

# O caminho da segunda lei da termodinâmica

CRISTIAN LANDRI \*

Programa de Educação Tutorial (PET)

Instituto de Física, Universidade de Brasília, 70910-900, Brasília, DF, Brasil

## Abstract

*Este trabalho está dividido em diversos períodos da história que levaram à formulação da segunda lei da termodinâmica até os desafios modernos da área. Primeiramente são apresentadas as máquinas térmicas, mecanismos que primeiramente motivaram o estudo da área. Depois as consequências dos estudos de Carnot até síntese de Cláucius. Chega-se no estudo estatístico de Boltzmann e finda-se com as complicações do estudo de um "demônio de Maxwell quântico", apresentando os mais recentes estudos.*

Palavras-Chave: Termodinâmica, segunda lei, demônios.

## 1 Introdução

Os esforços reunidos neste trabalho almejam revisitar os eventos históricos que convergiram na formalização da segunda lei da termodinâmica e então apresentar as empreitadas mais recentes na expansão da teoria da termodinâmica.

O presente trabalho está organizado da seguinte forma: primeiramente, a introdução, logo após será apresentado o quadro científico em termodinâmica até a publicação da obra de Carnot, em seguida as contribuições após Carnot até o advento da física estatística e as ideias de Boltzmann, ainda antes das conclusões apresentam-se os estudos mais recentes sobre um demônio de maxwell quântico.

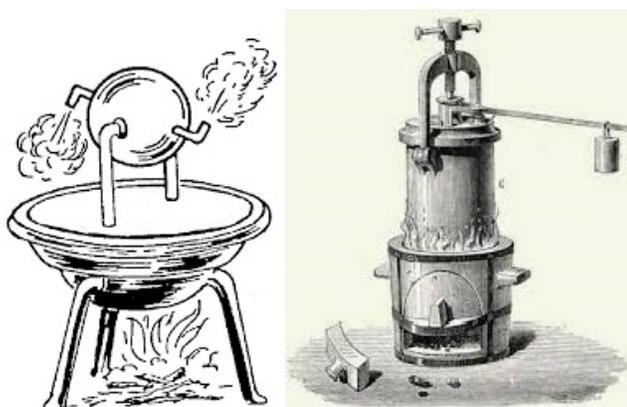
## 2 Pré Refléxions

Para se falar de termodinâmica é preciso entender a contribuição do estudo das máquinas térmicas para a ciência da sociedade da época. Faz-se interessante mencionar a Eolípila, um caso conhecido como uma das mais antigas máquinas térmicas. Foi descrita por Herom de Alexandria por volta de 62 d.C. No século XVII. Outra contribuição importante foi a criação da bomba de vácuo pelo assistente de Huygens, Denis Papin possibilitando se fazer experimentos em termodinâmica. Também é devido à Papin a criação

---

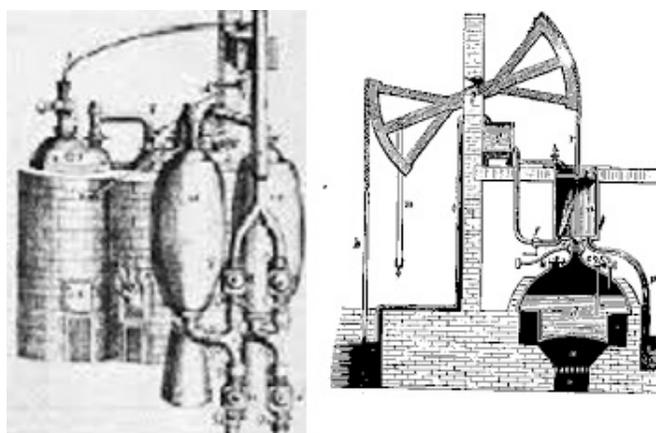
\*cristianlandri@gmail.com.

da primeira panela de pressão que ficou conhecida como a Panela de Papin, a panela ou digestor foi apresentada à Royal Society em 1679 sob os auspícios de Robert Hooke.



**Figure 1:** *Eolípila*[1] e *Panela de Papin*[4], respectivamente.

O digestor tem uma proposta diferente da Eolípila e apesar de ambos serem movidos por vapor de água, o primeiro é um objeto de investigação científica e o segundo, até onde se sabe, tinha caráter recreativo. Apesar da Royal Society alegar que não foi comprovada a efetiva funcionalidade do engenho de Papin, os seus princípios foram utilizados para a elaboração de novas máquinas térmicas. As conhecidas máquinas de Savary e de Newcomen tiveram maior aplicabilidade econômica por auxiliarem o trabalho em minas de cobre e carvão na retirada da água que entrava nas galerias. Nota-se que todas as máquinas descritas usam a água e o vapor de água como intermediária dessa interação. Dito isso é chegada a hora de investigar as teorias a cerca do equilíbrio térmico dos corpos submetidos ao contato físico.



**Figure 2:** *Máquina de Savery*[3] e *Máquina de Newcomen*[2], respectivamente.

O equilíbrio térmico sempre foi um fenômeno de fácil observação, isto é, dois corpos submetidos ao contato físico tendem, em um tempo finito, a equidade de temperatura. No entanto esta afirmação levanta e levantou uma série de questionamentos a cerca da natureza da matéria. A primeira teoria de transporte

de temperatura na matéria interessante a se mencionar é a teoria do Flogisto (do grego passado pelo fogo), surgindo com George Ernst Stahl baseado na ideia de *terra pinguis* exposto por Johann Joachim Becher no seu livro *Physica subterranea* [11].

A teoria se baseava nesta quantidade chamada de Flogisto que habitaria todos os corpos em diferentes proporções dando a qualidade de serem mais combustíveis, o modelo foi deixado de lado devido a várias contradições que ele implicava, sendo efetivamente substituído pela teoria do calórico após experimentos de Lavoisier [5]. A nova teoria delga ao calórico a capacidade de deixar os corpos mais quentes. Seria um fluido presente em todos os materiais e sua condução seria de acordo com a mecânica de fluidos. Em contraposição a esta teoria encontra-se a ideia de que a temperatura é a manifestação da agitação das partículas e sua condução seria feita por meio de colisões inelásticas entre as partículas de um material com o outro.

Neste cenário é que Carnot publica as suas *Reflexions sur la puissance motrice du feu et sur les machines propres a développer cette puissance*, "reflexões sobre a potência motriz do fogo e sobre as máquinas próprias a desenvolver essa potência" (tradução livre). Segundo Cássio [12] seus antecessores não se preocuparam em analisar o conteúdo físico presente no funcionamento das máquinas térmicas, sendo Carnot o primeiro a trazer essa abordagem. Em sua obra ele se baseia na teoria do calórico e sua pretensão principal era desenvolver uma teoria capaz de reunir todas as máquinas à ignição imagináveis.

Dos muitos resultados de Carnot ele conclui que a potência das máquinas não se deve ao puro consumo de calórico, mas sim ao seu transporte de um corpo quente à um corpo frio. Concluiu-se igualmente que onde houver diferença de temperatura haverá potência motriz e o recíproco também é válido, além de muitas outras conclusões que ficaram conhecidas como os "teoremas de Carnot". Por fim é apresentado um engenho ideal que funcionaria de forma reversível ficando futuramente conhecido como a máquina de Carnot, operando segundo o que se conheceria como o ciclo de Carnot [7].

A obra de Carnot foi publicada em 1824, há de se notar que a decadência da teoria do calórico já poderia ser observada, pois em 1804 foi publicada a nota histórica do Conde de Rumford *mémoire sur la chaleur*. Nota em que ele descrevia como se aqueciam os canhões durante um treinamento de tiro em que esteve presente e como aquele comportamento não poderia ser de natureza corpuscular e sim cinética.

### 3 Pós Réflexions

O trabalho de Carnot passou despercebido em seu tempo até que Èmile Clapeyron publicasse em 1834 um artigo descrevendo o ciclo de Carnot pormenorizadamente, assim se pode perceber a importância do referido trabalho. Destaca-se aqui uma questão que ficou em aberto sobre a obra de Carnot, pois muitos foram aqueles que identificaram em seu texto a afinidade da palavra calorique com o conceito de entropia que seria introduzido por Clausius apenas em 1865, assim levanta-se a questão do trabalho de Carnot ser ou não baseado na teoria cinética do calor e sendo assim um cientista muito a frente de seu tempo.

O ciclo de Carnot como se conhece hoje, como duas isotermas intercaladas por adiabáticas, foi uma solução de Clapeyron em sua obra *Memoires sur la puissance motrice du feu* para a imposição feita nas Réflexions, de não haver contato entre corpos de temperaturas diferentes. Recorrendo às leis de Gay Lussac e Mariotte, no mesmo referido trabalho, encontra-se a relação  $pv = R(267 + t)$ , com  $p$  a pressão do gás  $v$

seu volume e  $t$  a temperatura com  $R = (p_0v_0)/(267 + t_0)$  e os subíndices denotando o estado inicial.

Clapeyron argumenta que para um acréscimo infinitesimal de temperatura  $dt$ , a grandeza conhecida como *quantité d'action* seria dada numericamente pela área do quadrilátero gerado pelo ciclo no plano  $p \times v$  que se revelou ser um paralelogramo. Nesse plano, fazendo a proposição  $Q = f(p, v)$  acha-se a relação  $dp = R \frac{dt}{v}$  chegando na desejada relação de acréscimo de *quantité d'action*  $R \frac{dt dv}{v}$ . Para determinar a quantidade de calor que foi necessária para produzir este efeito foi dito que seria igual aquilo que foi cedido para crescer em  $dv$  o recipiente à temperatura constante, por isso propôs a seguinte igualdade:  $dQ = \frac{dQ}{dv} dv + \frac{dQ}{dp} dp$  [19].

Convêm-se mencionar que segundo a teoria moderna da termodinâmica, esse tipo de desenvolvimento é incorreto devido ao fato de que  $dQ$  é uma diferencial inexata e não poderia ter uma dependência explícita como essa descrita acima. No entanto o que se pode dizer sobre esse desenvolvimento é que, apesar de descuidado, acabou por descrever uma quantidade que coincide com uma função de estado para essas condições específicas: a entalpia, de diferencial exacta  $dH$  [11].

Dividindo-se a grandeza *quantité d'action* por  $dQ$  com algumas simplificações das leis dos gases, chega-se em:  $\frac{Rdt}{v \frac{dQ}{dv} - p \frac{dQ}{dp}}$ , o trabalho relembra que esta quantidade já foi provada ser independente do agente. Na tentativa de satisfazer a exigência e inspirado na forma das leis dos gases propôs-se  $v \frac{dQ}{dv} - p \frac{dQ}{dp} = F(v, p)$ , pois  $t \propto vp$  e a solução desta equação parcial (lembrando que ainda não existia a notação para as derivadas parciais) resulta:  $Q = f(v, p) - F(v, p) \log[(hip)p]$  que ele prefere escrever como  $Q = R[B - C \log(p)]$ ,  $B = B(t)$  e  $C = C(t)$  [19].

Notando-se que  $RC = v \frac{dQ}{dv} - p \frac{dQ}{dp}$  chega-se em  $\frac{dt}{C} = R \frac{dt}{v \frac{dQ}{dv} - p \frac{dQ}{dp}}$  e portanto apesar de se ter  $B = B(t)$ , ele pode variar de gás para gás. A função  $C$  foi então notada como de extrema importância quando se percebe que  $\frac{1}{C}$  denota exatamente a eficiência da máquina térmica.

A função  $C$  foi altamente revisitada e estudada por grandes nomes da época, entre eles destaca-se o nome de William Thomson, mais conhecido como Lorde Kelvin. Ele almejava elaborar uma escala absoluta de temperatura fundamentada na determinação do valor de  $\frac{1}{C}$ . Seus resultados foram de extrema importância para determinar o equivalente mecânico do calor e conseqüentemente a primeira lei da termodinâmica.

Significativamente Clausius abordou a termodinâmica da época, em sua obra *uber die bewegende kraft der wärme*, com uma teoria cinética, discriminando três tipos de calor: O calor específico, calor latente, já descritos na obra de Joseph Black [15], e o calor sensível. Para ele a razão entre as duas grandezas *verbrauchte wärme e erzeugte arbeit* (em uma tradução livre o calor consumido e o trabalho gerado respectivamente) haveria de ser uma constante, o equivalente mecânico.

identificando a grandeza *erzeugte arbeit* com a grandeza já determinada por Clapeyron *quantité d'action* e rejeitando a ideia de que  $dQ$  dependeria apenas do volume e pressão, Clausius analisa ciclos de Carnot infinitesimais. Argumentando que para determinadas compressões e expansões, que causam o mesmo decréscimo de temperatura  $dt$ , não há calor recebido e nem perdido, ele conclui  $\frac{dQ}{dv} \delta v - \frac{dQ}{dt} dt = 0$  a razão de *verbrauchte wärme e erzeugte arbeit* então tomaria a forma [8]:

$$\frac{\left[ \frac{d}{dt} \frac{dQ}{dv} - \frac{d}{dv} \frac{dQ}{dt} \right]}{R \frac{dt dv}{v}} = A$$

ou

$$\frac{d}{dt} \frac{dQ}{dv} - \frac{d}{dv} \frac{dQ}{dt} = \frac{AR}{v}$$

Assim colocando a igualdade diferencial em uma forma completa Clausius chegou em  $dQ = dU + AR \frac{a+t}{v} dv$  e afirmou que  $U$  seria uma função arbitrária de  $t$  e  $v$ , com a sendo a constante presente na lei de Gay-Lusac e Mariote  $pv = R(a+t)$ . Logo depois de concluir estas fórmulas ele comenta que esta equação não é integrável se não houver outra relação entre  $v$  e  $t$  o que é devido ao trabalho extremo (*äusseren arbeits*) e unicamente ao último termo da equação, concluindo que este trabalho toma a forma diferencial  $pdv$ [8].

Investigando a obra de Clapeyron, Clausius reorganizou seu argumento que dizia que seria impossível o movimento perpétuo (*motum perpetuo*). Organizou-o de modo a nunca negar esta máxima, seu resultado seria "que o calor não passe, por si mesmo, de um corpo frio para um corpo quente" [11]. Este princípio, de certa forma, já é uma forma de enunciar a segunda lei da termodinâmica.

Agora em se tratando do trabalho de 1854: "*Ueber eine veränderte Form des zweiten Hauptsatzes der mechanischen Wärmetheorie*", Clausius investigou as transformações de calor em trabalho e a passagem de calor de um corpo quente à um corpo frio. Denotando por  $Qf(t)$  a transformação de trabalho em uma quantidade  $Q$  de calor à temperatura  $t$  e  $QF(t_1, t_2)$  a passagem do calor  $Q$  de uma certa temperatura  $t_1$  para  $t_2$ .

Para um processo cíclico as transformações devem ter a mesma magnitude, assim se  $Q_1$  for a quantidade de calor que troca de um corpo à outro então  $Q_1 F(t_1, t_2) - Qf(t) = 0$ . Se for avaliado o ciclo reverso e denotar  $Q'$  o calor produzido na temperatura  $t'$  tem-se:  $Q'f(t') + Q_1 F(t_1, t_2) = 0$ , Combinando as duas equações chega-se em  $Q'f(t') - Qf(t) = 0$ . Se houver um  $Q' - Q$  calor à temperatura  $t'$  produzido por meio de trabalho este será equivalente à  $Q$  o calor que foi transferido de uma temperatura  $t$  à  $t'$  ou seja:  $(Q' - Q)f(t') + QF(t, t') = 0$ .

Utilizando as duas equações é possível eliminar  $Q'$  restando:  $F(t, t') = f(t') - f(t)$ , então Clausius escolheu representar a transformação  $f(t) = \frac{1}{T}$  com  $T = T(t)$ . Menciona-se que ele mesmo tinha muita convicção de que  $T$  seria a temperatura absoluta. Esses resultados levam ao chamado teorema da equivalência de transformações, que de suas muitas interpretações, pode ser dito como: A passagem da quantidade de calor  $Q$ , da temperatura  $t_1$  à temperatura  $t_2$  tem o mesmo valor equivalente à uma dupla de transformações, a primeira de calor  $Q$  em trabalho à temperatura  $t_1$  e a segunda de trabalho ao calor à temperatura  $t_2$  [11].

Abordando esses resultados de forma que hajam vários reservatórios de calor com as temperaturas  $t_1, t_2, \dots$  recebendo as quantidades de calor correspondentes  $Q_1, Q_2, \dots$ . A contribuição de todas essas transformações somaria  $\sum_i \frac{Q_i}{T_i}$  em um limite infinitesimal torna-se  $\int \frac{dQ}{T}$  integrando sobre todos os reservatórios.

Tais resultados serão discutidos em mais trabalhos de Clausius chegando à seguinte formulação: "a soma algébrica de todas as transformações ocorrendo em um processo cíclico pode ser somente positiva ou, em caso extremo, igual a nada" [11]. O teorema toma a forma  $\int \frac{dQ}{T} \geq 0$  e propondo a introdução de uma grandeza chamada desagregação  $Z$  com a seguinte relação  $AdL = TdZ$  onde  $L$  é a soma dos trabalhos externo e interno.

Denotando por  $dH$  a quantidade de calor contida em certo corpo e  $-dQ$  o calor que é retirado de outro

corpo, em um processo de transferência a seguinte equação é válida  $dH + AdL = -dQ$ . O interessante é que para corpos de temperaturas uniformes a equação se torna  $dQ + dH + TdZ = 0$  assim ela pode ser escrita como  $\int \frac{dQ+dH}{T} + \int dZ \geq 0$  para processos irreversíveis. Nesta Perspectiva o teorema toma a forma: "A soma algébrica de todas as transformações ocorridas durante uma mudança qualquer de condição pode ser somente positiva ou, em caso extremo, igual a nada" [11].

Clausius continuou seus estudos em um trabalho publicado em 1865 "*Ueber verschiedene für die Anwendung bequeme Formen der Hauptgleichungen der mechanischen Wärmetheorie*". Nele é introduzida a quantidade  $Y - Y_0 = \int \frac{dH}{T}$  o que nos leva à  $\int \frac{dQ}{T} = (Y + Z) - (Y_0 + Z_0)$  introduzindo a função entropia  $S = Y + Z$  e  $S_0 = Y_0 + Z_0$ . A entropia (do grego τροπή transformação) recebe o seu nome do próprio Clásius que revela interesse pela proximidade com o termo energia pela proximidade dos dois. Concluindo Calusius sintetiza o que se conhecia da termodinâmica em duas máximas : "A energia do universo é constante" e "A entropia do universo tende a um máximo".

## 4 Boltzmann contra demônios

O avanço da teoria dinâmica do calor aproximou a mecânica newtoniana da recém nascida termodinâmica, contudo a teoria do calor acabou-se por constituir uma formulação puramente fenomenológica. As vantagens associadas à fenomenologia da teoria dispensam a necessidade da criação de um modelo físico, sendo assim a termodinâmica realizar-se-á no formalismo estatístico da mecânica para formular tais modelos. Nesta perspectiva é que a comunidade científica da época será fortemente influenciada pelo trabalho de Daniel Bernoulli: *Hydrodynamica*, trabalho esse que não teve destaque em sua publicação (1738), talvez pela relativa preferência à adesão ao modelo do calórico da época.

Os trabalhos na área de teoria cinética dos gases fizeram-se presentes nas obras de John Herapath, James Waterson e August Krönig. O que se estuda hoje, talvez esteja mais próximo da obra de 1857 de Clausius (*Über die Art der Bewegung welche wir Wärme nennen*), onde assumia em uma perspectiva atomista, a interação microscópica dos gases como sendo uma série de colisões elásticas, trabalhando com o que viriamos a chamar física estatística. Pautando-se no conceito de média de velocidades sobre uma distribuição estatística, foi possível definir (ou redefinir) as grandezas temperatura, pressão e energia interna em uma ótica microscópica [15].

O mundo microscópico trouxe consigo uma complicação estrutural na segunda lei da termodinâmica notado principalmente por James Klerk Maxwell. Em sua obra de 1870 *Theory of Heat* (1872 a terceira edição) encontra-se, na secção, "limitação da segunda lei da termodinâmica" (tradução livre) do último capítulo, a seguinte afirmação:

*"if we conceive a being whose faculties are so sharpened that he can follow every molecule (...) Now let us suppose that such a vessel is divided into two portions, A and B, by a division in which there is a small hole, and that a being, who can see the individual molecules, opens and closes this hole, so as to allow only the swifter molecules to pass from A to B, and only the slower ones to pass from B to A. He will thus, without expenditure of work, raise the temperature of B and lower that of A, in contradiction to the second law of thermodynamics."*[14]

Se nós concebermos um ser de faculdades tão precisas podendo seguir qualquer molécula (...) Supondo

o vaso dividido em duas porções, A e B, por uma divisória com um pequeno buraco, e que o ser, podendo ver as moléculas individualmente, abre e fecha o buraco, de modo a deixar apenas as mais rápidas moléculas irem de A para B e apenas as mais lentas de B para A. Ele irá, sem despesa de trabalho, elevar a temperatura em B e reduzir em A (tradução livre).

Este ser receberá, mais adiante, o nome de Demônio por Lorde Kelvin, e assim nasce o talvez mais famoso *gedankenexperiment* (experimento de pensamento) da física, o Demônio de Maxwell. Apesar de ser bem conhecida, essa não foi a primeira crítica à formulação microscópica da segunda lei da termodinâmica, mais especificamente à visão de Boltzmann da segunda lei.

Em seu primeiro trabalho de relevância: "*Üeber die mechanischen Bedeutung des zweiten Hauptsatzes der wärmetheorie*" em 1866, Boltzmann objetiva dar à segunda lei da termodinâmica, segundo ele mesmo diz, "uma evidência completamente geral e puramente analítica". Segundo Sílvio R. Dahmen [9] os resultados de Boltzmann neste artigo foram mais modestos do que seus objetivos apresentados, tendo que tratar de casos particulares como gases de movimento molecular periódico.

Trabalhando com interações de sistemas gasosos em uma abordagem atomística, Boltzmann parte de uma generalização do princípio da mínima ação e uma definição de temperatura dada por:  $T = A \frac{\int \frac{mc^2}{2} dt}{\int dt} + B$  com  $c$  a velocidade das partículas. Atendo-se a uma faceta de seu trabalho, ele define a variação de calor:  $\delta Q = \sum \varepsilon$  dividindo em pequenos estados pelos quais o sistema passa assim:  $\varepsilon = \frac{\delta m \int_{(s_1)}^{(s_2)} cds}{t_2 - t_1} = \frac{2\delta \int_{(s_1)}^{(s_2)} mc^2 ds}{t_2 - t_1}$ . Com isso calcula-se  $\frac{\varepsilon}{T} = 2\delta \ln(\int_{(t_1)}^{(t_2)} \frac{mc^2}{2} dt)$ .

Argumentando que se tratam de temperaturas mutáveis, Boltzmann desmantela cada sistema em elementos  $dk$  isso é  $\frac{\delta Q}{T} dk = 2\delta \sum \ln(\int_{(t_1)}^{(t_2)} \frac{mc^2}{2} dt)$  somando sobre todas as partículas em  $dk$ . Uma integral em  $k$  logo resultaria em uma soma em todos os estados, assim Boltzmann conclui que a entropia de Clausius seria uma integração em  $Q$  o que resulta em:  $2\sum \ln(\int_{(t_1)}^{(t_2)} \frac{mc^2}{2} dt) + C$  [6].

Boltzmann fez ainda diversos trabalhos de peso na mecânica estatística, como o seu conhecido trabalho, que complementou os de Maxwell, gerando o que se conhece hoje como a distribuição de Maxwell-Boltzmann. Sobre esse trabalho, entre outras coisas, intenta-se mostrar que a grandeza  $E = \int_0^\infty f(x,t) [\ln(\frac{f(x,t)}{\sqrt{x}}) - 1] dx$  nunca pode diminuir, com  $f(x,t)$  o número de moléculas por unidade de volume chegando a provar que  $E$  seria a entropia de Clausius a menos de uma constante [9].

Destacam-se duas importantes críticas ao trabalho de Boltzmann, são elas as crítica de Loschmidt e Zermelo onde são questionados seus métodos e modelos. Para Loschmidt se fosse considerado um sistema gasoso onde partícula do gás se movimentam gerando entropia, então bastava que essas partículas tivessem suas velocidades invertidas para que o sistema evoluísse para uma situação menos entrópica. Boltzmann argumenta a irrealizabilidade do sistema, devido ao número elevado de partículas que haveriam de ter sua velocidade revertida.

Quanto à crítica de Zermelo, o assistente de Planck, foi evocado o Teorema da recorrência de Poincaré: Um sistema mecânico sob ação de forças conservativas de posições e velocidades limitadas, passará obrigatoriamente em um ponto do espaço de fase tão próximo quanto se queira do ponto no tempo inicial. Boltzmann argumenta que esse teorema não invalida a segunda lei da termodinâmica pois o tempo necessário para isso acontecer seria absurdamente grande, como exemplo, o tempo para um gás de centímetros cúbicos de volume retornar ao estado inicial seria muitas ordens de grandezas maior do que a

idade do universo.

1887 é a data da publicação do trabalho: a relação entre a segunda lei da termodinâmica e a teoria da probabilidade, com respeito ao equilíbrio térmico. "*Über die beziehung zwischen dem zweiten Hauptsätze des mechanischen Wärmetheorie und der Wahrscheinlichkeitsrechnung, respective den Sätzen über das Wärmegleichgewicht*"

É importante ressaltar que as obras de Boltzmann recorrem à um modelo de energias discretas  $0, \epsilon, 2\epsilon \dots$  que segundo ele mesmo não é mais do que um recurso matemático, a mesma explicação dada por Planck para sua solução do corpo negro (coincidência?). Usando essa distribuição de energias para determinar o número de maneiras de  $N$  partículas assumirem as energias chega-se em  $\frac{N!}{N_0!N_1!\dots N_p!}$  onde  $N_i$  são o número de partículas que ocupam a energia  $i$ .

Chamando  $P = \frac{N!}{N_0!N_1!\dots N_p!}$  e argumentando que essa grandeza seria proporcional à probabilidade, ao maximizar  $\ln(P)$  Boltzmann percebe que tal grandeza se trata da entropia de Clausius e da grandeza  $E$  a menos de uma constante. A famosa relação conhecida como lei de Boltzmann:  $S = k_b \ln(\Omega)$  viria a ser posta nesse formato matemático por Plank apenas após a introdução de  $k_b$  e seu batismo como Constante de Boltzman pelo próprio Planck.

## 5 Demônio de Maxwell quântico

Já em 1900, a solução do conhecido problema do corpo negro havia sido publicada. O trabalho rendeu uma série de mudanças na física como se conhecida até então. O resultado de tantas mudanças desembocou no que hoje se conhece por mecânica quântica. Antes da falha em usar um modelo clássico para descrever o corpo negro (que ficou conhecida como catástrofe do ultravioleta) muito se anunciara sobre os fenômenos ainda não descritos pela física encontrarem um fim próximo, pensamento que mudou após a catástrofe.

Fazendo um paralelo com a física conhecida após a mecânica quântica, a presente seção se destina a investigar: como a argumentação de Maxwell, com relação à segunda lei da termodinâmica, mudou. Nota-se que o demônio de Maxwell é um argumento clássico, pois assume a existência de um ser que pudesse distinguir partículas, o que é incompatível com a mecânica quântica. Para que a argumentação de Maxwell seja válida esse ser deve necessariamente pertencer ao limite quântico, chega-se em uma contradição.

Nessa perspectiva, surgem questões a se levantar: se o Demônio de Maxwell é um argumento contraditório, seria a segunda lei da termodinâmica válida uniformemente? Existe algum argumento análogo ao Demônio de Maxwell no mundo quântico que impede a segunda lei da termodinâmica de valer uniformemente? O fato do Demônio de Maxwell ser contraditório não significa nada para a segunda lei? Essas perguntas serão avaliadas à luz dos trabalhos mais recentes em mecânica quântica e termodinâmica.

Já em 1929, Leo Szilard publica seu trabalho intitulado "*Über die Entropieveränderung in einem thermodynamischen System bei Eingriffen intelligenter Wesen*", em tradução livre: Sobre a redução de entropia em um sistema termodinâmico sob a intervenção de seres inteligentes. No trabalho ele estuda as condições que tornem possível a construção de um movimento perpétuo intermediado por seres inteligentes, inspirado na afirmação de Smoluchowski que diz que máquinas de movimento perpétuos

poderiam funcionar se operadas por seres inteligentes.

Em seu trabalho Szlard argumentou que a segunda lei da termodinâmica não haveria de ser violada se fosse atribuída a entropia de  $k_b \ln(2)$  para cada medição feita de um observável, tornando-a universal. Após essa proposta para resolver o paradoxo do demônio de Maxwell, Szlard propõe outro paradoxo que futuramente ficaria conhecido como máquina de Szlard. A máquina consiste em um cilindro que contém um gás de uma molécula, logo após um pistão é inserido dividindo desigualmente o cilindro, deixando a molécula de um lado ou de outro, dessa forma o gás entraria em expansão até retomar o volume inicial e iniciar o processo novamente [17].

Foram apresentadas diversas contradições no modelo da máquina de Szlard, mas sem dúvida o mais contundente foi aquele dado por Jauch e Baron. É normal imaginar que um gás de uma molécula clássico obedeceria a lei de Gay-Lusac, mas não se pode afirmar nada sobre o caso quântico, uma vez que ao inserir o pistão o sistema deve passar por uma compressão sem gasto de energia. Também é forte a ideia de que depois de inserir o pistão, quando o gás se expandisse, a posição da partícula dentro do cilindro seria determinada, inserindo  $k_b \ln(2)$  de entropia no sistema [18].

Em 1961 é publicado o trabalho de Landauer "Irreversibility and heat generation in computing process", em tradução livre: irreversibilidade e geração de calor em um processo computacional. Neste artigo é abordada a validade da segunda lei da termodinâmica e a proposição feita por Szlard em uma perspectiva de aquisição de dados. Neste trabalho surge o que mais tarde ficaria conhecido como Princípio de Landauer, que reforça a geração de  $k_b \ln(2)$  de entropia por BIT (menor unidade de informação) inserido no sistema e impõe a geração de  $k_b \ln(2)$  de calor por BIT restaurado do entorno [16].

Não tardou para se afirmar a invalidade dos argumentos de Szlarde e Landauer por serem usados argumentos cíclicos, isso é, a segunda lei da termodinâmica é usada para provar a sua própria validade. Tais críticas acabaram por decaírem em números ao longo dos anos, na medida em que foram se apresentando resultados plausíveis a favor do Princípio de Landauer. Ironicamente máquinas que se propõem a investigar o princípio de Landauer comumente são chamadas de demônios na literatura científica.

Como exemplos de trabalhos que acabam por reafirmar o Princípio de Landauer encontra-se: "*Observing a quantum maxwell demon at work*" [10], "*A quantum-mechanical Maxwell Demon*" [13].

Existe uma analogia para entender o fenômeno do demônio quântico, basta usar um paralelo clássico. Quando se insere um campo magnético em um sistema é precipitado dizer que o momento linear não se conserva pela violação da 3ª lei de Newton. O que ocorre é que existe um momento relativo ao campo que não estava sendo contado e a soma deste acaba por conservar o momento total. O mesmo pode ser aplicado à entropia, assim a informação em forma de BITS faria o papel do momento do campo magnético. Considerando a informação do sistema a entropia se mantém um máximo.

Existem perspectivas de expansão desta área em estudos que buscam explicar os mais diversos fenômenos segundo uma visão termodinâmica. As diversas tentativas de testar o princípio de Landauer revelaram resultados contra intuitivos de que o calor só é gerado quando os BITS de informação são deletados. Indubitavelmente os resultados não são triviais de modo que essa área merece atenção mesmo porque para se aprender mais sobre a viagem no tempo (área de pesquisa das mais ativas, e maior desejo de muitos físicos) é inevitável um concílio com esta lei.

## 6 Conclusões

Um fato inegável a se ressaltar é que a história da termodinâmica pode ser tratada como tendo iniciado com modelos de máquinas térmicas e coincidentemente ou não as máquinas obrigatoriamente haveriam de encerrar este trabalho. Pensando nisso a termodinâmica atualmente não se encontra independente da realização em modelos de máquinas. Nota-se que as críticas feitas aos trabalhos de Boltzmann continuam muito contundentes os comentários de Boltzmann serviram para explicitar o caráter probabilístico da segunda lei em seu tempo.

A questão enfática é: a segunda lei da termodinâmica não está além de qualquer suspeita. O fato do Demônio de Maxwell ser um argumento contraditório não significa que a segunda lei da termodinâmica seja válida uniformemente, apenas o paradoxo não o é, mas ainda podem existir muitos outros. O interessante é que até agora não existe algum argumento análogo ao Demônio de Maxwell, no mundo quântico, que impeça a segunda lei da termodinâmica de valer uniformemente.

É bem verdade que a última seção do presente trabalho levanta muitas dúvidas e deixa questões abertas sobre o futuro da física. A segunda lei da termodinâmica tem validade uniforme? Existe uma lei mais geral do que a segunda lei que esteja para além de qualquer paradoxo? Apesar de ser um questionamento muito precipitado não se há como ignorar um apontamento insurgente: Seria a mecânica quântica apenas uma consequência da validade uniforme da segunda lei da termodinâmica no limite apropriado?

Ao final do trabalho não se responderam muitas perguntas, ao invés provou-se o pessimismo no campo científico: Observando que o mais próximo do conceito Deus explícito nas teorias, os físico preferem chamar demônio.

Sobre o demônio de Maxwell quântico, deixo meus agradecimentos à Luíz Roncarati e Israel Siqueira que me fizeram compreender e escrever esse tópico.

## 7 Referências

- [1] Autor desconhecido. Eolípila. [www.moebius-bcn.com](http://www.moebius-bcn.com). : 03/08/2017.
- [2] Autor desconhecido. máquina de newcomen [www.ebah.com.br](http://www.ebah.com.br): 03/08/2017.
- [3] Autor desconhecido. máquina de savery. [www.if.ufrgs.br](http://www.if.ufrgs.br). : 03/08/2017.
- [4] Autor desconhecido. Painel de papim invencoesseculoxix.blogspot.com.br.: 03/08/2017.
- [5] J. M. F. Bassalo. Crônicas da física, volume tomo 6. Belém-Pará, Editora universitária UFPA, 2001.
- [6] Boltzmann. Wien. Ber., 53:195, 1866.
- [7] S. Carnot. Reflexions sur la puissance motrice du feu et sur les machines propres a développer cette puissance. Paris, chez bachelier, École Polytechnique:38, 1824.
- [8] R. clausius. uber die bewegende kraft der wärme. ostwald's Klassiker der exakten wissenschaften, 99:55, 1850.
- [9] S. R. Dahmen. a obra de boltzmann em física. Revista brasileira de ensino de física, 28:281, 2006.
- [10] N. et al. PNAES, 114:7561–7564, 2017.
- [11] L. R. Evangelista. perspectivas em história da física - da física dos gases à mecânica estatística, volume 2. São Paulo, Livraria da Física, 2015.

[12]C. C. Laranjeiras. e-Boletim da física, 3:006, 2014.

[13]S. Lloyd.Phys. Rev., 56:3374, 1996.

[14]J. K. Maxwell.Theory of heat, volume único. Longmans, Green and C.O.,1872.

[15]A. M. M. Polito.A construção da estrutura conceitual da física clássica, volume único. São Paulo, Editora Livraria da Física, 2016.

[16]R.Landauer. Irreversibility and heat generation in computing process.IBM J. Res. Develop., 5:261–269, 1961.

[17]L. Szilard. On the decrease of entropy in a thermodynamic system by the intervention of intelligent beings. behavioral science, 9:539, 1964.

[18]W.H.Zurek. Maxwells demon, Szilards engine and quantum measurement. frontier of non equilibrium statistical physics, 135:150–161, 1984.

[19]Émile Clapeyron. ,cahier de l'École polytechnique, XXIII:153, 1834.