
A UTILIZAÇÃO DO CONCEITO DE TEMPERATURA POR BOLTZMANN NO INÍCIO DE SUAS INVESTIGAÇÕES SOBRE A 2ª LEI DA TERMODINÂMICA (1866)

Katya M. Aurani
Instituto de Física - USP
São Paulo - SP

O físico austríaco Ludwig Boltzmann realizou investigações sobre as relações entre a 2ª lei da Termodinâmica e o atomismo. Um dos resultados foi o estabelecimento do teorema H, segundo o qual, “a quantidade H (que é função da distribuição de velocidades das moléculas) só pode decrescer devido aos movimentos moleculares, ou no caso limite permanecer constante”, o que acontece quando a função de distribuição de velocidades é a distribuição de Maxwell. (Boltzmann, 1872)

Em suas investigações, Boltzmann também estabeleceu formalmente o conceito de probabilidade de estado relacionando esse conceito com a definição estatística da entropia, em 1877.

O ponto de partida dessas investigações foi a definição de temperatura, formulada por ele em seu primeiro trabalho sobre a 2ª lei da Termodinâmica, em 1866 (Boltzmann, 1866).

Pretendemos no presente artigo, apresentar a formulação original de Boltzmann para a temperatura, inserindo-a no contexto de suas pesquisas sobre o movimento do átomo, na forma como essas pesquisas se apresentavam em 1866. Essas pesquisas foram posteriormente desenvolvidas em seus trabalhos sobre a 2ª lei.¹

Daremos ênfase ao enfoque conceitual de Boltzmann, analisando a maneira como ele utilizou a 2ª lei da Termodinâmica na descrição do movimento atômico.

O conceito de temperatura é utilizado por Boltzmann em 1866, como base para o tratamento teórico do movimento do átomo. É possível entender esse enfoque, de um modo diferente do tradicional, provido pela Teoria Cinética dos Gases. No enfoque de Boltzmann, ele busca uma unificação entre a Mecânica e a Termodinâmica, em que o

¹ As traduções dos textos de Boltzmann são de minha autoria. Elas fazem parte, assim como os resultados aqui apresentados, de minha tese de doutorado na área de Epistemologia e História da Ciência, em que analiso as primeiras investigações de Boltzmann sobre a 2ª lei da Termodinâmica. (Aurani, 1992).

átomo pode ser entendido, tanto como um ponto material da Mecânica, quanto como uma máquina térmica ao mesmo tempo.

I. A temperatura e o movimento do átomo

No artigo de 1866, Boltzmann busca relacionar o movimento atômico ao estado macroscópico do corpo. Ele descreve o movimento do átomo utilizando as leis e o formalismo da Mecânica.

Boltzmann considera, inicialmente, o movimento de um átomo do corpo e relaciona esse movimento à temperatura, nos seguintes termos:

Nós vamos considerar que em cada um dos estados do corpo, durante um certo tempo (tão longo quanto se queira), cujo começo e fim vamos tomar como t_1 e t_2 , os átomos tendo a mesma velocidade e a mesma direção de movimento, quando retornam à mesma posição; cada órbita do átomo descreve uma curva fechada e repete, durante esse tempo, seu movimento, se não de maneira idêntica, ao menos de modo análogo, de forma que a força-viva média durante o tempo t_2-t_1 poderá ser considerada como força-viva média do átomo durante um tempo qualquer, suficientemente longo, e que, conseqüentemente, a temperatura de cada átomo é²:

$$T = \frac{\int_{t_1}^{t_2} \frac{mv^2}{2} dt}{t_2 - t_1} \quad (1)$$

² A expressão mais geral encontrada inicialmente por Boltzmann é:

$$T = A \frac{\int mv^2}{2 \int dt} + B \quad (2)$$

onde T é a temperatura; m, v são a massa e a velocidade do átomo; t é o tempo; A e B são constantes. Boltzmann escolhe o caso mais simples no qual A=1, e considera que B=0 no caso da temperatura absoluta. Boltzmann não se detém nessas constantes. No próximo artigo sobre a 2ª lei (Boltzmann, 1872), ele relaciona a energia cinética de um átomo a uma constante h, da seguinte forma:

$$\int \frac{mv^2 dt}{2} = \frac{3}{2h} \quad (3)$$

O historiador M.Klein (Klein, 1970) ressalta que $3/(2h)$ em notação moderna é igual a $3/2kT$, T sendo a temperatura absoluta e k sendo a constante de Boltzmann.

Boltzmann considera o movimento do átomo completamente irregular devido ao grande número de colisões³. Na passagem citada entretanto, ele pode se referir à órbita do átomo, considerando-a fechada ao longo de um tempo suficientemente longo; supostas as condições de equilíbrio térmico, Boltzmann chega a admitir uma regularidade no movimento atômico, na medida em que as órbitas se repetem de maneira muito parecida ao longo do tempo.⁴

Nessas condições, utilizando a expressão (1), Boltzmann pode aplicar o cálculo variacional ao movimento do átomo, chegando a uma relação entre a 2ª lei e o princípio de mínima ação da Mecânica (Boltzmann, 1866; Aurani, 1992).

II. A termodinâmica como ciência fundamental

A relação entre a energia cinética média de um átomo e a temperatura constitui a base sobre a qual Boltzmann investiga a descrição do movimento atômico.

É através da temperatura que Boltzmann pode definir a média temporal da energia cinética de um único átomo através da equação (1).

Essa definição é diferente da utilizada na época na Teoria Cinética, em que a temperatura se relaciona à média da energia cinética do conjunto de átomos do corpo. Note-se, no enfoque de Boltzmann, a preocupação de definir condições que permitam descrever o movimento de um único átomo, utilizando-se não somente da Mecânica, mas também da Termodinâmica.

O movimento atômico estando relacionado à temperatura do corpo, Boltzmann utiliza a Termodinâmica para analisar o movimento do átomo sem relacioná-lo aos movimentos macroscópicos do corpo, mas sim ao estado termodinâmico do corpo. Nesse sentido, a Termodinâmica aparece como ciência fundamental em seu enfoque.

Na medida em que a temperatura determina a energia cinética média no estado de equilíbrio, existe aqui um paralelo entre o átomo e a máquina térmica da Termodinâmica. Na quantidade de calor dada ao corpo, a temperatura determina a que

³ No artigo de 1866, a probabilidade já aparece no raciocínio de Boltzmann, para o tratamento da irregularidade do movimento do átomo; é somente em artigos posteriores que a probabilidade aparecerá explicitamente no formalismo. Um estudo detalhado dessa questão pode ser encontrado em minha tese de doutoramento (Aurani, 1992).

⁴ No artigo posterior sobre a 2ª lei (Boltzmann, 1871), Boltzmann não se refere mais à órbita do átomo. Ele utiliza a distribuição de Maxwell, relacionando diretamente o estado do corpo à posição e velocidade das partículas. (Aurani, 1992)

vai se transformar em energia cinética do átomo, e aquela que será utilizada na mudança de estado.⁵

Dessa forma, nas condições de equilíbrio, o átomo é visto como um ponto material, para o qual os limites de transformação de calor em energia cinética e trabalho são fixados pela temperatura. Este é o vínculo com a 2ª lei da Termodinâmica. Tal qual numa máquina térmica, em que a transformação de calor em trabalho depende unicamente das temperaturas das fontes de calor, as transformações de energia a nível atômico também dependem da temperatura absoluta.

III. Conclusão

No início das investigações de Boltzmann sobre a 2ª lei da Termodinâmica, a temperatura está relacionada à média temporal da energia cinética de um único átomo do corpo, e aparece como conceito fundamental que permite a descrição mecânica do movimento atômico.

IV. Referências Bibliográficas

AURANI, K.M. “Ensino de Conceitos: estudo das origens da 2ª lei da Termodinâmica e do conceito de entropia a partir do século XVIII” – dissertação de mestrado apresentada à Faculdade de Educação e ao Instituto de Física da Universidade de São Paulo, sob orientação da Profª Amélia Império Hamburger, 1986.

AURANI, K.M. “La nature et le rôle des probabilités dans les premières recherches de Boltzmann sur la 2ème loi de la thermodynamique (les articles de 1866, 1871, 1872 et de 1877), tese de doutorado apresentada à Universidade de Paris 7, sob orientação do Prof. Michel Paty, Paris, 1992.

BOLTZMANN, L. “Sobre a interpretação mecânica da 2ª lei da teoria do calor”, “Über die mechanische Bedeutung des zweiten Hauptsatzes der Wärmetheorie”, Wiener Berichte 53 (1866), 195; in (Boltzmann, 1909).

BOLTZMANN, L. “Demonstração analítica da 2ª lei da teoria mecânica do calor a partir dos teoremas sobre o equilíbrio da força-viva”, “Analytischer Beweis des zweiten Hauptsatzes der mechanischen Wärmetheorie aus den Sätzen über das Gleichgewicht der lebendigen Kraft”, Wiener Berichte 63, 712, 1871; in (Boltzmann, 1909).

⁵ Essa sutileza permite inclusive a diferenciação entre energia cinética e trabalho ao nível atômico (Aurani, 1992).

- BOLTZMANN, L. “Estudos subsequentes sobre o equilíbrio do calor nas moléculas de gás”, “Weitere Studien über das Wärmegleichgewicht unter Gasmolekülen”, Wien. Ber. 66. S. 275-370, 1872; in (Boltzmann, 1909); trad. em inglês por S. Brush: “Further studies on the thermal equilibrium of gas molecules”, in (Brush, 1966).
- BOLTZMANN, L. “Sobre a relação entre a 2ª lei da teoria mecânica do calor e cálculo de probabilidade concernente aos teoremas sobre o equilíbrio do calor”, “Über die Beziehung zwischen dem zweiten Hauptsatze der mechanischen Wärmetheorie und der Wahrscheinlichkeitsrechnung respektive den Sätzen über das Wärmegleichgewicht”, Wiener Berichte 76, 373, 1872; in (Boltzmann, 1909).
- BOLTZMANN, L. “On certain question of theory of gases”, Nature, vol. 51 n° 1322, p. 413-415, 1895.
- BOLTZMANN, L. “Populäre Schriften”, Leipzig, 1905; trad. em inglês “Theoretical Physics and Philosophical Problems”, Brian McGuinness, D. Reidel Publishing Company, Boston/USA, 1974. “Wissenschaftliche Abhandlungen von Ludwig Boltzmann”, F. Hasenöhri (ed.), Leipzig, 1909; Chelsea Publishing Company, N.York, 1968.
- BRODA, E. “Ludwig Boltzmann: Mensch, Physiker, Philosoph”, Vienna, Publishers Deutche, 1955; trad. em inglês de L.Gay e do autor: “Ludwig Boltzmann: Men - Physicist - Philosopher”, Ox bow Press, Woodbridge, Connecticut, 1983.
- BRUSH, S.G. “Kinetic Theory - Irreversible Processes”, vol. 2, Pergamon Press, Oxford, 1966.
- COHEN, E.G.D.; THIRRING, W. (eds.) “The Boltzmann equation - theory and applications”, (1972), in: International Symposium “100 years Boltzmann Equation”, Vienna, 1972; Acta Physica Austriaca Supplementum, n° 10, 1973.
- DARRIGOL, O. “Statistics and combinatorics in early quantum theory”, Historical Studies in the Physical Sciences, 19:1 (1988), 17-80.
- DAUB, E.E. “Probability and Thermodynamics: The Reduction of the Second Law”, Isis 60 (1969), 318-330.
- DUGAS, R. “La Théorie physique au sens de Boltzmann et ses prolongements modernes”, Neuchâtel, Suisse, 1959.
- KLEIN, M.J. “Paul Ehrenfest”, Amsterdam: North-Holand / N. York: American Elsevier, 1970.
- KLEIN, M.J. “The development of Boltzmann’s statistical ideas” (1972), in (Cohen, Thirring, 1973).
- PATY, M. “La Matière Dérobée - l’appropriation critique de l’objet de la physique contemporaine”, Editions des Archives Contemporaines, 1988.