A FORMULAÇÃO *AB-INITIO* DA SEGUNDA LEI DA TERMODINÂMICA

J. P. Braga
Departamento de Química - ICEx - Universidade Federal de Minas Gerais - 31270-901 - Belo Horizonte - MG

Recebido em 28/7/97; aceito em 17/12/97

THE *AB-INITIO* FORMULATION OF THE SECOND LAW OF THERMODYNAMICS. This paper deals with Carathédory's formulation of the second law of thermodynamics. The material is presented in a didatical way, which allows a second year undergraduate student to follow the formalism. An application is made to an ideal gas with two independent variables. A criticism to Carnot formulation of the second law and an investigation of the historical origins of the Carathéodory formalism are also presented.

Keywords: thermodynamics; second law; Carathéodory.

INTRODUÇÃO

A formulação mais antiga da segunda lei da termodinâmica, devida a Sadi Carnot em 1824[1], é uma formulação fenomenológica, que se baseia no funcionamento de máquinas térmicas, mais especificamente no funcionamento de uma máquina térmica representada pelo ciclo de Carnot. Uma função de estado é facilmente provada para este ciclo pois temos,

$$\oint \frac{dQ}{T} = \frac{1}{T_2} nRT_2 \ln\left(\frac{V_1}{V_2}\right) + \frac{1}{T_1} nRT_1 \ln\left(\frac{V_1}{V_2}\right) = 0 \qquad (1)$$

onde as variáveis tem o significado usual. Concluímos então que existe uma nova função de estado, cuja diferencial é dada por $dS = \frac{dQ}{T}$ que é conhecida como entropia. Ao tentarmos provar que a entropia aumenta num processo irreversível temos que começar a introduzir máquinas térmicas irreversíveis e a situação pode se tornar bastante trabalhosa, apesar de viável.

Alguns pontos importantes devem ser notados sobre este caminho para se introduzir a entropia e a segunda lei da termodinâmica:

a) O conceito de máquina térmica pode ser um conceito bastante abstrato, principalmente o conceito de máquina térmica irreversível.
b) A seguinte pergunta, conveniente e justa, sempre aparece durante o ensino da segunda lei segundo Carnot: Se mudarmos a máquina térmica a segunda lei continua válida? A resposta é certamente sim, mas para de fato provarmos isto temos que seguir o raciocínio novamente para esta nova máquina térmica. Ao terminamos teremos provado a segunda lei da termodinâmica para esta nova máquina térmica e não de uma maneira geral. Portanto nos nossos cursos tradicionais de físico-química não provamos a segunda lei da termodinâmica. Somente damos fatos que evidenciam a sua veracidade. Para o aluno mais crítico isto certamente não é suficiente.
c) A segunda lei é desenvolvida para um processo no qual temos duas variáveis independentes, como T e V na equação acima. O que acontece com a segunda lei quando temos mais de duas variáveis independentes, como por exemplo num sistema no qual o número de partículas está variando? Usando o formalismo de Carnot dificilmente chegaremos a uma resposta adequada para esta pergunta.
d) A associação do conceito de entropia com maquinas térmicas é bastante perigoso, pois mais tarde o aluno irá aprender o conceito de entropia associado com gases, líquidos, sólidos, reações químicas, etc. A analogia destes sistemas com máquinas térmicas nem sempre é possível, apesar de que em alguns casos isto pode ocorrer. Mas estes artifícios não resolvem completamente o problema.
e) A prova desta nova função de estado é invariavelmente dada utilizando-se gases ideais. Novamente a pergunta se a entropia existe para gases reais é bastante apropriada.

Mas será que existe uma solução para estes problemas? Tentaremos dar uma resposta nos próximos itens.

2. BASES HISTÓRICAS SOBRE A FORMULAÇÃO DE CARATHÉDORY DA SEGUNDA LEI DA TERMODINÂMICA

2.1. Max Born e a Termodinâmica

É difícil imaginar um aluno de química que não tenha escutado o nome do cientista alemão, Max Born (1882-1970). O seu envolvimento com este cientista já começa num curso de química geral onde ele estuda o ciclo de Born-Haber. Ao estudarmos química quântica a situação é ainda mais evidente. Quem não conhece a interpretação estatística da função de onda, elaborada por Max Born? Qual estudante de química que, já no seu último ano de curso, não ouviu falar da aproximação de Born-Oppenheimer? A situação se repete mais tarde quando estudamos teoria de espalhamento, teoria de sólidos, teoria de líquidos, ótica, etc.

O que poucos estudantes sabem é o envolvimento de Max Born com a segunda lei da termodinâmica, assunto primordial nos nossos cursos de físico-química. Para apreciarmos melhor este envolvimento de Born com a termodinâmica iremos primeiro mencionar alguns fatos ocorridos durante este século.

2.2. Born e Carathéodory.

Os problemas relacionadas com a formulação de Carnot aparecem porque a formulação de Carnot não é uma formulação baseada em princípios fundamentais. A preocupação de se fazer uma formulação *ab-initio* (isto é, que se baseia em princípios fundamentais) da segunda lei remonta ao princípio deste século. Para mostrar isto consideremos o seguinte texto[2]:

Exceto pelo meu curso experimental com Searle, eu não tinha nada a fazer e passava a maior parte do tempo numa canoa lendo Gibbs, a quem começava a entender. Um considerável progresso na termodinâmica foi feito por causa disto, não por mim mas pelo meu amigo Carathéodory. Eu *tinha tentado, a duras penas, entender dois teoremas clássicos e fundamentais feitos por Clausius e Kelvin; eles me pareciam alguma coisa maravilhosa, como um milagre feito por um condão mágico, mas eu não podia achar a raiz lógica e matemática destes resultados maravilhosos. Um mês mais tarde visitei Carathéodory em Bruxelas e conversei com ele sobre minhas preocupações. Disse que estava convencido de que um teorema colocado em termos matemáticos, ou seja, a existência de uma função de estado como a entropia, com propriedades definidas, teria que ter uma prova usando argumentos matemáticos...*

Born deixa claro também nesta conversa com Carathéodory que apesar dos argumentos matemáticos a ligação com a termodinâmica deveria ser feita nos fatos experimentais.

Este texto, tirado da autobiografia de Max Born, mostra a origem da nova formulação da segunda lei da temodinâmica. O matemático grego Constantin Carathéodory(1873-1950) levou a sério as idéias de Born e em 1908 publicava o que seria considerado a formulação mais precisa da segunda lei da termodinâmica[3]. Este trabalho não teve o impacto esperado por Max Born como ele afirma mais tarde[4],

Este trabalho não foi definitivamente levado em conta pelo mundo da física... . A maioria dos físicos não dá atenção a uma, dentre as publicações sobre termodinâmica em anais de matemática, onde não aparece uma vez um processo cíclico. E o trabalho vale a pena ser lido, não somente para esclarecer os conceitos básicos, mas também pelas vantagens que a nova posição oferece para o ensino .

As referências[4, 5 e 6] constituem a primeira tentativa de Born de popularizar a termodinâmica de Carathéodory. Nestes artigos Born realmente não poupa críticas sobre a termodinâmica de Carnot, como podemos ver em algumas passagens,

a) Não existe nenhuma outra área da física onde são aplicadas considerações que tenham qualquer semelhança com o ciclo de Carnot e correlatos. b) Tem-se que admitir que a termodinâmica, no seu modelo tradicional, ainda não realizou o ideal lógico da separação entre o conteúdo físico e a descrição matemática. c) É preciso fazer uma remoção de entulhos, que uma tradição cheia de piedade demais até aqui, não ousou remover.

Em 1921 Born pede a opinião de Einstein sobre o assunto na seguinte carta[7]:

Frankfurt, 12 de fevereiro de 1921. Prezado Einstein:... . Em teoria não tenho feito muito. Escrevi uma exposição da termodinâmica de Carathéodory que aparecerá em breve no Physikalische Zeitschrift. Me interessa muito a sua opinião.

É interessante notar que na carta resposta de Einstein o assunto nem é mencionado. Também não é encontrado, nas cartas trocadas entre estes dois cientistas, qualquer manifestação de Einstein sobre o assunto.

Este fato deve ter realmente perturbado os planos de Born pois abandona o assunto por aproximadamente trinta anos. Em 1948 ele retoma ao problema, agora escrevendo em inglês[8]. Neste texto, ao refletir sobre o fato de que a maioria dos cursos ainda ensinava a segunda lei segundo Carnot, Max Born é ainda mais claro sobre a sua posição ao escrever,

Isto foi há mais de 40 anos (falando sobre a idéia que teve ao ler Gibbs) mas ainda todos os livros textos reproduzem o método "clássico"... . Esta situação me parece de um conservadorismo prejudicial....

As aspas na palavra clássico acima mostram uma certa ironia por parte de Born. Hoje quase 90 anos após o artigo de Carathéodory podemos certamente dizer que esta é também uma formulação clássica. Apesar disto a situação ainda não mudava, e em torno de 1969, Born fazia o seu último comentário sobre o assunto[8],

A minha interpretação sobre a termodinâmica de Carathéodory não teve o efeito esperado de desprezar os métodos clássicos, pesados e matematicamente pouco claros. Somente nos últimos anos (em torno de 1960) tem aparecido textos que tratam do assunto.

Em torno de 1960 livros textos realmente começaram a aparecer que tratam da termodinâmica de Carathéodory, como por exemplo a referência[9], mas o assunto foi obviamente esquecido nos cursos de físico-química.

Mas afinal, será que é possível ensinar a termodinâmica de Carathéodory num primeiro curso de físico-química? Para mostrar que a resposta é afirmativa apresentaremos neste artigo a formulação de Carathéodory da segunda lei da termodinâmica.

3. BASE MATEMÁTICA PARA O ESTUDO DA FORMULAÇÃO DE CARATHÉODORY DA SEGUNDA LEI DA TERMODINÂMICA

3.1. Equações de Pfaff

Antes de aprendermos a segunda lei da termodinâmica lidamos com as seguintes diferenciais na termodinâmica $dE = dQ - dW, dQ = \frac{nf}{2}RdT + \frac{nRT}{V-b}dV, dW = -pdV$. Durante o desenvolver de um curso de físico-química lidamos com várias outras diferenciais tais como, $dH = TdS + Vdp$ e $dG = SdT + Vdp + m_1dN_1 + m_2dN_2 +''+ m_ndN_n$. As diferenciais acima podem ser colocadas na forma genérica,

$$du = Xdx + Ydy + Zdz +''+ Wdw \tag{2}$$

onde $u = u(x,y,x,'',w)$ e com dependência análoga para $X,Y,Z...W$. Este tipo de equação é conhecido como equação de Pfaff (Johann Friedrich Pfaff, matemático alemão, 1765-1865), ou forma diferencial de Pfaff. As equações de Pfaff desempenham um papel central na termodinâmica e é portanto natural que estudemos as suas propriedades. Dividiremos o nosso estudo das equações de Pfaff em dois grupos: a) O grupo das equações de Pfaff em duas variáveis independentes, e b) O grupo das equações de Pfaff em três ou mais variáveis independentes.

3.2. Equações de Pfaff em duas variáveis.

As equações de Pfaff em duas variáveis independentes,

$$du(x,y) = X(x,y)dx + Y(x,y)dy \tag{3}$$

representam uma classe especial destas equações, como veremos adiante. Se a expressão acima representa uma diferencial exata vale então (a dependência em x e y será doravante omitida),

$$du = Xdx + Ydy = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x dy \tag{4}$$

ou ainda,

$$\left(\frac{\partial X}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial Y}{\partial x}\right)_y \tag{5}$$

Procuremos agora a solução de $du = 0$, isto é, procuremos as curvas cujas tangentes satisfaçam,

$$\frac{dy}{dx} = -\frac{X}{Y} \tag{6}$$

Achar as soluções desta equação diferencial corresponde a traçar curvas no plano xy que tenham em todos os pontos a tangente acima. Para ilustrar esta idéia consideremos que $Y = 1$ e $X = -1$ o que nos fornecerá

$$\frac{dy}{dx} = 1 \tag{7}$$

A solução deste problema é obviamente $\phi(x,y) = y - x = c$ onde c é uma constante qualquer.

Considerando agora um caso genérico vemos que para uma equação diferencial de Pfaff em duas variáveis é sempre possível achar a solução $du = 0$. Basta que tracemos as curvas cujas derivadas $\frac{dy}{dx}$ sejam iguais a $-\frac{X}{Y}$ desde que estas derivadas existam.

Investiguemos então qual a conseqüência de uma equação de Pfaff, em duas variáveis independentes, admitir a solução $du = 0$. Como antes, assumindo que as curvas soluções são dadas por $\phi(x,y) = c$ teremos,

$$d\phi = \left(\frac{\partial\phi}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial\phi}{\partial y}\right)_x dy = \left(\frac{\partial\phi}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial\phi}{\partial y}\right)_x \left(-\frac{X}{Y}\right)dx \tag{8}$$

Mas esta expressão tem também que ser igual a zero, pois $d\phi = dc = 0$. Podemos portanto concluir que

$$\frac{1}{X}\left(\frac{\partial\phi}{\partial x}\right)_y = \frac{1}{Y}\left(\frac{\partial\phi}{\partial y}\right)_x \equiv \frac{1}{\lambda(x,y)} \tag{9}$$

Então,

$$d\phi = \frac{X}{\lambda}dx + \frac{Y}{\lambda}dy = \frac{1}{\lambda}(Xdx + Ydy) = \frac{du}{\lambda} \tag{10}$$

Portanto du, que em geral não é uma diferencial exata, após divisão por λ transforma-se sempre numa diferencial exata. Este resultado importante pode sempre ser colocado na forma:

Uma equação de Pfaff em duas variáveis independentes sempre admite um fator integrante.

As conseqüências deste teorema na termodinâmica serão vistas mais tarde.

3.3. A Condição de Integrabilidade em Várias Variáveis Independentes

Quando uma diferencial du aceita um fator integrante dizemos que du é integrável. Procuremos então a condição de integrabilidade de uma equação de Pfaff em três variáveis,

$$du(x,y,z) = X(x,y,z)dx + Y(x,y,z)dy + Z(x,y,z)dz \tag{11}$$

Se esta diferencial for exata então valerá, como antes, a igualdade (onde omitimos também a dependência em x, y e z).

$$du = Xdx + Ydy + Zdz = d\phi = \left(\frac{\partial\phi}{\partial x}\right)_{y,z} dx + \left(\frac{\partial\phi}{\partial y}\right)_{x,z} dy + \left(\frac{\partial\phi}{\partial z}\right)_{x,y} dz \tag{12}$$

Portanto temos que satisfazer,

$$X = \left(\frac{\partial\phi}{\partial x}\right)_{y,z}, Y = \left(\frac{\partial\phi}{\partial x}\right)_{x,y}, Z = \left(\frac{\partial\phi}{\partial z}\right)_{x,y}.$$

Mas a exemplo do que fizemos em duas variáveis independentes podemos tomar derivadas das funções acima para que estas condições possam ser colocadas numa forma conveniente. Tomando estas derivadas cruzadas tiramos então,

$$\left(\frac{\partial X}{\partial y}\right) = \left(\frac{\partial Y}{\partial x}\right) \tag{13}$$

$$\left(\frac{\partial X}{\partial z}\right) = \left(\frac{\partial Z}{\partial x}\right) \tag{14}$$

$$\left(\frac{\partial Y}{\partial z}\right) = \left(\frac{\partial Z}{\partial y}\right) \tag{15}$$

No caso de várias variáveis independentes o desenvolvimento é completamente análogo ao acima.

3.4. Fatores Integrantes em Várias Variáveis Independentes

Já que aprendemos a condição de integrabilidade para uma equação de Pfaff em três variáveis independentes podemos agora perguntar se a equação de Pfaff em três variáveis admite um fator integrante. A resposta é: em geral não. A existência de fatores integrantes neste caso representa uma exceção.

Para ilustrar este ponto consideremos a seguinte equação de Pfaff,

$$du = -ydx + xdy + kdz \tag{16}$$

exemplo usado por Born em seu artigo de 1921[4]. Vamos admitir então que $d\phi = du/\lambda$ represente uma diferencial exata onde $\lambda = \lambda(x,y,z)$. Para que isto seja verdade teremos que ter,

$$\frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{k}{\lambda}\right) = \frac{\partial}{\partial z}\left(\frac{x}{\lambda}\right) \tag{17}$$

$$\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{x}{\lambda}\right) = -\frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{x}{\lambda}\right) \tag{18}$$

$$\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{k}{\lambda}\right) = -\frac{\partial}{\partial z}\left(\frac{y}{\lambda}\right) \tag{19}$$

Das duas primeiras equações obtemos,

$$k\left(\frac{\partial\lambda}{\partial y}\right) = x\left(\frac{\partial\lambda}{\partial z}\right) \tag{20}$$

e,

$$k\left(\frac{\partial\lambda}{\partial y}\right) = -y\left(\frac{\partial\lambda}{\partial z}\right) \tag{21}$$

A terceira equação pode ser desenvolvida como,

$$\frac{1}{\lambda} - \frac{1}{\lambda^2}x\left(\frac{\partial\lambda}{\partial x}\right) = \frac{1}{\lambda} + \frac{1}{\lambda^2}y\left(\frac{\partial\lambda}{\partial y}\right) \tag{22}$$

ou ainda,

$$2\lambda = x\left(\frac{\partial\lambda}{\partial x}\right) + y\left(\frac{\partial\lambda}{\partial y}\right) \tag{23}$$

Substituindo as expressões obtidas para $\frac{\partial\lambda}{\partial x}$ e $\frac{\partial\lambda}{\partial y}$ obteremos,

$$2\lambda = x\left(\frac{\partial\lambda}{\partial x}\right)+y\left(\frac{\partial\lambda}{\partial y}\right)=x\left(-\frac{Y}{k}\right)\left(\frac{\partial\lambda}{\partial z}\right)+y\left(\frac{x}{k}\right)\left(\frac{\partial\lambda}{\partial z}\right)=0 \qquad (24)$$

o que nos mostra que o fator integrante não existe. Este exemplo particular mostra que em geral não podemos achar um fator integrante para uma equação de Pfaff com mais de duas variáveis independentes e que estas funções não são, normalmente, integráveis. Entretanto é possível achar este fator integrante para uma equação de Pfaff em três variáveis independentes. O raciocínio é semelhante ao usado para uma equação de Pfaff em duas variáveis independentes.

3.5. A Unicidade das Soluções.

Vimos que para cada ponto do espaço só passa uma solução de $du=Xdx+Ydy=0$. Consideremos agora uma equação de Pfaff em três variáveis $du=Xdx+Ydy+Zdz=0$. A curva solução $\phi(x,y,z)=0$ pode ser representada na forma paramétrica $x=x(s,t)$, $y=y(s,t)$ e $z=z(s,t)$ de tal forma que a equação de Pfaff acima torna-se,

$$\begin{aligned} du &= Xdx+Ydy+Zdz = X\left(\frac{\partial x}{\partial s}ds+\frac{\partial x}{\partial t}dt\right)+Y\left(\frac{\partial y}{\partial s}ds+\frac{\partial y}{\partial t}dt\right) \\ &+Z\left(\frac{\partial z}{\partial s}ds+\frac{\partial z}{\partial t}dt\right)=\left(X\frac{\partial x}{\partial s}ds+Y\frac{\partial y}{\partial s}ds+Z\frac{\partial z}{\partial s}ds\right)+ \\ &\left(X\frac{\partial x}{\partial s}ds+Y\frac{\partial y}{\partial s}ds+Z\frac{\partial z}{\partial s}dt\right)=U(s,t)ds+V(s,t)dt \end{aligned} \qquad (25)$$

ou seja, uma equação de Pfaff de duas variáveis. Portanto por cada ponto do espaço só pode também passar uma solução da equação $du=Xdx+Ydy+Zdz=0$. Um raciocínio análogo pode ser usado para uma diferencial em várias variáveis independentes.

3.6. O Ordenamento das Soluções da Equação de Pfaff

Consideremos três soluções $\phi(x,y,z)$ tal que $\phi_1(x,y,z) = c$, $\phi_2(x,y,z) = c + dc$ e $\phi_3(x,y,z) = c + 2dc$ e perguntemos, tomando ϕ_1 como referência, qual seria o ordenamento correto ϕ_1, ϕ_2 e ϕ_3 ou ϕ_1 e ϕ_3, ϕ_2?

Para resolvermos este ponto consideremos que as soluções sejam ordenadas como (ϕ_1, ϕ_3, ϕ_2). Mas como ϕ é uma função de estado temos que a variação de ϕ indo de qualquer ponto em ϕ_1 para qualquer ponto em ϕ_2 será sempre igual a dc. Esta variação é também igual a dc quando vamos de qualquer ponto em ϕ_2 para qualquer ponto em ϕ_3. Estas variações nos fornecem então informação sobre as distâncias entre as soluções. O ordenamento (ϕ_1, ϕ_3, ϕ_2) não é portanto aceitável pois $\phi_3 - \phi_1 = 2dc$ e ao afastarmos de ϕ_1 teremos $\phi_2 - \phi_1 = c$ o que nos leva a uma contradição. O ordenamento correto é portanto (ϕ_1, ϕ_2, ϕ_3).

4. O TEOREMA DE CARATHÉODORY

4.1. Primeira Prova

Com os resultados dos últimos itens podemos agora seguir o seguinte raciocínio:

a) Se a solução de du = 0, ϕ = constante, puder ser encontrada, então esta solução será única.
b) A existência desta solução implica também na existência de um fator integrante.
c) As soluções de $du = 0$ são ordenadas de forma crescente ou decrescente.
d) Se na vizinhança de um ponto P da solução $du = 0$ existem infinitos caminhos inacessíveis a este ponto por $du = 0$ (devido a unicidade da solução!) então du admite um fator integrante.

A conclusão apresentada no ítem d) é conhecida como o teorema de Carathéodory que enunciaremos abaixo para que seu uso fique mais claro posteriormente,

Teorema de Carathéodory:

Se uma diferencial de Pfaff, du, tem a propriedade de que, na vizinhança de um ponto P existirem infinitos pontos inacessíveis a este ponto P por du = 0, então a diferencial de Pfaff admite um fator integrante.

4.2. Segunda Prova

Consideremos que um ponto P é inacessível a T por $du = 0$ num problema de várias variáveis. Digamos agora que exista um segundo ponto R acessível a T também por $du = 0$. Então T e R estão na mesma superfície solução de $du = 0$. Mas R tem que ser também inacessível a P pois se ele fosse acessível, então, através da passagem por R, P seria acessível a T, o que contradiz a nossa hipótese. Os pontos acessíveis a P não podem então estar em superfícies vizinhas. Temos então que ter, como conseqüência da não acessibilidade, várias superfícies em forma paramétrica, $\phi(x,y,z)=c$. Sob estas superfícies temos que ter $d\phi = 0$ e $du = 0$ donde concluímos que du e $d\phi$ são proporcionais, isto é, $d\phi = \frac{du}{\lambda}$. Estabelecemos então, novamente, o teorema de Carathéodory. Este foi o argumento usado por Born em 1921 na tentativa de popularizar a termodinâmica de Carathéodory.

5. A ENTROPIA E A SEGUNDA LEI DA TERMODINÂMICA SEGUNDO CARATHÉDORY

O raciocínio matemático usado nos últimos itens pode agora ser traduzido para a termodinâmica. A quantidade u que usamos anteriormente é aqui o calor e será representada por Q. A solução ϕ é na termodinâmica a função entropia, $(d\phi = C\, dS)$, e o teorema de Carathéodory fica na forma,

Para um ponto P, que representa o equilíbrio termodinâmico, existem infinitos pontos que não podem atingir este ponto por caminhos adiabáticos.

O princípio de Carathéodory encerra, de uma forma rigorosa, a segunda lei da termodinâmica. Nos resta, portanto, mostrar que a segunda lei da termodinâmica, $\Delta S \geq 0$, é equivalente ao princípio acima.

Se existe um ponto em equilíbrio que pode ser atingido por um processo adiabático, partindo-se de um outro ponto em equilíbrio, estes dois pontos terão então, como conseqüência do princípio de Carathéodory, a mesma entropia. Na mesma superfície os pontos têm a mesma entropia e conseqüentemente $\Delta S = 0$ para uma transformação sob esta superfície.

O ordenamento das superfícies, como provado anteriormente, e também facilmente retirado do princípio de Carathéodory. Se temos pontos acessíveis e inacessíveis por caminhos adiabáticos e sabemos que $\Delta S = 0$, na mesma superfície, temos que concluir que os pontos inacessíveis (por caminhos adiabáticos) estão, forçosamente, em superfícies vizinhas. Em outras palavras, os pontos em superfícies vizinhas não podem ser atingidos por caminhos adiabáticos. Como conseqüência destes argumentos, e sabendo-se que a solução é única, temos que a entropia irá aumentar ou diminuir quando passamos, de um estado de equilíbrio para outro, em superfícies vizinhas.

Estabelecemos então que $\Delta S > 0$ *ou* $\Delta S < 0$. Enfatizamos que a palavra *ou* é importante, pois se pudéssemos satisfazer simultaneamente as duas condições acima durante processo, estaríamos quebrando o princípio que nos diz que estas superfícies estão ordenadas de forma crescente ou decrescente.

Se a entropia vai aumentar ou diminuir dependera só do sinal da constante C em $dQ = C\frac{dS}{T}$. Como observado em [6]:

Escolhe-se esta constante de tal forma a se ter a temperatura absoluta positiva. Assim um só experimento é suficiente para fixar esta constante.

Neste ponto o formalismo de Carathéodory fica ainda mais fascinante. Ao invés de usar o princípio de Boltzmann ou a desigualdade de Clausius, Born e Carathéodory preferiram usar fatos experimentais para completar a teoria. Já em torno de 1908 Born conseguiu ver que este ponto seria necessário. Ao fazer isto, ao deixar o sinal da constante *C* como um ponto que seria ditado por fatos experimentais, fizeram com que as duas possibilidades fossem possíveis. O bom senso mandava escolher $\Delta S \geq 0$, mas não excluíram, nem Born nem Carathéodory, o fato de a entropia poder diminuir, $\Delta S < 0$, isto é, temperatura absoluta negativa. Este fato entretanto é impossível na termodinâmica de Carnot.

6. O FRUTO MADURO

Para que os resultados do último ítem não fujam aos objetivos deste artigo iremos aplicá-los a gases, em duas variáveis independentes e gases ideais, como normalmente é apresentado na termodinâmica de Carnot.Este ítem será então adequado para que uma comparação justa possa ser feita entre estes dois formalismo.

A solução $du = 0$ assumira aqui então a forma $dQ = 0$ que representa um processo adiabático. A solução desta equação, considerando temperatura e volume como variáveis independentes, é dada por,

$$\phi(T,V)=T^{3/2}V\text{-}c \tag{26}$$

que fará portanto a ligação entre a teoria matemática e a termodinâmica como desejado por Born. A teoria de Carathéodory nos fornece que a diferencial da função acima representa a diferencial de uma função de estado. (Note que este fato é bastante obscuro no formalismo de Carnot). Então,

$$d\phi(T,V)=\frac{3}{2}T^{1/2}VdT+T^{3/2}dV=\frac{3}{2}\frac{T^{3/2}V}{T}dT+ \frac{T^{3/2}V}{V}dV=\frac{3}{2}\frac{c}{T}dT+\frac{c}{V}dV=\frac{c}{T}\left(\frac{3}{2}dT+\frac{T}{V}dV\right) \tag{27}$$

Mas a solução da expressão entre parêntesis nos fornece exatamente a solução (26) o que nos leva a concluir que o termo parêntesis é exatamente o calor. Então (fazendo c=1),

$$d\phi=\frac{dQ}{T}$$

é uma nova função de estado. Esta nova função de estado é conhecida como entropia e, como dissemos, será denotada por S.

É muito importante que paremos agora para refletir a facilidade com que a função entropia foi introduzida, sem falarmos de máquinas térmicas. O uso de máquinas térmicas para provar a existência de uma função de estado em duas variáveis e no mínimo um desperdício de esforço. Não precisamos montar nenhuma máquina térmica imaginária simples ou complicada, para provar isto pois temos garantia de que esta função de estado sempre existe em duas variáveis independentes.

CONCLUSÕES

Apresentamos neste trabalho o formalismo de Carathéodory da segunda lei da termodinâmica, de um ponto de vista histórico e matemático.

Por considerações históricas podemos perceber claramente que a segunda lei segundo Carathéodory teve sua origem nas preocupações de Born em se estabelecer um formalismo baseado em princípios fundamentais.

O tratamento matemático foi feito para duas e três variáveis independentes. Este último caso foi feito para exemplificar, de uma maneira didática, as equações de Pfaff em várias variáveis independentes. Após o tratamento ter sido estabelecido de maneira geral, a aplicação foi feita para um gás ideal em duas variáveis, como normalmente é feito no ensino da segunda lei na formulação de Carnot.

O desenvolvimento matemático foi apresentado de tal forma a obedecer o pré-requisito necessário para um primeiro curso de físico-química. Este pré-requisito eqüivale também a um material ensinado num primeiro curso de cálculo.

O presente texto, com algumas modificações, foi adotado anteriormente[10] para alunos de físico - química onde pudemos observar que as idéias acima foram facilmente absorvidas. A introdução histórica ao assunto servia também de motivação para aprender o formalismo de Carathéodory apesar do investimento matemático necessário.

Como o próprio Born disse há quase 70 anos[4]:

É preciso dar apenas um pequeno passo adiante, na investigação sobre integrabilidade das equações diferenciais, para que uma das fórmulas prontas da termodinâmica caia no nosso colo como um fruto maduro.

REFERÊNCIAS

1. Carnot, S.; *Réflexions sur la puissance motrice du feu et sur les machines propers à developer cette puissance*, Bachelier; Paris, 1824.
2. Born, M.; My *Life (Recolletions of a Nobel Laureate)*; Charles Scribner's Sons; New York 1975.
4. Born, M.; *Physik. Z.* **1925**, *22*, 218.
5. Born, M.; *Physik. Z.* **1925**, *22*, 249.
6. Born, M.; *Physik. Z.* **1925**, *22*, 282.
7. Einstein, A.; Born, M. e H.; *Correspondencia (1916-1955)*, Siglo XXI Editores S.A. 1973.
8. Born, M.; N*atural Philosophy of cause and chance*, Oxford University Press 1949.
9. Chandrasekhar, S.; St*ellar Structure*, Dover; New York 1957.
10. Braga, J. P.; *Notas de termodinâmica*. Não publicado 1997.