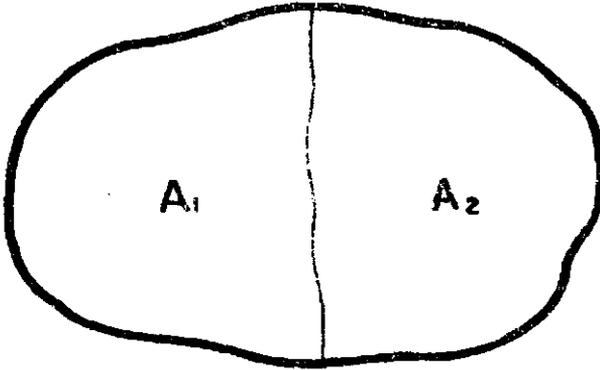


Fig. 1

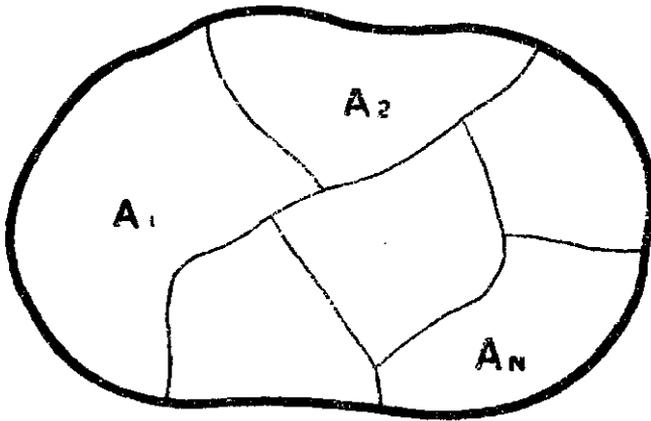


Fig. 2

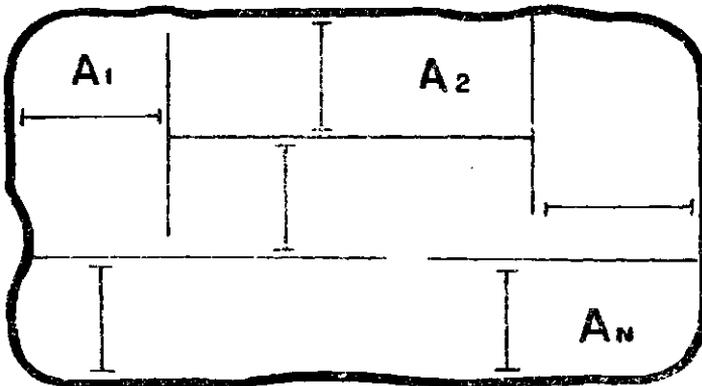


Fig. 3

Quanto à entropia S , se escolhermos como variáveis independentes T e V (volume específico gramo-molecular), a sua expressão é a seguinte:

$$S = n(c \ln T + R \ln V + k)$$

sendo ainda R a constante dos gases perfeitos (em unidades caloríficas) para uma gramo-molécula, e k uma constante de integração.

Voltando ao nosso exemplo, sejam t_1 e t_2 as variações das temperaturas dos dois gases, até atingirem a condição de equilíbrio final. Devido à suposta impermeabilidade térmica das paredes exteriores do recipiente, o nosso sistema é um **sistema isolado**: e o princípio da conservação da energia nos diz que a energia interna total é invariável. Por isso:

$$n_1 c_1 T_1 + n_2 c_2 T_2 = n_1 c_1 (T_1 + t_1) + n_2 c_2 (T_2 + t_2); \quad (1)$$

$$n_1 c_1 t_1 + n_2 c_2 t_2 = 0.$$

Considerando t_1 e t_2 como variáveis independentes, e diferenciando, temos:

$$n_1 c_1 dt_1 + n_2 c_2 dt_2 = 0. \quad (2)$$

A entropia total do sistema, na condição final, é:

$$S = n_1[c_1 \ln(T_1 + t_1) + R \ln V_1 + k_1] + n_2[c_2 \ln(T_2 + t_2) + R \ln V_2 + k_2]. \quad (3)$$

Devido à significação probabilística da entropia (*), ela deve, na condição de equilíbrio final, atingir o valor máximo possível (**), compatível com a constância da energia interna. Assim temos:

$$dS = n_1 c_1 \frac{dt_1}{T_1 + t_1} + n_2 c_2 \frac{dt_2}{T_2 + t_2} = 0. \quad (4)$$

As relações (2) e (4), consideradas como equações simultâneas em dt_1 e dt_2 , são claramente compatíveis somente quando: $T_1 + t_1 = T_2 + t_2$; quer dizer, quando as temperaturas finais dos dois gases forem iguais. O valor comum T_f é dado por (1), obtendo-se:

$$T_f = \frac{n_1 c_1 T_1 + n_2 c_2 T_2}{n_1 c_1 + n_2 c_2} \quad (5)$$

Passemos agora a aplicar considerações análogas para o caso em que o recipiente seja dividido em N compartimentos ($N > 2$), contendo vários gases (ver fig. 2): suponhamos que o compartimento A_i contenha n_i gramo-moléculas dum certo gás, nas condições iniciais p_i, V_i, T_i ($i = 1, 2, \dots, N$). As equações (2) e (4) ficam substituídas por (***):

$$\sum n_i c_i dt_i = 0 \quad (6)$$

$$\sum n_i c_i \frac{dt_i}{T_i + t_i} = 0. \quad (7)$$

Sendo agora os dt_i mais do que dois, a compatibilidade de (6) e (7) não tem como consequência imediata a proporcionalidade entre os coeficientes, nas duas equações, de cada dt_i . A esta mesma conclusão chega-se, entretanto, observando-se a notável analogia formal das equações acima com as equações do equilíbrio de um ponto, submetido a forças, e obrigado a ficar sobre uma superfície fixa (****). Explícando melhor, no espaço N -dimensional de coordenadas t_1, t_2, \dots, t_N ,

(*) Lembraremos que a entropia é considerada como uma grandeza proporcional ao logaritmo da probabilidade de existência de um estado físico; e o fato de que, num sistema isolado, a entropia tende a aumentar é assim interpretado como expressão analítica do fato de que o sistema, abandonado a si mesmo, evolue dum estado menos provável para outro mais provável.

(**) Julgamo-nos autorizados, pela própria natureza do problema, a considerar verificada a condição de máximo da função S , simplesmente fazendo igual a zero a sua diferencial primeira.

(***) No que segue escreveremos sempre, por brevidade, \sum em lugar de $\sum_{i=1}^N$.

(****) Acêrca dêste problema e dos detalhes da sua resolução (princípio dos trabalhos virtuais com a aplicação do assim chamado "método dos multiplicadores de Lagrange") pode ser consultado, por exemplo, Marcolongo (2), pág. 270.

a (7) pode ser considerada como a equação dos trabalhos virtuais para um ponto material submetido a uma força, cujas componentes são dadas pela expressão :

$$F_i = \frac{n_i c_i}{T_i + t_i} \quad (i = 1, 2, \dots, N).$$

A (6), por sua vez, no mesmo espaço N-dimensional, é análoga a uma equação vincular (equação de uma superfície), em forma diferencial. Introduzindo-se um fator de proporcionalidade λ , chega-se então ao seguinte grupo de equações :

$$\lambda n_i c_i = \frac{n_i c_i}{T_i + t_i}; \quad (i = 1, 2, \dots, N)$$

$$\lambda = \frac{1}{T_i + t_i} \quad (i = 1, 2, \dots, N)$$

e sendo λ o mesmo para as N equações, temos finalmente :

$$T_1 + t_1 = T_2 + t_2 = \dots = T_N + t_N$$

quer dizer, ainda neste caso, a condição mais provável (isto é, a de equilíbrio definitivo) é aquela em que todos os gases atingem a mesma temperatura T_f . E verifica-se logo que :

$$T_f = \frac{\sum n_i c_i T_i}{\sum n_i c_i}$$

No que precede supusemos as paredes divisórias fixas, e, porisso, os vários compartimentos tendo volume invariável. Admitamos agora que algumas das paredes divisórias sejam móveis, por exemplo constituídas por pistões (assim como mostra a fig. 3), de forma que os volumes dos compartimentos possam variar, embora o volume total permaneça invariável. Se v_i designa a variação, até atingir a condição final, do volume específico gramo-molecular para o gás contido no compartimento A_i , teremos as seguintes equações :

$$\sum n_i c_i dt_i = 0 \quad \text{invariabilidade da energia interna total (8)}$$

$$\sum n_i dv_i = 0 \quad \text{invariabilidade do volume total (*) (9)}$$

$$\sum n_i c_i \frac{dt_i}{T_i + t_i} + R \sum n_i \frac{dv_i}{V_i + v_i} = 0: \text{condição de máximo da entropia (**) (10)}$$

(*) Temos: $\sum n_i V_i = \sum n_i (V_i + v_i)$; $\sum n_i v_i = 0$; e, diferenciando, obtemos (9).

(**) O valor da entropia, no estado final, é agora: $S = \sum n_i [c_i \ln (T_i + t_i) + R \ln (V_i + v_i) + k_i]$ Fazendo $dS = 0$, obtém-se (10).

No espaço $2N$ -dimensional, de coordenadas $t_1, t_2, \dots, t_N; v_1, v_2, \dots, v_N$, (10) pode ser considerada como equação dos trabalhos virtuais para um ponto material submetido a uma força, tendo por componentes:

$$F_{t_i} = \frac{n_i c_i}{T_i + t_i}; \quad F_{v_i} = R \frac{n_i}{V_i + v_i} \quad (i = 1, 2, \dots, N).$$

As equações (8) e (9), por sua vez, no mesmo espaço $2N$ -dimensional, são análogas a duas equações vinculares (equações de uma curva, intersecção de duas superfícies); pelo que o conjunto das equações (8), (9) e (10) determinaria a condição de equilíbrio do ponto sobre uma curva fixa.

Introduzindo-se dois fatores de proporcionalidade λ_1 e λ_2 , conclui-se que:

$$\lambda_1 n_i c_i = \frac{n_i c_i}{T_i + t_i}; \quad \lambda_1 = \frac{1}{T_i + t_i} \quad (i = 1, 2, \dots, N)$$

$$\lambda_2 n_i = \frac{R n_i}{V_i + v_i}; \quad \lambda_2 = \frac{R}{V_i + v_i} \quad (i = 1, 2, \dots, N).$$

Sendo λ_1 , λ_2 e R independentes de i , temos finalmente:

$$T_1 + t_1 = T_2 + t_2 = \dots = T_N + t_N$$

$$V_1 + v_1 = V_2 + v_2 = \dots = V_N + v_N$$

quer dizer: **A condição mais provável (isto é, a de equilíbrio final) é aquela em que os vários gases atingem completa uniformidade das condições físicas [temperatura, volume específico gramo-molecular, pressão (*)].**

Queremos deixar bem claro que não pretendemos ter dado uma **demonstração** de que o calor deve passar espontaneamente de uma temperatura mais alta para outra mais baixa: pois isto é uma consequência da própria definição da entropia. De fato, o segundo princípio da termodinâmica pode receber duas expressões praticamente equivalentes: precisamente na primeira forma é postulada a impossibilidade de passagem espontânea do calor dum corpo mais frio para outro mais quente; ao passo que na segunda forma se introduz o conceito da entropia como uma grandeza definida pela propriedade diferencial:

$$dS = \frac{dQ}{T}$$

reconhecendo-se imediatamente que, sob esta definição, a entropia se

(*) Observe-se que, em base à equação característica dos gases perfeitos: $pV = RT$, se T e V são os mesmos para todos os gases, também p será o mesmo.

carateriza pela propriedade intrínseca de que tende a aumentar, durante uma qualquer transformação espontânea, por ser dQ positivo ou negativo conforme o corpo sob análise receba ou ceda calor.

Voltemos agora a considerar mais uma vez o nosso primeiro caso. É fácil de se ver que podemos imaginar duas diferentes sucessões de operações mentais, a saber:

- I) a) — Definir a quantidade de calor pela equação diferencial $dQ = cdT$, com a convenção de que $dQ > 0$ significa calor recebido, de acôrdo com o fato de que $dT > 0$ significa aumento de temperatura (c resulta assim, por definição, essencialmente positivo).
- b) — Postular o princípio da conservação da energia, identificando o calor a uma forma de energia.
- c) — Postular o princípio da passagem espontânea do calor de um corpo mais quente para outro mais frio.
- d) — Definir a entropia pela equação diferencial $dS = \frac{dQ}{T}$.
- e) — Escrever, para um elemento de transformação, a expressão global da variação de entropia no sistema constituído pelos dois gases. Se $T_1 > T_2$, temos, de acôrdo com (c): $dQ_1 < 0$ e $dQ_2 > 0$, e ainda (a): $dT_1 < 0$ e $dT_2 > 0$. A-de-mais (postulado b): $dQ_1 + dQ_2 = 0$ ou $dQ_1 = -dQ_2$. Finalmente (d): $dS = dS_1 + dS_2 =$
- $$= \frac{dQ_1}{T_1} + \frac{dQ_2}{T_2} = \frac{-dQ_2}{T_1} + \frac{dQ_2}{T_2} = dQ_2 \frac{T_1 - T_2}{T_1 T_2}.$$
- f) — Verificar que, enquanto $T_1 > T_2$, deve ser $dS > 0$; quer dizer, durante tôda a transformação espontânea postulada em (c), a entropia aumenta.

- II)-a) — Definir a entropia pela equação diferencial $dS = c \frac{dT}{T}$; sendo c

essencialmente positivo, ao aumento de temperatura corresponde aumento de entropia, e vice-versa.

- b) — Postular, sob um critério de probabilidade ou de evolução, o princípio do aumento de entropia durante uma qualquer transformação espontânea dum sistema isolado.
- c) — Definir a quantidade de calor pela equação diferencial $dQ = TdS$ ($dQ > 0$ ou $dS > 0$ significa calor recebido).
- d) — Postular o princípio da conservação da energia, identificando o calor a uma forma de energia.

- e) - Escrever, baseados em (c) e (d), que: $dQ_1 + dQ_2 = T_1 dS_1 + T_2 dS_2 = 0$; $dS_1 = -dS_2 \frac{T_2}{T_1}$; $dS = dS_1 + dS_2 = dS_2 \frac{T_1 - T_2}{T_1}$. Se T_1 é a temperatura do corpo que cede calor e T_2 a do que recebe, resulta, devido a (c) e (a): $dS_2 > 0$.
- f) - Verificar que, enquanto $dS > 0$, deve ser: $T_1 > T_2$; quer dizer, durante toda a transformação espontânea postulada em (b), o calor passa do corpo mais quente para o mais frio.

Considerações em tudo semelhantes podem ser feitas para o nosso segundo caso, e resulta assim que, passando do primeiro para o segundo processo lógico, a hipótese (o calor passa espontaneamente de um corpo mais quente para outro mais frio) e a tese (durante qualquer transformação espontânea dum sistema isolado a entropia aumenta) passam a ser, respectivamente, tese e hipótese. Assim o segundo processo nada nos ensina de novo, pois é claro que não saberíamos nem concebê-lo, se o primeiro processo não nos tivesse dado a noção da entropia e das suas propriedades (*).

Nem é de se estranhar que seja assim. De fato, a função da matemática, aplicada à análise dos fenômenos físicos, não é, assim nos parece, se não a de um método lógico, baseado (e aqui está o seu valor) sobre normas rigidamente definidas, e cuja aplicação nos permite dar uma forma diferente às hipóteses formuladas de início. Porisso a utilidade eurística da matemática só aparece quando, como resultado final das sucessivas passagens matemáticas, conseguimos transformar a hipótese numa forma tal, para que fiquem postas em evidência as hipóteses inconscientes ou subconscientes feitas inicialmente (**), e que merecem ser submetidas em seguida a contróle lógico ou experimental.

É o que acontece no terceiro caso por nós examinado, no qual a análise matemática mostra que, ao postular o princípio do aumento da entropia na evolução dum sistema isolado, fizemos a hipótese inconsciente de que os volumes específicos gramo-moleculares tendem a se

(*) Pelo menos como processo histórico, a introdução do conceito de entropia é posterior à introdução do conceito de calor.

(**) Parece-nos interessante pôr em relêvo a analogia entre a função do método matemático (assim como o concebemos), e a técnica psico-analítica para a interpretação dos sonhos, cuja função, segundo Freud (3, 4), consiste, através do exame de uma simbologia especial, que poderíamos comparar à simbologia matemática, em transformar o conteúdo aparente do sonho ("texto do sonho" ou "sonho manifesto") em expressão evidenciada da sua significação subconsciente ("pensamentos latentes do sonho" ou "sonho latente"). De resto, é também útil observar-se que, etimologicamente (de μαθηματικὴν = aprender), a matemática tem justamente a significação, em certo modo, de arte de aprender.

igualar. É agora, de posse do resultado, podemos procurar analisar onde é que tal hipótese foi introduzida; é fácil de se ver que isto se deu quando escrevemos a expressão da entropia dum gás perfeito.

Havendo agora umas paredes móveis, o fenómeno implica manifestações não só térmicas, como, também, mecânicas. E o primeiro princípio da termodinâmica, aplicado para a gramo-molécula dum gás genérico, recebe agora a expressão seguinte:

$$dQ = dU + A_p dV = c dT + A_p dV$$

sendo A o equivalente térmico da unidade de trabalho mecânico.

Resulta assim a expressão diferencial da entropia:

$$dS = \frac{dQ}{T} = c \frac{dT}{T} + A_p \frac{dV}{T} = c \frac{dT}{T} + A_p \frac{dV}{\frac{pV}{R}} = c \frac{dT}{T} + AR \frac{dV}{V}.$$

Multiplicando por n e integrando, temos a expressão da entropia dada de início, observando ainda que, naquela fórmula, R representa já o produto AR , pois cuidamos de frisar que era dado em unidades caloríficas. Observe-se ainda que pudemos escrever a nossa fórmula (8), que a rigor devia ser escrita: $\Sigma dQ_i = 0$, por ser sempre, evidentemente; $\Sigma p_i dV_i = 0$, pois os pistões não efetuam trabalho exterior ao sistema.

A entropia, pela expressão diferencial acima, vem a ser definida como um potencial termodinâmico; suas variações dependem porisso unicamente da condição inicial e final, e não das fases intermediárias. Porisso podemos supor que a passagem do estado inicial para o estado final se dê por meio de duas transformações sucessivas. Assim, suponhamos manter inicialmente fixos os vários pistões, de forma a recairmos no nosso segundo caso, e já sabemos que os vários gases irão assumir todos a mesma temperatura, mantendo, porém, invariáveis os seus volumes específicos que serão, em geral, diferentes. Também diferentes resultarão porisso as pressões: os pistões ficarão sujeitos a pressões diferentes sobre as duas faces; pelo que, supondo-os agora outra vez móveis, êles se deslocarão. Como temos suposto que os gases tinham já alcançado os seus valores finais de temperatura, durante o movimento dos pistões as temperaturas não variarão (*): porisso o movimento dos pistões continuará enquanto existirem diferenças de pressão: por outra, o estado final de equilíbrio será atingido somente quando as pressões e os volumes específicos gramo-moleculares (devido à igualdade de temperatura e de pressão) forem iguais para todos os gases.

Observaremos agora que, em tudo que precede, nos temos baseado sobre a consideração da gramo-molécula. É, porém, claro que esta

(*) Voltaremos mais adiante a considerar este ponto (ver apêndice).

escolha é puramente convencional, pois a verdadeira entidade física é a molécula (ou o átomo, no caso de o gás estar no estado atômico). De outro lado, verifica-se imediatamente, tôdas as nossas fórmulas permanecem as mesmas, se interpretarmos os n como números de moléculas (em vez de gramo-moléculas) e referirmos os valores dos c, V, R à molécula. A conclusão a que chegamos é, assim, de que, no estado de equilíbrio final, ficam iguais os volumes específicos moleculares dos vários gases.

Se agora imaginamos eliminar as paredes divisórias entre os vários gases, o único efeito é a mistura entre êles, pelo que ficam ainda iguais os volumes específicos moleculares. Isto é, sem mais, admitido no caso em que os vários compartimentos contenham o mesmo gás, pois, neste caso, ninguém supõe que haja, quando se eliminam as paredes, uma variação das características físicas (p e V) das várias parcelas. Ao contrário, tal variação é admitida no caso em que os vários compartimentos contenham gases diferentes: De nossa parte confessamos que não podemos conceber qualquer diferença entre os dois casos. Existe, aparentemente, uma diferença: se colocarmos outra vez as paredes no seu lugar primitivo, no primeiro caso teremos voltado às condições originárias, e não assim no segundo. A verdade é que, no primeiro caso, nós **cremos** ter voltado às condições originárias, devido à nossa incapacidade de distinguir as várias moléculas; pelo que não percebemos que cada compartimento **não** contém as mesmas moléculas que continha inicialmente. Mas, na verdade, não nos parece lógico pensar que esta nossa incapacidade se reflita no comportamento físico dos gases.

Em conclusão, parece-nos evidente que, numa mistura de gases, cada molécula ocupa volume igual, o que não é senão uma forma diferente de se dizer que a propriedade aditiva é uma propriedade dos volumes e não das pressões (hipótese de Leduc e Amagat contra aquela de Dalton).

Nesta altura cabe uma objeção: de acôrdo com a nossa concepção sôbre o papel da matemática, devemos admitir que o nosso resultado foi obtido por ter sido implícitamente suposto: e não há dúvida de que é justamente assim, pois, ao escrevermos a nossa fórmula (9), tínhamos identificado o volume total invariável à soma dos volumes parciais: postulamos a propriedade aditiva dos volumes que queríamos demonstrar.

É claro que se, pelo contrário, tivéssemos postulado a propriedade aditiva das pressões, teríamos chegado à conclusão de Dalton; à qual porisso nada poderíamos a rigor objectar, a não ser isto: nada se opõe à adoção de qualquer hipótese, se não a exigência de que tal hipótese seja adotada com plena coerência.

Agora, e já observamos antes, a verdadeira entidade física é a molécula. Porisso, se quisermos admitir a propriedade aditiva das pressões com plena coerência, temos que supô-la válida também dentro da gramolécula. A última conclusão a que se chegaria seria a seguinte: "cada molécula ocupa todo o volume do recipiente que a contém; cada molécula está submetida a uma pressão parcial igual à pressão total dividida pelo número de moléculas contidas no recipiente": conclusão esta que se apresenta tão paradoxal, que ninguém, cremos, pensaria adotá-la.

A verdade é que, para se escapar a esta conclusão, a hipótese de Dalton é admitida só até um certo ponto, a saber, quando se trata de determinar as pressões a que estão submetidos os diferentes grupos moleculares que constituem a mistura. Ao contrário, dentro de cada grupo molecular, é admitida implicitamente a hipótese dos volumes parciais.

De nossa parte, ao contrário, admitimos em todo o nosso estudo, com plena coerência, a hipótese dos volumes parciais; e como não saberíamos encontrar qualquer resultado contrário às nossas conclusões, acreditamos que a simples circunstância da maior coerência lógica deveria ser razão suficiente para se adotar a hipótese dos volumes parciais no lugar daquela das pressões parciais.

Depois da publicação da nossa nota anteriormente citada, tivemos ocasião de ler considerações de Craven (5) sôbre o argumento. O autor exprime uma certa indecisão acêrca da aceitação da hipótese das pressões ou dos volumes parciais. À parte outras considerações, Craven (5) indica os resultados de experiências de vários autores, as quais parecem antes confirmar a hipótese de Leduc e Amagat (1), que negá-la.

Achamos que a controvérsia é de caráter puramente conceitual. As eventuais divergências experimentais podem ser explicadas, nos dois casos, levando em conta o fato de que os gases reais se afastam sempre do comportamento de gases perfeitos, e, além disso, podem sempre intervir fenômenos parciais de dissociação ou vice-versa, conforme Craven (5) põe em evidência. Nem acreditamos que as divergências maiores ou menores constituam razão suficiente para se adotar um ou outro ponto de vista. No fundo se trata de terminologia, e do ponto de vista prático as duas hipóteses são de igual modo aproveitáveis convenientemente.

A diferença real entre as duas hipóteses, a nosso ver, está nisto: a expressão "volume parcial" é uma expressão completamente coerente; ao contrário, a expressão "pressão parcial" não o é. Adotando-a,

ficaremos, no final, sem saber o que é que devemos entender por pressão de um gás.

Vamos passar agora para outra ordem de considerações. No nosso precedente estudo, por motivos que nos dispensamos repetir aqui, sugeríamos admitir-se a seguinte expressão da entropia de um gás perfeito, para uma molécula (*):

$$S = c \ln T + R \ln V + l \ln n + k$$

onde n representa o número de moléculas que constituem o grupo ao qual pertence a molécula considerada. Assim, ao ato de se proceder à mistura dos vários gases corresponderia um aumento da entropia total, devido ao fato de que cada molécula passa a pertencer a um grupo molecular constituído de um número de moléculas maior do que antes da mistura.

Vimos antes que a conseqüência do segundo princípio da termodinâmica é a tendência para a uniformização das condições físicas dos vários gases (**). Agora, admitindo a presença do termo $l \ln n$ na expressão da entropia duma molécula, ao se efetuar a mistura dos vários gases, também os números n (antes em geral diferentes para cada um deles), tendem a se uniformizar: vê-se assim que a introdução daquêle termo bem se enquadra na concepção do princípio de Carnot, o que poderia justificar a sua aceitação.

Queremos agora extrapolar as conseqüências das fórmulas antes deduzidas e aplicá-las ao universo. Há vários autores, entre êles Brunold (7), pág. 6, que não admitem a extensão ao universo dos princípios físicos deduzidos num ambiente limitado, pois êstes princípios têm uma origem experimental, e só valem num campo em que seja possível submeter, por sua vez, as conseqüências dos princípios a contróle experimental; a advertência é sem dúvida legítima e judiciosa.

De outro lado, queremos frisar que o objeto normal de pesquisa da termodinâmica teórica é uma pura abstração física: o sistema isolado; e a rigor o único sistema verdadeiramente isolado que podemos conceber é justamente o universo (***). Porisso, sem desconhecermos a importância da objeção acima, passaremos à extrapolação dos nossos resultados, baseados no fato de que, assim nos parece, se chega a uma conclusão bastante interessante.

(*) A expressão ali indicada é um tanto diferente; mas se vê facilmente que as duas formas se obtêm uma da outra por meio de simples transformações algébricas.

(**) Esta é a interpretação filosófica que do princípio de Carnot dá Poincaré: "... le mond tend vers l'uniformité, ..." (6), pág. 182.

(***) A mesma consideração faz Poincaré (8), pág. 126, tratando de outro problema: "La loi du mouvement du centre de gravité n'est rigoureusement vraie que si on l'applique à l'univers tout entier".

Levando em conta o fato de que n pode aumentar, não só por efeito da operação de misturar, como também como consequência de dissociações e desintegrações atômicas, chegamos, aplicando os resultados antes obtidos, a conceber o estado final do universo como constituído de um conjunto de partículas indiferenciadas, uniformemente distribuídas, e à mesma temperatura: quer dizer obtemos uma imagem bastante semelhante à "nebulosa primitiva" da hipótese de Kant e Laplace (9), com a diferença (*) de que tratar-se-ia agora de uma "nebulosa final".

Aceitando-se a hipótese Kant-laplaciana, o estado de nebulosa deveria ser considerado como o mais provável do universo. Assim, a formação dos diferentes grupos estelares seria concebida como passagem de um estado mais provável para outro menos provável, operada sob o concurso de circunstâncias várias. Atualmente estaríamos assistindo à evolução inversa, tendo como limite a volta, definitiva ou temporária, ao estado inicial de nebulosa, caracterizado pela probabilidade máxima de existência.

APÊNDICE

Ao procurarmos mais acima justificar onde é que foi introduzida a hipótese de que os volumes específicos gramo-moleculares tendem a igualar-se, temos, com referência ao nosso terceiro caso, imaginado dividir o fenômeno em duas fases sucessivas. Aquí nos interessa considerar outra vez a segunda fase, durante a qual admitimos, então, operar-se a uniformização das pressões, tendo admitido ainda que as temperaturas ficariam invariadas durante esta fase. Vamos fazer uma análise um pouco mais detalhada do fenômeno.

Para isto começemos supondo que tôdas as paredes do recipiente, incluindo as interiores, sejam impermeáveis ao calor e, a fim de simplificarmos a exposição, suponhamos que só existam dois compartimentos, contendo inicialmente dois gases à mesma temperatura, mas com pressões diferentes: por exemplo, a pressão seja maior no compartimento A_1 do que em A_2 . É fácil de se ver que o pistão pôr-se-ia em movimento, para nunca mais parar definitivamente, pois teríamos um fenômeno periódico. De fato, teríamos inicialmente: em A_1 expansão adiabática (diminuição de pressão e de temperatura) e em A_2 compressão adiabática (aumento de pressão e de temperatura). A um certo ponto o fenômeno

(*) Na verdade, Kant (9) admite vários tipos de substâncias primordiais, em lugar de poucos, ou até de um só, como obrigam a supor as modernas teorias sobre a constituição da matéria.

iria inverter-se, continuando depois indefinidamente, alternadamente nos dois sentidos ; quer dizer : nunca chegaríamos ao estado de equilíbrio, ao qual se chega unicamente devido à permeabilidade calorífica das paredes.

Consideremos um elemento de transformação, levando em conta a permeabilidade calorífica do pistão. Vimos que em A_1 a temperatura diminui e em A_2 aumenta ; como as temperaturas eram supostas inicialmente iguais, significa que a temperatura em A_2 passará a ser maior do que em A_1 ; daí a passagem de calor de A_2 para A_1 . Antes, supondo o pistão impermeável, tínhamos uma passagem de energia, **em forma mecânica**, alternadamente de A_1 para A_2 e de A_2 para A_1 . Havia também, durante o fenômeno, transformação de energia mecânica em energia térmica, mas a passagem era impossível nesta forma.

Agora, supondo o pistão permeável, temos que, à transferência de **energia mecânica** de A_1 para A_2 , corresponde transferência de **energia térmica** de A_2 para A_1 ; e é por isso que se chega a um estado final de repouso. De fato, a transferência da energia mecânica é regulada por uma equação diferencial de segunda ordem, pois a causa do fenômeno (diferença de pressão sobre as duas faces do pistão, a qual é função linear da posição do próprio pistão) determina uma **aceleração** da grandeza que se desloca (massa do pistão) ; ao contrário, a transferência da energia térmica é regulada por uma equação diferencial de primeira ordem, pois a causa do fenômeno (diferença de temperatura entre os dois compartimentos) determina uma **velocidade** da grandeza transferida (intensidade do fluxo térmico).

Ora, uma equação diferencial da segunda ordem representa um fenômeno periódico ; ao passo que uma equação diferencial da primeira ordem representa um fenômeno aperiódico.

Naturalmente, dependendo dos valores das constantes em jogo (massa do pistão, condutibilidade térmica das paredes), o fenômeno, considerado no seu conjunto, ficará de vez aperiódico ou periódico amortecido. Em qualquer caso, porém, como consequência do fato de que uma parte da energia mecânica se transforma em energia térmica, um fenômeno essencialmente oscilatório se transforma em fenômeno aperiódico ou periódico amortecido ; isto é, um fenômeno que continuaria indefinidamente se transforma em outro que tende fatalmente para um estado de equilíbrio.

Em resumo, o princípio da degradação da energia repousa, em última análise, sobre as circunstâncias seguintes :

- a) — Devido à inexistência de perfeitos isoladores térmicos, é impossível armazenar-se indefinidamente a energia, em forma térmica.
- b) — O fenômeno do fluxo térmico é regulado por uma equação diferencial da primeira ordem.

LITERATURA CITADA

1. **Foá, A.** Considerações sobre a lei de Dalton referente às misturas gasosas. *Bragantia* 3 : 165-178. 1943.
2. **Marcolongo, R.** *Em Meccanica Razionale*, vol. I, 5.^a ed., pág. 1-325, U. Hoepli, Milano, 1922.
3. **Freud, S.** *Em Introduzione allo Studio della Psicoanalisi*, vol. I, pág. 1-220 (trad. it. de E. Weiss), Libreria Psicoanalitica Internazionale, 1922.
4. **Freud, S.** *Em Nouvelles Conférences sur la Psychanalyse*, pág. 1-248 (trad. fr. de A. Berman), Libr. Gallimard, Paris, 1936.
5. **Craven, E. C.** Partial Pressures, Letter to the Editor, *Chemistry and Industry*, 62 : 27-28, 1943.
6. **Poincaré, H.** *Em La Valeur de La Science*, pág. 1-276, E. Flammarion, Paris, sem data.
7. **Brunold, Ch.** *Em L'Entropie*, pág. 1-214, Masson et Cie., Paris, 1930.
8. **Poincaré, H.** *Em La Science et l'Hypothèse*, pág. 1-289, E. Flammarion, Paris, 1923.
9. **Kant, I.** *Em Allgemeine Naturgeschichte und Theorie des Himmels* — Ostwald's Klass. d. Exakt. Wissen. 12 : 1-101. 1890.