



Universidade Estadual de Maringá
Centro de Ciências Exatas
Departamento de Física

A visão de Max Planck acerca dos fundamentos e leis da termodinâmica

Acadêmico: João Marcos Petry Leonardo

Orientador: Prof. Dr. Renio dos Santos Mendes

Maringá, 4 de Dezembro de 2018



Universidade Estadual de Maringá
Centro de Ciências Exatas
Departamento de Física

A visão de Max Planck acerca dos fundamentos e leis da termodinâmica

Trabalho de Conclusão de Curso ao Departamento de Física da Universidade Estadual de Maringá, sob orientação do professor Renio dos Santos Mendes, como parte dos requisitos para obtenção do título de bacharel em Física

Acadêmico: João Marcos Petry Leonardo

Orientador: Prof. Dr. Renio dos Santos Mendes

Maringá, 4 de Dezembro de 2018

Agradecimentos

Nesta sessão de agradecimentos, volto-me primeiramente aos meus pais, que não apenas me incentivaram com palavras, mas deram seus exemplos como acadêmicos, o que vem a ser o mais importante. Agradeço minha avó Ingborg pelo seu exemplo de abnegação e esforço, e aos meus avós Cleusa e Antonio, que às suas antíteses devo os ínfimos detalhes de personalidade. Em segundo lugar, agradeço Lígia por seu companheirismo, e aos meus demais amigos pela convivência diária neste “agradabilíssimo” departamento, em especial Farinha, Milena, Marcos e Rodrigo. Dentre o corpo docente, agradeço sem ressalvas o Prof. Dr. Gustavo Sanguino Dias por sua orientação extremamente frutífera nestes anos de projeto junto ao GDDM, e ainda ao professor Prof. Dr. Renio dos Santos Mendes por aceitar o convite de orientar este trabalho, e em especial por suas explicações, as quais estão num nível de esclarecimento que poucas vezes vi nestes quatro anos de graduação.

Resumo

Desde seus primórdios a humanidade luta pelo domínio das diversas formas de energia, posto sua grande importância em nosso dia-a-dia. Para nossos antepassados, o fogo possibilitou uma melhor alimentação, iluminação, proteção e a confecção de ferramentas e armas, representando assim um grande aumento na expectativa de sobrevivência. Nosso estilo de vida atual e nossas projeções para o futuro são inimagináveis sem múltiplas e eficientes fontes de energia. Em suma, somos rodeados por processos termodinâmicos. Com a introdução de máquinas nos meios de produção durante a revolução industrial (séculos XVIII e XIX), foi necessário estudar formas de melhorar a eficiência destas em decorrência da crescente demanda de produtos e do aumento no preço do combustível (carvão). É neste contexto que surgem vários estudiosos, dos quais pode-se citar James Watt, que realizou estudos sobre a eficiência das máquinas a vapor, seguido por Nicolas Carnot, que não apenas estudou como também propôs soluções em eficiência, que culminou na idealização do *ciclo de Carnot*. Nas décadas seguintes, James Joule, Rudolf Clausius e William Thomson realizaram estudos minuciosos sobre as leis que ditam o comportamento da energia, culminando nas primeira e segunda leis da termodinâmica, as quais foram bem estabelecidas nos trabalhos de Max Planck, que é personagem foco deste trabalho. Discutirei a consolidação dos conceitos termodinâmicos e a formulação geral das primeira e segunda leis no trabalho de Max Planck *Treatise on Thermodynamics*.

Palavras chave: Max Planck, termodinâmica, irreversibilidade, energia, entropia.

Abstract

Since its beginnings, humanity fights for the domain of the multiple forms of energy, because of its great importance on our daily lives. For our ancestors, fire meant better food, lighting and tool/weapon crafting, which improved a lot the survival expectancy. Our present and future ways of life are unimaginable without multiple and efficient sources of energy. In other words, we are encircled by thermodynamic processes. By the introduction of machines during the industrial revolution (18th and 19th centuries), it was necessary to study ways of improving the efficiency of these, occurring in this scenery the appearance of scientists committed with the study of energy dynamics. Among these, there are names like James Watt, Nicolas Carnot, father of the “Carnot’s cycle”, followed by James Joule, William Rankine, Rudolf Clausius and William Thomson, which proposed the first and second laws of thermodynamics, which were well described in the works of Max Planck, who is the center of the present work. I will discuss the consolidation of thermodynamical concepts and generalization of the first and second laws as they are presented in the book *Treatise on thermodynamics*.

Key-words: Max Planck, thermodynamics, irreversibility, energy, entropy.

Conteúdo

1	Introdução histórica	5
1.1	Prelúdio histórico	5
1.2	Sobre Max Karl Ernst Ludwig Planck	14
2	Planck e seu <i>Treatise on Thermodynamics</i>	17
2.1	Motivação	17
2.2	Características da obra	18
2.3	Considerações adicionais	24
3	Aplicações da teoria	26
3.1	Expansão adiabática de gases ideais	26
3.2	Ciclo de Carnot	26
3.3	Relações entre c_p e c_v	29
3.4	Escala absoluta de temperatura	31
3.5	Considerações adicionais das aplicações	32
4	Considerações finais	33
A	Conceitos fundamentais e definições	38

1 Introdução histórica

A seguir serão abordados alguns tópicos necessários para se compreender o surgimento da termodinâmica, assim como o envolvimento de Max Planck em seu desenvolvimento durante o século XIX.

1.1 Prelúdio histórico

Um dos conceitos mais elementares nos estudos da termodinâmica é o de temperatura. Suas origens remontam à Antiguidade e está associada com a percepção de quente e frio no sentido físico e emocional, havendo uma ligação entre “temperatura” e o “temperamento”, ambas associadas ao verbo latino *temperare* que significa “misturar” [1]. Na percepção do grego Cláudio Galeno (133-200 d.C), (Figura 1), o clima exercia influência nos fluidos corpóreos causando tendências “temperamentais”, explicando assim a selvageria dos povos das regiões frias do norte (germânicos e trácios) e a mansidão causada pelo calor ao sul (númidas e egípcios), sendo os habitantes das regiões temperadas (gregos e romanos) bem balanceados (ou temperados) explicando sua intelectualidade [2]. Galeno também propôs uma escala para medidas de temperatura: a partir da mistura de partes iguais de gelo e água fervente obtinha-se uma mistura considerada neutra, e, implantando quatro graus acima e abaixo deste ponto, criou uma escala de nove graus [1].

Esta escala sobreviveu ao teste do tempo nas mãos de cientistas árabes, inspirando novas escalas e culminando na invenção do termoscópio ¹ – primeira invenção com utilidade análoga a de um termômetro, durante a Renascença. Com origens obscuras, o mesmo foi reclamado pelo pisano Galileo Galilei, sendo por vezes citado nas cartas entre este e seu aprendiz Gianfrancesco Sagredo, de forma que a partir desta invenção, mostrada na figura 2, observações foram feitas, como a temperatura do ar durante as estações ou da água em diferentes altitudes [3].

No século XVIII, Joseph Black percebeu a invariância na temperatura do gelo durante o processo de fusão, criando uma distinção entre *quantidade* e *intensidade* de calor, sendo o primeiro conceito associado ao calor latente e o último à temperatura. Também no século XVIII (porém algumas décadas antes de Joseph Black) começava na

¹Conhecendo o princípio de expansão dos gases, em um termosκόpio o nível do fluido abaixa com o aumento da temperatura (pois neste caso o gás expande) e sobe com a diminuição (pois neste caso o gás contrai). Note que o termosκόpio de Galileo sofre influências atmosféricas (de pressão), sendo na verdade um baro-termosκόpio.



Figura 1: Galeno segundo o artista Georg Paul Busch, feito no século XVIII. Extraído da referência [6].

Europa a revolução industrial, com as manufaturas e a invenção da primeira máquina a vapor pelo ferreiro inglês Thomas Newcomen, no intuito de resolver o problema de alagamento nas minas de carvão. Melhorando fundamentalmente o modelo de Newcomen, James Watt (Figura 3) deu um novo passo no aumento da eficiência das máquinas a vapor [4].

Na segunda metade do século, Antoine Lavoisier – um célebre cientista francês, produz um compendio sobre os elementos, dentre os quais cita aquele responsável pela sensação de calor que emana dos objetos quando tocados: o calórico [5]. Na visão de Lavoisier, o referido calórico seria uma espécie de fluído que intermeia todos os corpos, passando dos mais quentes para os mais frios. Esta visão perpetuou-se no meio científico por algumas décadas, não resistindo porém à oposição da teoria mecânica do calor, a qual equipara trabalho – seja ele mecânico ou não, ao calor.

Também no século XVIII (porém algumas décadas antes de Joseph Black) começava na Europa a revolução industrial, com as manufaturas e a invenção da primeira máquina a vapor pelo ferreiro inglês Thomas Newcomen, no intuito de resolver o problema de ala-

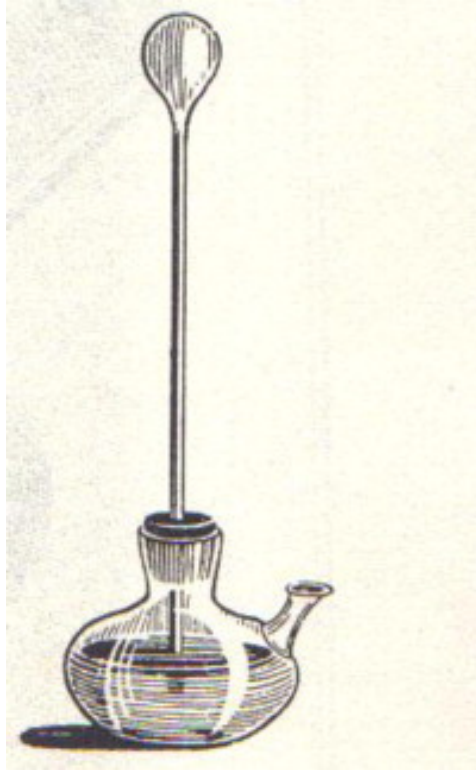


Figura 2: Gravura de um termoscópio. Este aparato foi desenvolvido por Galileo Galilei em meados da década de 1590, sendo um dos primeiros aparatos de aferição de temperatura construído pelo homem [3].

gamento nas minas de carvão. Melhorando fundamentalmente o modelo de Newcomen, James Watt (Figura 3) deu um novo passo no aumento da eficiência das máquinas a vapor [4]. Na segunda metade do século, Antoine Lavoisier – um célebre cientista francês que produziu um compêndio sobre os elementos, dentre os quais aquele responsável pela sensação de calor que emana dos objetos quando tocados: o calórico [5]. Na visão de Lavoisier, o referido calórico seria uma espécie de fluido que está presente em todos os corpos, passando dos mais quentes para os mais frios. Esta visão perpetuou-se no meio científico por algumas décadas, não resistindo porém à oposição da teoria mecânica do calor, a qual equipara trabalho – seja ele mecânico ou não, ao calor ².

Contestações ao *status quo* científico vieram de Benjamin Thompson , Conde de Rumford, (Figura 4), o qual pesou uma mesma quantia de água nos estados sólido e líquido, mostrando não haver variações no peso, como esperavam os adeptos do calórico. Além disso, o conde também fez observações nos tornos de produção militar, em que uma

²Note que a transformação de trabalho mecânico em calor se dá nos casos em que as forças associadas ao processo não são conservativas. Como exemplo, note que o mero levantamento de um objeto (aumento da energia potencial gravitacional) não dissipa energia em forma de calor. O mesmo se observa nos movimentos astronômicos.



Figura 3: Retrato de James Watt, datado de 1792, e produzido por Carl Frederik von Breda, disponível em domínio público.

peça metálica continuamente friccionada estará sempre aquecida, levando-o a acreditar que o calor sentido na peça não estaria associado ao calórico – pois neste caso o mesmo deveria ser extingüível, mas de alguma forma ao movimento, ou ainda, que era produzido pelo atrito entre as peças. Esta ideia o levou a realizar medidas em um torno movido por dois cavalos, concluindo que o aquecimento da peça metálica equivalia àquele produzido por 9 velas grandes de cera [4]. Na segunda década do século XIX o francês Sadi Carnot (Figura 5) publica as suas “Reflexões sobre o poder motor do fogo” [8], nas quais discorre sobre as limitações no melhoramento das máquinas térmicas e propõe um funcionamento alternado entre duas transformações isotérmicas e adiabáticas, o que permite uma menor perda de calor. Infelizmente, Carnot não consegue estabelecer um limite máximo de rendimento [1], sendo esta a primeira tentativa de idealizar algo que viria a ser a entropia. Também no século XIX, o médico alemão Robert Julius Mayer – mesmo não possuindo amplo conhecimento matemático e mecânico, propôs a existência de alguma conversão entre movimento e calor numa série de artigos embasados em observações feitas por ele tanto na Europa quanto em uma viagem que fez a Java, chegando a ser considerado (anos depois) o pai de uma das maiores descobertas do século: a conexão entre calor

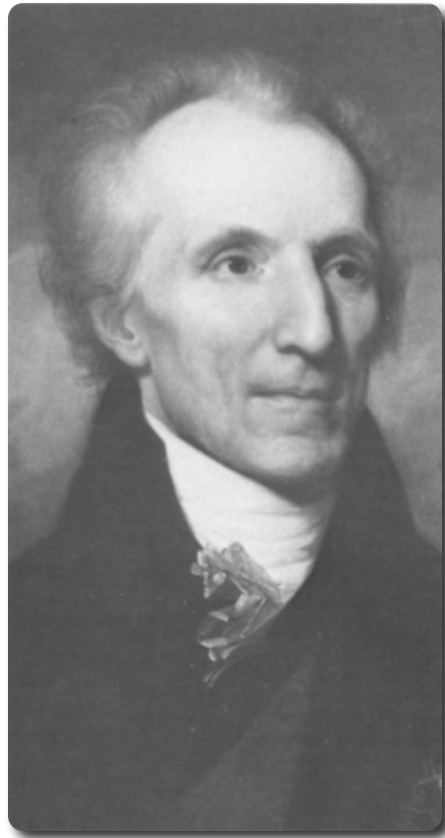


Figura 4: Benjamin Thompson, Conde de Rumford, aos 55 anos. Extraído da referência [7].



Figura 5: Sadi Carnot aos 17 anos (em 1813) em seu uniforme da Escola Politécnica. Pintura de Léopold Boilly publicada em 1878 na reedição de “Reflexões sobre o poder motor do fogo”, retirado da referência [8].

e movimento [1]. Paralelamente a Mayer, o cervejeiro britânico James Prescott Joule (Figura 6) fez observações referentes à equivalência entre trabalho e calor, mostrando que o aquecimento de um fio em sistemas elétricos era proporcional à corrente aplicada (efeito Joule), e a existência de um equivalente mecânico do calor, o qual foi determinado utilizando um aparato similar ao da Figura 7, que ele expõe em um artigo de 1843. Joule diz: *A quantidade de calor capaz de elevar a temperatura de 1 libra de água em 1 grau na escala Fahrenheit equivale à força mecânica capaz de levantar 838 libras a uma altura de 1 pé* [9]. Nos anos seguintes Joule fez muitos experimentos, todos bem documentados, chegando ao valor de 817 libras em 1845 e 772 em 1850. Anos depois ele conclui: *Atenho-me à teoria que considera o calor como o movimento das partículas de matéria* [10]. Joule teve grande influência sobre os adeptos da linhagem intelectual de Carnot, dentre os quais estava William Thomson, 1^o Barão de Kelvin (Figura 8). Em uma publicação, Thomson apoia a teoria de que calor era uma forma de movimento, salientando a irrevogabilidade das demonstrações experimentais de Joule e Mayer, indo mais além, quando dá uma prévia daquilo que virá a ser a segunda lei da termodinâmica: *É impossível, por meio da ação de*

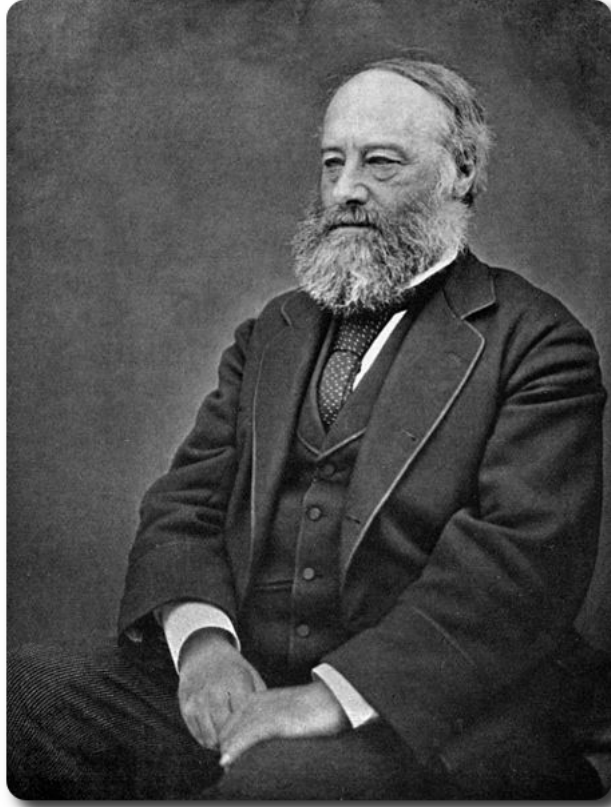


Figura 6: Foto datada de 1906 de James Prescott Joule, disponível em [11].

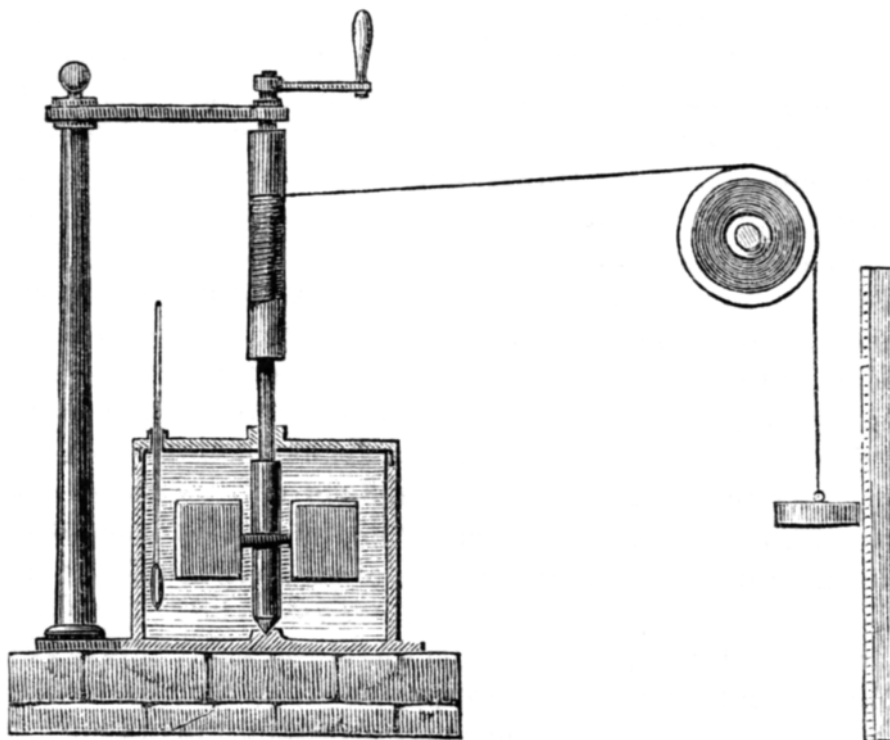


Figura 7: Esquematização do aparato usado por Joule em seus estudos acerca do equivalente mecânico do calor [12].

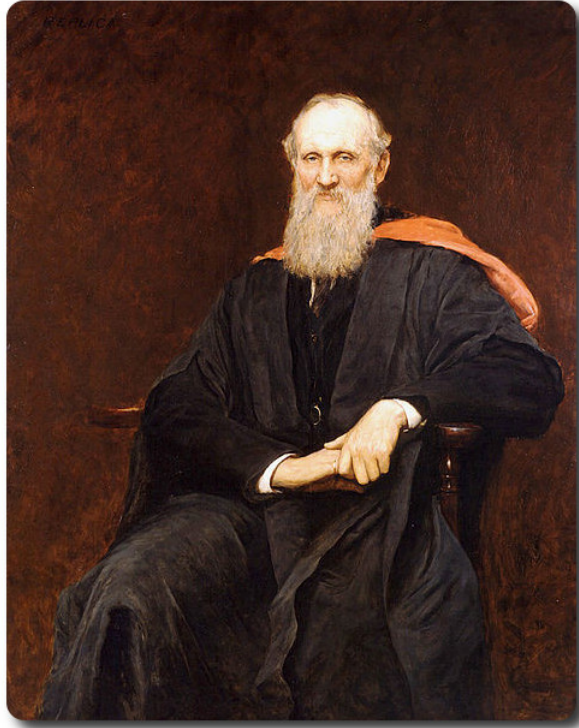


Figura 8: Retrato de William Thomson, Barão de Kelvin, por Hubert von Herkomer, pintado anteriormente a 1907. Obra de domínio público.

um material inanimado, conseguir efeitos mecânicos de uma porção qualquer de matéria resfriando-a abaixo da temperatura do mais frio objeto circundante [13]. Além disso, Lord Kelvin deu outras importantes contribuições científicas, em particular, propondo a possibilidade de equilíbrio convectivo – usado em análises atmosféricas e astronômicas, e de uma escala absoluta de temperaturas (que leva até hoje seu nome), a qual seria independente do material de confecção [14]. A termodinâmica chega a um auge de formalismo com os trabalhos de Rudolf Clausius (Figura 9), nos quais emprega notação e raciocínio muito parecidos com aqueles de seu antecessor Clapeyron, levando em conta a diferença fundamental de que o calor total trocado durante um ciclo de Carnot infinitesimal não é nulo, mas equivalente ao trabalho, calculando assim a eficiência do ciclo:

$$\eta = 1 - \frac{Q_{frio}}{Q_{quente}} \quad (1)$$

em que η representa o rendimento, Q_{frio} a quantidade de calor transferida para o reservatório térmico de menor temperatura e Q_{quente} a quantidade de calor fornecida pelo reservatório térmico de maior temperatura. Outra contribuição de Clausius foi dar uma



Figura 9: Retrato do físico e matemático alemão Rudolf Clausius, datado da década de 1880. Obra de domínio público.

forma matematicamente tangível para a primeira lei da termodinâmica [1, 15].

$$\Delta U = \Delta Q + \Delta W \quad (2)$$

em que a variação da energia interna ΔU é a soma da variação do calor absorvido pela substância ΔQ e a energia consumida na realização de trabalho ΔW . Porém, mesmo com seu brilhantismo, esta lei não traz informações concernentes à ordem dos fenômenos, ou melhor, não atenta ao conceito de irreversibilidade, levando Clausius a formular uma segunda lei que trouxesse as restrições necessárias, que expressou no axioma: *É impossível que o calor passe de um corpo mais frio para outro mais quente espontaneamente* [15].

Clausius enxergava que numa máquina de Carnot ocorria tanto a transformação de calor em trabalho, quanto de calor em alta temperatura para aquele de baixa temperatura, mostrando que nesta máquina a razão entre estas duas últimas permanecia constante. A partir deste resultado, ele introduziu a entropia [16]:

$$\Delta S = \frac{\Delta Q}{T} \quad (3)$$

o que, nos limites infinitesimais representa

$$\Delta S = \int_A^B \frac{dQ}{T} \quad (4)$$

em que ΔS é a variação da entropia entre os estágios A (inicial) e B (final) do processo, dQ é a variação infinitesimal de calor e T é a temperatura do sistema caso as transformações

fossem reversíveis. A fórmula

$$\Delta S \geq \int_A^B \frac{dQ}{T} \quad (5)$$

possibilita diferenciar os processos reversíveis (igual) daqueles irreversíveis (maior).

1.2 Sobre Max Karl Ernst Ludwig Planck

Planck (Figura 10) nasceu na cidade de Kiel (na época parte do Ducado de Holstein e hoje da Alemanha) em 1858, filho de um professor de direito civil. Mudou-se para Munique aos nove anos com sua família onde recebeu sua educação básica. Durante o colegial foi para Berlim, tendo no corpo docente nomes como Helmholtz, Kirchhoff e Clausius. Concluiu seu doutorado nos termos *summa cum laude* em 1879 com a tese “Sobre os segundos princípios da teoria mecânica do calor” (*Über den zweiten Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie*), na qual revisou os dois princípios da termodinâmica: as primeira e segunda leis. Inicialmente, sua tese despertou pouco interesse de seus professores. A esse respeito, Planck afirmou posteriormente:

O efeito de minha dissertação nos físicos daquela época foi nulo. Nenhum de meus professores na Universidade possuía um entendimento de seu conteúdo, o que depreendi de minhas conversas com eles... Helmholtz provavelmente nem mesmo leu minha tese. Kirchhoff desaprovou expressamente seu conteúdo...[17].

Em 1880 ingressou na faculdade de Munique, recebendo algum tempo depois um posto na Universidade de Kiel. Em 1889, substituiu Kirchhoff (em virtude de seu falecimento) na Universidade de Berlim – indicado por Helmholtz em razão do bom relacionamento entre ambos, onde permaneceu até o fim de seus dias acadêmicos, em 1926 [4]. Neste meio tempo, ou mais especificamente em 1897, Planck reuniu suas investigações sobre termodinâmica em um único texto, inspirado em uma das mais importantes sínteses teóricas da física clássica [18], feita por Rudolf Clausius e William Thomson na década de 1850 [19].

Também em Berlim, Planck volta-se para o problema do corpo negro³, levantado pela primeira vez por Kirchhoff. Equações que descrevessem o real espectro de um corpo

³Um corpo negro é aquele que absorve toda radiação eletromagnética incidente, independentemente da frequência ou ângulo de incidência. Tal corpo deve irradiar todas as frequências de luz quando estimulado. O problema reside no fato de que se um corpo negro realmente emitisse em todas as frequências de radiação eletromagnética igualmente, praticamente toda energia seria irradiada na faixa das altas frequências. Ou seja, de acordo com a teoria clássica, para pequenos comprimentos de onda a intensidade da radiação emitida deveria tender para o infinito, o que ficou conhecido como catástrofe do ultravioleta.

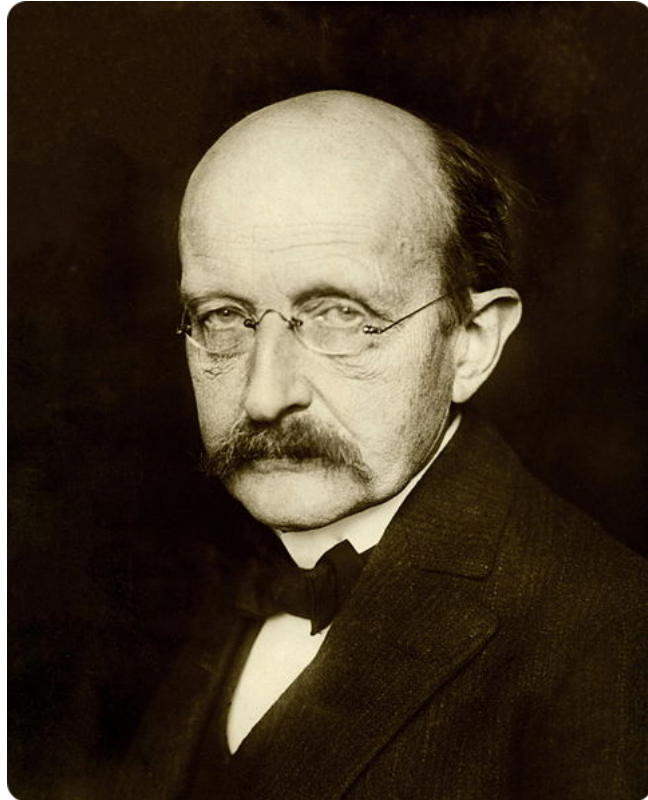


Figura 10: Foto de Max Planck do ano de 1933, quando já presidente da Max Planck Society. Extraído da referência [18].

negro foram desenvolvidas por Wien (altas frequências) e Rayleigh (baixas frequências) em meados de 1890. Neste contexto, em 1900 Planck sugere algo jamais pensado até então: a quantização da energia, ou seja, a impossibilidade de subdividi-la indefinidamente, e chamou esta quantidade elementar de *quantum*⁴, analogamente ao que hoje sabe-se sobre carga (com valor elementar e^-) e matéria (subdividida em partículas elementares). Este *quantum* seria proporcional à frequência, e somente absorvido ou emitido em valores inteiros de *quanta*, implicando que quando um corpo negro irradia, ele não o faz igualmente em todos os comprimentos de onda, ou seja, não se observa a catástrofe no ultravioleta, pois mesmo que existam mais estados possíveis nas altas frequências, seus quanta de altas energias têm emissões pouco prováveis [4].

Sua ideia foi inicialmente desacreditada dentro da comunidade científica, assim como pelo próprio Planck, que a via como um estratagema matemático sem correspondência no mundo real. Mesmo assim, sua teoria foi usada por Einstein na descrição do efeito fotoelétrico e anos mais tarde por Bohr nos estudos da estrutura atômica. Por

⁴Derivado do latim, *quantum* traduzido para o português significa quanto, relativo a uma porção discreta.

esta contribuição, Planck ganhou o premio Nobel de 1918. Em 1930, tornou-se presidente da Max Planck Society (antiga Kaiser Wilhelm Society), cargo do qual é obrigado a renunciar em 1937, após interceder pessoalmente a Adolf Hitler pelos judeus da Alemanha. Perde um filho em 1944, executado sob a acusação de participar de um complô para matar Hitler⁵, assim como sua casa, durante bombardeios Aliados em 1945. Mudou-se para Göttingen, onde faleceu em 1947 [4, 17, 20].

⁵Note que Planck já havia perdido um filho em ação durante a primeira guerra mundial, assim como duas filhas enquanto as mesmas davam à luz.

2 Planck e seu *Treatise on Thermodynamics*

2.1 Motivação

A motivação fundamental de Planck para idealizar suas obras, dentre as quais *Treatise on Thermodynamics*, reside em sua determinada busca pelo universal. Em sua autobiografia, publicada postumamente em 1950, ele diz:

Minha decisão original de devoção à ciência é o resultado direto de uma descoberta que nunca deixou de entusiasmar-me – a compreensão do fato não tão óbvio de que as leis do pensamento humano coincidem com as leis que governam as impressões que recebemos do mundo ao nosso redor; isto é, que o puro raciocínio permite ao homem ter um discernimento sobre os mecanismo de funcionamento deste mundo. Nesta conexão, é de maior importância que o mundo seja algo independente do homem, algo absoluto, e a procura por estas leis que se aplicam ao absoluto aparentaram ser (para mim) a mais sublime busca científica de uma vida[17].

Para Planck, era impossível estudar a natureza sob uma luz não absolutista, o que visivelmente permeia sua obra até o ponto em que aceita a não continuidade da matéria na forma dos átomos. Interessado pela termodinâmica, e inspirado pela compilação sobre a mesma de Rudolf Clausius [16], publicada em 1867, Planck decide elaborar sua própria compilação acerca dos conceitos fundamentais, das leis e de algumas aplicações, com ênfase em explicá-los de maneira mais abrangente e explicativa, sem perder a objetividade, fazendo disso sua tese de doutorado, completada em 1879. Como já abordado anteriormente na sub-seção 1.2, sua tese não teve impacto na comunidade acadêmica da época. Alguns anos depois, com o prestígio do cargo de professor na universidade de Berlim, e após repetidas requisições, Planck decide reunir seus trabalhos sobre termodinâmica na forma de um livro, o que expressa claramente no prefácio da primeira edição:

Os frequentes pedidos para publicar meus trabalhos de termodinâmica, ou arranjá-los em um tratado compreensível, foram o pontapé inicial para a escrita deste livro. Embora o plano inicial fosse mais simples, especialmente por não ter encontrado motivos para fazer mudanças importantes na linha de pensamento dos meus trabalhos originais, decidi reescrever todo o assunto, com

a intenção de dar maior extensão e definição a certas considerações gerais e demonstrações que foram expressas muito concisamente nos textos originais. Minha maior motivação, no entanto, foi o aparecimento da oportunidade de apresentar todo o campo da termodinâmica a partir de um ponto de vista uniforme. Isso certamente revoga qualquer aspecto de contribuição original à ciência, mas marca-o como um livro texto introdutório sobre termodinâmica para alunos com conhecimento elementar em física, química, e estão familiarizados com cálculo diferencial e integral [18].

Esse livro de Planck veio a ser totalmente diferente de outras obras produzidas até então, das quais se pode citar a do próprio Clausius, de Peter Tait, Christian Christiansen ou Robert Röntgen [16, 21, 22, 23], ou seja, Planck criou a primeira obra educacional de relevância global (nos termos de sua época) sobre termodinâmica.

2.2 Características da obra

Seu *Treatise on Thermodynamics* se divide em 4 partes:

- Fatos fundamentais e definições.
- O primeiro princípio fundamental da termodinâmica.
- O segundo princípio fundamental da termodinâmica.
- Aplicações aos estados especiais de equilíbrio.

Na primeira parte, o autor define os conceitos usuais aos seus estudos e descreve as possibilidades experimentais existentes para mensurá-los, indicando, por exemplo, a possibilidade do uso dos gases nobres na confecção de termômetros devido à compatibilidade de suas razões de expansão ($\frac{1}{273}$ entre 0°C e 1°C). Planck define uma equação característica⁶, que assume sua forma mais simples para o caso dos gases nobres. Para um caso isotérmico (lei de Boyle), pode-se escrever que

$$\begin{aligned}pv &= \theta(t) \\pv_0 &= \theta_0(t)\end{aligned}\tag{6}$$

⁶Note que na dedução desta equação, t é a temperatura e v é o volume específico, sendo este equivalente ao inverso da densidade, ou $v = \frac{V}{M}$

em que v_0 representa o volume associado à função da temperatura $\theta_0(t)$, sendo esta a temperatura quando $t = 1^\circ\text{C}$. Também, sabe-se que para o caso de um processo isobárico, pode-se escrever,

$$t = (\Delta v)P = (v_0 + \alpha v_0 - v_0)P = (\alpha v_0)P \quad (7)$$

em que α representa o coeficiente de expansão. Note que ao definir $t = 1^\circ\text{C}$, a pressão pode ser escrita na forma

$$P = \frac{1}{\alpha v_0} \quad (8)$$

o que leva a

$$t = (\Delta v) \frac{1}{\alpha v_0} \quad (9)$$

que é uma generalização da temperatura. Levando em conta que $\Delta v = v - v_0$, esta forma da temperatura pode então ser rearranjada como

$$v = v_0(1 + \alpha t) \quad (10)$$

$$v_0 = \frac{v}{1 + \alpha t} \quad (11)$$

que combinada com (6), resulta em

$$pv = \theta_0(1 + \alpha t) \quad (12)$$

que é a equação característica de um gás ideal. Pensando que este t é uma temperatura arbitrária, seria possível propor uma escala absoluta em que o ponto de fusão da água fosse $\frac{1}{\alpha}^\circ\text{C}$ ao invés de 0, de forma que $T = t + \frac{1}{\alpha}$ é a temperatura em uma nova escala absoluta. Tal mudança implica em uma transformação na equação característica, que fica na forma

$$\begin{aligned} pv &= \theta_0(1 + \alpha t) \\ pv &= \theta_0\left(1 + \alpha\left(T - \frac{1}{\alpha}\right)\right) \\ p\frac{V}{M} &= \theta_0\alpha T \\ pV &= CMT \end{aligned} \quad (13)$$

quando se considera $\alpha\theta_0 = C$.

Outros pontos abordados pelo autor são os coeficiente de expansão, pressão e elasticidade (assim como seu recíproco, o coeficiente de compressibilidade), mistura de gases ideais, transformação da constante arbitrária que *a priori* era característica de cada gás, em R . Isto se deu, pois os valores experimentais encontrados para C foram particularmente próximos para vários gases, levando à caracterização de R como a constante universal dos gases. Esta definição possibilitou uma maior precisão na descrição física dos fenômenos com gases, e a construção da equação característica para outras substâncias, mostrado nas equações

$$p = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v^2} \quad (14)$$

e

$$p = \frac{RT}{v - a} - \frac{c}{T(v + b)^2} \quad (15)$$

sendo a primeira atribuída a van der Waals e a segunda a Clausius.

No capítulo 2 desta primeira parte, o autor aborda as definições de peso molecular, posto que as reações químicas ocorrem em proporções constantes de massa, podendo-se usar estas massas para expressar as características da reação, ou ainda, o *peso equivalente*. O peso equivalente pode ser usado para definir uma nova equação dos gases que esteja em função do número de moléculas presentes, como mostrado na equação

$$pV = nRT \quad (16)$$

em que n representa o número de mols de moléculas. No capítulo 3 são definidos os termos *quantidade de calor*, *capacidade térmica*, *calor latente* e *calor de reação*, sendo esse último associado aos processos endotérmicos e exotérmicos.

Na segunda parte iniciam-se as explicações acerca da primeira lei da termodinâmica. Planck escreve:

A primeira lei da termodinâmica é nada mais que o princípio de conservação da energia aplicado aos fenômenos que envolvam produção ou absorção de calor [18].

Dito de outra forma, esse primeiro princípio da termodinâmica garante que, em quaisquer processos físicos ou químicos que ocorram na natureza ou de forma induzida, a energia

jamais pode ser criada ou destruída, mas somente transformada dentre suas diversas formas. Havendo a equivalência entre estas diferentes formas de energia – provado por Joule em seus famosos experimentos, o autor dá a forma algébrica da primeira lei⁷ com a equação

$$\Delta U = \Delta W + \Delta Q \quad (17)$$

Aqui, o uso do Δ implica que se deve levar em conta somente os estados final e inicial de um processo termodinâmico, independentemente do “caminho” empregado para se trilhar de um ponto a outro. A variação da energia interna (denotado por ΔU) de um sistema submetido a uma mudança qualquer é igual à soma do equivalente mecânico do calor (representado por ΔQ) e do trabalho envolvido na mudança (ΔW). Note que nesta expressão calor e trabalho são descritos em referência ao próprio sistema⁸. Em um processo cíclico, as energias final e inicial são as mesmas, e a primeira lei toma a forma

$$\Delta U = 0 = \Delta W + \Delta Q \rightarrow \Delta W = -\Delta Q \quad (18)$$

Isto mostra que a realização de trabalho sempre requer uma variação de calor no sentido inverso, o que exprime a impossibilidade, seja por meio de processos químicos, físicos ou mecânicos, obter movimento perpétuo de primeira espécie, e fortalece a percepção de que energia é a faculdade de produzir efeitos.

A primeira lei, em sua forma dada na equação (17), pressupõe um intercambiamento ilimitado entre as diferentes formas de energia, o que implica, por exemplo, na livre transformação de trabalho em calor ou *vice-versa*, o que é inconsistente com a realidade. Esta aparente contradição leva a um questionamento sobre os limites no uso da primeira lei na descrição dos fenômenos naturais. Esta limitação consiste na incapacidade da primeira lei de definir um sentido de acontecimento dos fenômenos, o que está associado às condições de reversibilidade, que são nulas na maioria dos casos. Como exemplo de processos reversíveis, pode-se citar o movimento dos planetas, queda livre no vácuo, deslocamento não amortecido de um pêndulo, fluxo de líquidos sem atrito por um tubo e ainda a propagação de ondas sem absorção ou refração [24], todos muito distantes das

⁷Note que uma notação semelhante já havia sido usada anteriormente, mais especificamente já na década de 1850, nos trabalhos do próprio Clausius e de Kirchhoff.

⁸Convencionemos aqui que o calor negativo se refere aos processos *exotérmicos*, e do contrário, aos *endotérmicos*. Com relação ao trabalho, o mesmo é negativo quando exercido *pelo* sistema e positivo quando exercido *sobre* o mesmo. Concluindo-se que o “sujeito” nas análises é sempre o próprio sistema.

vivências diárias ou práticas laboratoriais. Já em relação aos processos irreversíveis, tem-se condução de calor, difusão e emissão de radiação eletromagnética. Sendo assim, poucos são os processos livres de fricção ou condução de calor, dizendo-se então que praticamente todos são irreversíveis. Processos reversíveis ocorrem apenas no limite de casos ideais, porém são de extrema importância em demonstrações teóricas e aplicações a estados de equilíbrio.

É com ênfase nesta visível tendência unidirecional – também chamada de irreversibilidade, que se introduz o segundo princípio da termodinâmica, o qual traz em si os critérios necessários para definir o real sentido de acontecimento dos fenômenos. Esta definição é facilitada pelo fato de que a segunda lei depende apenas dos estados final e inicial, independentemente dos estágios intermediários. Por definição de estado tem-se todo o conjunto de características químicas, estados de agregação, temperatura e pressão. Do ponto de vista matemático, a distinção entre estados final e inicial pode depender apenas da desigualdade em relação a uma quantidade, que será chamada *entropia*⁹. Esta permanece constante nos casos reversíveis e aumenta nos irreversíveis, o que é conhecido como desigualdade de Clausius, dada por

$$\Delta S \geq \int_A^B \frac{dQ}{T} \quad (19)$$

De outra forma, a desigualdade pode ser expressa nos termos de que “É impossível construir um mecanismo que trabalhe em ciclos completos sem produzir efeitos além do levantamento de um peso ou o resfriamento de um reservatório térmico” [24], ou ainda, de maneira mais generalizada “Todo processo de natureza química ou física atua no sentido de aumentar a soma das entropias de todos os corpos que participem do processo. No limite apropriado – dos casos reversíveis, a soma das entropias permanece constante” [18]. Desta forma, conclui-se que o princípio de aumento da entropia é o único aplicável a qualquer processo finito na medida de irreversibilidade. Mais tarde em sua vida, Planck comentaria:

Um dia, deparei-me com o tratado de Rudolf Clausius, que com seu estilo

⁹A palavra entropia deriva do grego $\tau\rho\omicron\pi\eta$, que significa *transformação*, e foi usado pela primeira vez por Rudolf Clausius, que a denotou pela letra S . O nome sugestivo advém da visão que Clausius tinha das etapas que compunham os processos termodinâmicos, as quais eram fundamentalmente duas: a conversão de calor em trabalho e a *transferência* de calor da fonte quente para a fonte fria, com esta última sendo a entropia [1].

lúcido e claro de raciocínio causou uma grande impressão em mim, e fiquei profundamente absorvido por seus artigos, com um entusiasmo cada vez maior. Apreciei especialmente sua exata formulação das duas Leis da Termodinâmica, e a meticulosa distinção entre as mesmas – a qual foi o primeiro a estabelecer. Naquela época, como consequência da teoria de que o calor era uma substância, a visão universalmente aceita era de que a passagem do calor de uma temperatura mais alta para outra mais baixa era análoga à queda de um peso de uma posição mais alta para outra mais baixa, e não foi fácil superar esta opinião equivocada. Clausius deduziu sua prova da Segunda Lei da Termodinâmica a partir da hipótese de que “calor não passa espontaneamente de um corpo mais frio para outro mais quente.” Porém, esta hipótese deve ser suplementada por uma explicação mais esclarecedora, pois seu sentido é não somente expressar que o calor não passará de um corpo mais frio para outro mais quente, mas também que é impossível transmitir, por quaisquer meios, calor de um corpo mais frio para outro mais quente **sem que** permaneça na natureza alguma mudança que sirva como compensação. Em meu empenho por esclarecer este ponto tanto quanto possível, descobri um modo de expressar esta hipótese em uma forma que considere mais simples e conveniente: “O processo de condução de calor não pode, de forma alguma, ser revertido.” Isto expressa a mesma ideia de Clausius, sem precisar de uma explicação adicional. Um processo que de nenhum modo possa ser revertido completamente eu chamo de “natural.” O termo atualmente em voga é “irreversível”... Encontrei o sentido da Segunda Lei no princípio de que em todos os processos naturais a soma das entropias de todos os corpos envolvidos em um processo (irreversível) aumentam.[17]

É evidente que os processos irreversíveis despendem muito mais energia que aqueles reversíveis, e, sendo assim, poder-se-ia pensar na irreversibilidade de um processo como uma forma de mensurar a quantidade de calor não revertida em trabalho. Tal visão, de que a segunda lei consiste na dissipação de energia útil, não deve de forma alguma ser entendida como generalização, pois se aplica apenas a casos particulares (como processos isotérmicos), sendo exemplos de contraprova a difusão de dois líquidos ou a expansão de gases no vácuo.

2.3 Considerações adicionais

Uma maneira de provar a entropia como uma razão entre calor e temperatura (como mostrado na equação 19) pode ser obtido considerando um gás ideal submetido a uma expansão (ou compressão) extremamente vagarosa acompanhada por variações de calor. Nesse sentido, segue que:

$$\begin{aligned}q &= du + pdv, \\ du &= c_v dT, \\ p &= \frac{R}{m} \frac{T}{v}, \\ q &= c_v dT + \frac{R}{m} \frac{T}{v} dv\end{aligned}\tag{20}$$

Daqui, pode-se dividir esta equação por T e integrar, o que resulta em

$$\phi = c_v \ln T + \frac{R}{m} \ln v + \text{constante}\tag{21}$$

sendo ϕ a função entropia de Clausius por unidade de massa. Portanto,

$$\Phi = M\phi = M(c_v \ln T + \frac{R}{m} \ln v + \text{constante})\tag{22}$$

A entropia de um processo adiabático permanece constante se $q = 0$ em (20). De fato,

$$\begin{aligned}d\Phi &= M \frac{q}{T} = \frac{Q}{T} \\ d\Phi &= M(c_v \frac{dT}{T} + \frac{R}{m} \frac{dv}{v}) = M \frac{du + pdv}{T}\end{aligned}\tag{23}$$

Nota-se também que Φ aumenta ou diminui conforme o calor é absorvido ou expelido. Desta forma, pode-se descrever a entropia de qualquer substância como uma quantia finita e determinada pelos valores momentâneos de temperatura e volume, tanto nos casos de mudanças reversíveis quanto irreversíveis. Deve-se fazer a ressalva de que a equação diferencial da entropia não leva em conta a velocidade da reação ou as mudanças de massa, valendo somente no limite em que as temperatura e densidade da porção possam ser consideradas uniformes.

Tal como ocorrido no caso da primeira lei, deve-se questionar as limitações do segundo princípio da termodinâmica, pois caso estas existam, seria necessário a criação

de uma nova e mais abrangente teoria. Dentro da termodinâmica do equilíbrio, tais exceções não ocorrem. Nas palavras de Planck

Se tais limitações realmente existem, deve existir algum erro na proposição inicial usada para a definição da lei, isto é, a impossibilidade de movimento perpétuo de segundo tipo, ou ainda alguma falha no método de prova. Desde o princípio reconheceu-se a legitimidade da primeira objeção, o qual não pode ser removido por qualquer rota argumentativa. A impraticabilidade do movimento perpétuo de segunda ordem é admitido, ainda que sua absoluta impossibilidade é contestada, já que nosso limitado conjunto de ferramentas (caso o movimento perpétuo fosse possível) seriam insuficientes para a realização dos processos ideais que a prova requer. Esta posição, no entanto, se mostra insustentável. Seria absurdo assumir que a validade da segunda lei depende sob qualquer aspecto da habilidade do físico ou químico em observar ou experimentar. A essência da segunda lei não tem nada a ver com experimentação; a lei assera brevemente que **existe na natureza uma quantidade que varia sempre no mesmo sentido em todos os processos naturais**. A proposição, sendo apresentada nesta forma generalizada pode estar correta ou incorreta; porém, qualquer que seja a resposta, assim permanecerá, independentemente da existência de seres pensantes com a capacidade de aferição em detalhes de processos físicos e químicos, seja com precisão de uma, duas, ou uma centena de casas decimais. As limitações da lei, se estas existem, devem permanecer no mesmo domínio que sua ideia essencial, ou seja, na **natureza observada**¹⁰, e não no observador. Que a experiência humana é usada na dedução da lei não tem consequências; pois isso é, de fato, nossa única forma de alcançar o conhecimento de uma lei natural. Porém esta lei, logo descoberta, deve receber o reconhecimento de sua independência, pelo menos na proporção em que a Lei Natural pode existir independentemente da Mente. Qualquer um que negue isto deve impreterivelmente negar a possibilidade da ciência natural [18].

¹⁰Os grifos não estão presentes na obra original, mas foram adicionados pelo autor deste trabalho.

3 Aplicações da teoria

Neste capítulo serão apresentadas algumas aplicações que Planck transpõe da teoria para a experiência científica em sua obra.

3.1 Expansão adiabática de gases ideais

No caso de sistemas fisicamente homogêneos, sabe-se que a energia interna U depende das condições internas da substância em análise, como densidade, temperatura e massa (à qual é evidentemente proporcional), de forma que, para se estabelecer uma relação entre U , T e V , deve-se alterar o estado do sistema e mensurar o efeito externo produzido. Para tal medida, Planck sugere um experimento no qual dois recipientes sob temperatura uniforme são separados por uma válvula, sendo um deles completamente evacuado e o outro preenchido com um gás pressurizado. Assumindo que as paredes do sistema sejam não-condutoras, pode-se afirmar que após a abertura da válvula a energia do sistema continua a mesma¹¹, já que não houve interferências de cunho mecânico ou térmico. Note que $U_2 = U_1$, mas T e V , que são as variáveis de que U depende, passaram de T_1 para T_2 e V_1 para V_2 , com $V_2 > V_1$, sendo agora possível estabelecer uma relação entre temperatura e volume em um processo cuja energia é constante¹². A realização deste experimento provou que no limite dos gases ideais, a energia interna depende apenas da temperatura, e não do volume¹³.

3.2 Ciclo de Carnot

Para variações infinitésimas de volume sob pressão constante, pode-se escrever o trabalho pela equação:

$$W = - \int_1^2 p dV \quad (24)$$

Portanto, se p é positivo e $V_2 > V_1$, o trabalho é negativo, ou seja, é realizado **pelo** sistema. Num diagrama PV isto representa a área abaixo da integral de caminho entre

¹¹A energia após a abertura da válvula é constituída de muitas partes, as quais se dividem entre energias *potenciais* e *cinética*, com temperatura e densidade homogêneas e uniformes, caso analisadas em um limite suficientemente pequeno.

¹²Este experimento foi realizado por Gay-Lussac e posteriormente James Joule, que provou que no caso dos gases ideais $T_2 = T_1$.

¹³É perceptível para aqueles com maior conhecimento em física que este experimento parece possuir alguns problemas. William Thomson construiu uma versão modificada desta experiência e chegou aos mesmos resultados, provando a validade da conclusão anterior.

os pontos final e inicial de um processo termodinâmico. Analogamente, a quantidade de calor Q poderia ser mensurada usando a expressão:

$$dQ = CdT \quad (25)$$

onde dT é o incremento na temperatura e C é a capacidade térmica. Isto normalmente é uma tentativa problemática, já que C usualmente não possui um valor definido. Desta forma, uma outra via para se determinar Q é usando a relação da primeira lei:

$$Q = U_2 - U_1 + \int_1^2 pdV \quad (26)$$

mostrando que também o calor (assim como o trabalho) depende não apenas dos pontos final e inicial, mas também do caminho em que ocorre a transformação.

Uma das mais importantes aplicações da primeira lei, que Planck aborda em *Treatise on Thermodynamics* é a detalhada exposição do ciclo de Carnot, que também apresentarei aqui. Esteja uma dada substância na condição inicial T_1, v_1 , e seja ela comprimida *adiabaticamente* até o ponto T_2, v_2 , com $T_2 > T_1$ e $v_2 < v_1$. Então, o processo continua com uma expansão *isotérmica*, até um volume $v_3 > v_2$ ¹⁴. O sistema agora expande ainda mais *adiabaticamente* até que sua temperatura caia novamente a T_1 e seu volume chegue a $v_4 > v_3$. Por último, o sistema deve ser comprimido *isotermicamente* até o volume $v_1 < v_4$, enquanto o reservatório térmico mantém a temperatura em T_1 , absorvendo o calor da compressão. Sendo cíclico, pode-se afirmar que

$$Q + W = 0 \quad (27)$$

assim como

$$Q = Q_1 + Q_2 \quad (28)$$

e

$$W = - \int_{T_1, v_1}^{T_2, v_2} pdv - \int_{T_2, v_2}^{T_2, v_3} pdv - \int_{T_2, v_3}^{T_1, v_4} pdv - \int_{T_1, v_4}^{T_1, v_1} pdv \quad (29)$$

¹⁴Note que nesta parte do processo, o sistema deve estar em contato com um reservatório térmico de temperatura T_2 que fornecerá o calor de expansão Q_2 .

assumindo a substância em questão como um gás ideal, pode-se então escrever:

$$W = \int_{T_1}^{T_2} c_v dT - \frac{R}{m} \int_{v_2}^{v_3} \frac{T_2}{v} dv + \int_{T_2}^{T_1} c_v dT - \frac{R}{m} \int_{v_4}^{v_1} \frac{T_1}{v} dv \quad (30)$$

Os valores energéticos das expansão e compressão adiabáticas do processo são iguais em valor e de sinais opostos, restando apenas a soma dos trabalhos associados aos processos isotérmicos, ou seja:

$$W = -\frac{R}{m} \left(T_2 \ln \frac{v_3}{v_2} + T_1 \ln \frac{v_1}{v_4} \right) \quad (31)$$

Sobre os processos adiabáticos, pode-se afirmar que

$$\ln T_2 + (\gamma - 1) \ln v_2 = \ln T_1 + (\gamma - 1) \ln v_1 \quad (32)$$

pensando na transição adiabática de (T_1, v_1) para (T_2, v_2) , e o mesmo entre (T_2, v_3) e (T_2, v_4) , que possibilita perceber a relação entre os volumes e escrever:

$$\frac{v_3}{v_2} = \frac{v_4}{v_1} \quad (33)$$

$$W = -\frac{R}{m} (T_2 - T_1) \ln \frac{v_4}{v_1} \quad (34)$$

Neste caso, $T_2 > T_1$ e $\frac{v_4}{v_1} > 1$, o que implica que o trabalho externo é negativo (ou seja, trabalho mecânico foi ganho pelo processo) e o calor é positivo (isto é, o reservatório térmico com temperatura T_2 perdeu mais calor que aquele com T_1). Portanto:

$$Q = Q_1 + Q_2 = -W = \frac{R}{m} (T_2 - T_1) \ln \frac{v_4}{v_1} \quad (35)$$

cada qual associado ao seu respectivo subíndice (Q_1 com T_1 e Q_2 com T_2). Assim, a quantidade de calor fornecida pelo reservatório térmico T_2 subdividiu-se, parte para uma temperatura mais baixa T_1 , e outra parte transformada em trabalho mecânico. Isto possibilita a construção de mecanismos cíclicos que operem a partir de uma fonte quente, perdendo uma fração de energia para a fonte fria. A inversão do ciclo de Carnot permite transferir calor da fonte fria para a fonte quente empregando trabalho (refrigeradores).

3.3 Relações entre c_p e c_v

¹⁵ Pensando nos sistemas homogêneos sob o escopo da segunda lei, a entropia de uma substância é dada na forma

$$d\phi = \frac{du + pdv}{T} = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v dT + \frac{\left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T + p}{T} dv \quad (36)$$

Concomitantemente, o diferencial da entropia é da forma

$$d\phi = \left(\frac{\partial \phi}{\partial T} \right)_v dT + \left(\frac{\partial \phi}{\partial v} \right)_T dv \quad (37)$$

de forma que se pode igualar as derivadas parciais em T e v , o que resulta em duas equações diferenciais que tangem diferentes aspectos da segunda lei:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \phi}{\partial T} \right)_v &= \frac{1}{T} \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v \\ \left(\frac{\partial \phi}{\partial v} \right)_T &= \frac{\left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T + p}{T} \end{aligned} \quad (38)$$

Diferenciando a primeira equação com relação a v obtêm-se:

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial T \partial v} = \frac{1}{T} \frac{\partial^2 u}{\partial T \partial v} = \frac{\frac{\partial^2 u}{\partial T \partial v} + \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v}{T} - \frac{\left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T + p}{T^2} \quad (39)$$

e a segunda com relação a T :

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v - p \quad (40)$$

Sabidas as definições algébricas de c_v :

$$\begin{aligned} c_v &= \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v \\ c_v &= \left(\frac{\partial u}{\partial p} \right)_v \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v \end{aligned} \quad (41)$$

¹⁵As constantes c_p e c_v são, respectivamente, o calor específico a pressão constante e a volume constante. Para entender o conceito de calor específico, ver anexo A: Conceitos fundamentais e definições.

e c_p :

$$\begin{aligned} c_p &= \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_p + p \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \\ c_p &= \left[\left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_p + p \right] \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \end{aligned} \quad (42)$$

as quais combinadas mostram que

$$c_p = c_v + \left[\left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T + p \right] \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \quad (43)$$

ou seja, $c_p > c_v$, implicando que a razão $\gamma = \frac{c_p}{c_v} > 1$. Juntando as equações 38 e 41, escreve-se:

$$\left(\frac{\partial \phi}{\partial T} \right)_v = \frac{c_v}{T}; \quad \left(\frac{\partial \phi}{\partial v} \right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v; \quad \left(\frac{\partial c_v}{\partial v} \right)_T = T \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2} \right)_v \quad (44)$$

Isso possibilita associar as equações 40 e 43 na forma:

$$c_p - c_v = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \quad (45)$$

Fazendo $P \equiv P(T, v)$, pode-se diferenciar esta relação, obtendo:

$$dp = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v dT + \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_T dv \quad (46)$$

o que, no caso isobárico ($dp = 0$) implica:

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p = - \frac{\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v}{\left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_T} \quad (47)$$

Pode-se reescrever a equação 45, com auxílio da 47, fornecendo a nova equação

$$c_p - c_v = -T \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p^2 \quad (48)$$

que possibilita calcular os coeficientes c_p e c_v , caso um entre eles seja conhecido. Note que nesta expressão $\left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_T$ é sempre negativo e $c_p > c_v$, exceto no caso limite da água a 4°C, no qual o coeficiente de expansão da água é nulo, então $c_p - c_v = 0$. Para sólidos

e líquidos, esta diferença entre os coeficientes depende mais da relação entre energia e volume do que do trabalho externo de expansão. Para os gases ideais ocorre o contrário, já que a energia independe do volume. Portanto, durante uma expansão a influência da energia interna desaparece em comparação com aquela do trabalho externo. Para gases ordinários, no entanto, a energia interna e o trabalho externo devem ser considerados, e, no caso dos sólidos e líquidos a energia depende muito mais da temperatura que do volume ($\frac{c_p}{c_v}$ pouco maior que 1). Para gases, γ possui um valor grande, que aumenta ainda mais na medida em que o número de átomos que compoem a molécula gasosa aumenta.

3.4 Escala absoluta de temperatura

Outra aplicação importante da segunda lei é a determinação de uma escala absoluta de temperatura (independente dos desvios em relação aos gases ideais). Nesse sentido, faz-se uso de uma modificação da equação 40, introduzindo t e v como o novo conjunto de variáveis independentes (ao invés de T e v), sendo $T \equiv T(t)$, com t sendo os valores nessa escala absoluta. A nova equação fica então:

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_t = T \left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_v \frac{dt}{dT} - p \quad (49)$$

que pode ser integrada como:

$$\int_{T_0}^T \frac{dT}{T} = \int_{t_0}^t \frac{\left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_v dt}{\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_t + p} \quad (50)$$

resultando

$$\ln \frac{T}{T_0} = \int_{t_0}^t \frac{\left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_v dt}{\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_t + p} \quad (51)$$

que permite determinar T em função de t . Para determinação desta escala absoluta seria interessante analisar as variações de temperatura de acordo com o método de Joule-Thomson¹⁶, que consiste em uma melhoria do método apresentado na subseção 3.1. De

¹⁶Neste método, um fluxo de gás é retardado artificialmente ao passar de um espaço de alta pressão para outro de baixa (pressão atmosférica). Isto se dá conduzindo-o através de um tubo que contém um maço de algodão em sua extremidade, o que leva o gás a assumir um fluxo estável (diferentemente de um desordenada expansão no vácuo), de forma que o gás passa imediatamente ao seu novo estado de equilíbrio. A nova temperatura T_2 é medida **diretamente** no gás vazante. As medidas aferidas com esse método mostram que as variações de temperatura são ínfimas para o ar, menores ainda para o hidrogênio, e por consequência, podem ser consideradas nulas para o gás ideal.

acordo com esse método:

$$\Delta T = \frac{T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p - v}{c_p} \Delta p \quad (52)$$

Introduz-se a nova variável t no lugar de T , ficando

$$\begin{aligned} \Delta T &= \frac{dT}{dt} \Delta t \\ \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p &= \left(\frac{\partial v}{\partial t} \right)_p \frac{dt}{dT} \\ c_p &= \left(\frac{q}{dT} \right) + p = \left(\frac{q}{dt} \right) + p \frac{dt}{dT} = c'_p \frac{dt}{dT} \end{aligned} \quad (53)$$

com c'_p determinado na escala t . Retomando estas novas quantias na equação (52), tem-se:

$$\Delta t = \frac{T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \frac{dt}{dT} - v}{c'_p} \Delta p \quad (54)$$

e esta nova, juntamente com a equação (51), conduz a:

$$\ln \frac{T}{T_0} = \int_{t_0}^t \frac{\left(\frac{\partial v}{\partial t} \right)_p dt}{v + c'_p \frac{\Delta t}{\Delta p}} \quad (55)$$

sendo esta a equação que possibilita a determinação de uma escala absoluta de temperatura. Aqui, Planck ainda demonstra o uso desta equação na determinação da escala centígrada, e sugere que tais intentos foram alcançados usando também a modificação da lei de van der Waals de Bertholet.

3.5 Considerações adicionais das aplicações

A aplicação da primeira lei a sistemas não homogêneos está relacionada com reações fundamentalmente químicas, pois estas envolvem transformações rápidas de temperatura, pressão, densidade e composição. Outras formas de aplicação exploradas pelo autor são os sistemas com diferentes estados de agregação, múltiplos constituintes e gasosos, assim como as soluções diluídas. Estas aplicações possuem características essencialmente químicas e são importantes na compreensão destes processos.

4 Considerações finais

Nesta seção farei as considerações finais deste trabalho. Primeiramente, acredito ter alcançado o objetivo de dar uma visão parcial e breve sobre a história da termodinâmica, que é de suma importância para que o leitor possa entender as motivações dos agentes históricos, ou melhor, o *zeitgeist*¹⁷ no qual estas ideias foram concebidas, começando pelos conceitos primordiais já na Antiguidade e chegando ao seu auge no período da segunda revolução industrial. Acredito que o objetivo tenha sido alcançado em relação a Max Planck, pois foi possível elucidar as causas pessoais que levaram este protagonista à sua produção intelectual, a qual, em suma, se reduz à busca pelas leis que se aplicam ao universal, ou melhor, a um absoluto que transcende ao homem.

Em segundo lugar, acredito ter conseguido expor os conceitos termodinâmicos e a formulação geral das primeira e segunda leis, sendo, dentro do possível, fiel à forma com que Max Planck as via, e sempre tentando ao máximo livrar estas análises de meu posicionamento subjetivo, que foi o objetivo ao qual me propus desde o início desta empreitada. Reforço aqui a importância desta obra em particular, pois se mostra como um primeiro intento de organizar as ideias da termodinâmica sob um escopo didático, como afirmado pelo próprio autor na subseção 2.1.

Nos capítulos II e III da segunda parte, e na quarta parte (integralmente), o autor traz em detalhes o desenvolvimento matemático da união entre as teorias apresentadas e algumas situações físicas ou químicas reais, o que em primeira instância possibilita explicar alguns fenômenos já conhecidos não apenas pela pura prática experimental, mas também com o respaldo teórico de uma teoria fortemente embasada, o que *per se* leva a novas percepções da realidade física a partir da teoria. Em segunda instância, isto implica na viabilidade experimental de testar estas teorias, o que é significativo no contexto histórico da obra, já que em fins do século XIX, a física era uma ciência majoritariamente experimental, e Planck, sendo um pioneiro da física teórica, mostra o potencial de um vínculo entre estes “dois mundos”, tornando a obra notável e atraente.

A escolha dos tópicos expostos na seção 3 se deu por uma questão pessoal, motivado pela existência de uma familiaridade dos alunos de física com estes pontos, e portanto julguei serem os mais apropriados a uma exposição.

¹⁷Conceito presente na filosofia alemã do século XVIII, traduzido como “espírito do tempo”, e se refere a um agente (ou força) invisível que domina as características de uma dada época na história mundial.

Sobre as falhas deste trabalho, cito primeiramente a já referida dificuldade em imiscuir minhas concepções subjetivas de algumas partes em que a visão de Planck (em seu contexto original) é essencial. Também cito a lacuna existente em relação à opinião pública sobre o *Treatise on Thermodynamics*. Planck afirma um descaso de seus professores com relação à sua tese de doutorado em 1879 (subseção 1.2), mas nada afirma sobre as expectativas acadêmicas em relação à sua obra de 1897, diz apenas que houve “frequentes pedidos para publicar meus trabalhos de termodinâmica” [18], que é uma evolução direta do trabalho de 1879. Também nada afirma sobre as críticas à mesma nas décadas posteriores à publicação.

Após ter se tornado reconhecido internacionalmente pela sua teoria da quantização da energia, o que eventualmente criaria curiosidade e expectativa com relação às suas obras anteriores, era de se esperar louvores e condenações. Não fui capaz de encontrar tais opiniões. Dentro desta lacuna, é possível acrescentar também que, sendo uma obra com características didáticas, não consegui identificar a real implementação educacional deste material, o que convida a futuras investigações, não necessariamente relacionadas ao *Treatise on Thermodynamics*, mas à evolução dos cursos e materiais didáticos de termodinâmica, o que tem relevância histórica e educacional.

Referências

- [1] I. Müller, *A history of thermodynamics: the doctrine of energy and entropy*. Springer Science & Business Media, 2007.
- [2] M. Grant, *Galen on food and diet*. Routledge, 2002.
- [3] D. Sherry, “Thermoscopes, thermometers, and the foundations of measurement,” *Studies in History and Philosophy of Science Part A*, vol. 42, no. 4, pp. 509–524, 2011.
- [4] I. Asimov *et al.*, *Asimov’s biographical encyclopedia of science and technology*. David & Charles, 1978.
- [5] N. Hall, *The new chemistry*. Cambridge University Press, 2000.
- [6] G. Androutsos, “The theriac in antiquity,” *The Lancet*, vol. 379, no. 9830, pp. 1942–1943, 2012.
- [7] S. C. Brown, “Benjamin Thompson, Count Rumford,” *The Physics Teacher*, vol. 14, no. 5, pp. 270–281, 1976.
- [8] S. Carnot, *Réflexions sur la puissance motrice du feu et sur les machines propres à développer cette puissance*. Gauthier-Villars, 1824.
- [9] J. P. Joule, “XXXII. On the calorific effects of magneto-electricity, and on the mechanical value of heat,” *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, vol. 23, no. 152, pp. 263–276, 1843.
- [10] L. P. S. of Manchester, *Memoirs of the literary and philosophical society of manchester*, vol. 2. The Society, 1865.
- [11] H. E. Roscoe, *The life and experiences of Sir Henry Enfield Roscoe*. Macmillan and Co., 1906.
- [12] L. Thims, “On the mechanical equivalent of heat and occupation,” *Journal of Human Thermodynamics*, vol. 3, no. 1, pp. 1–7, 2008.
- [13] W. Thomson, “XV. On the dynamical theory of heat, with numerical results deduced from Mr Joule’s equivalent of a thermal unit, and Mr. Regnault’s observations

- on steam,” *Earth and Environmental Science Transactions of The Royal Society of Edinburgh*, vol. 20, no. 2, pp. 261–288, 1853.
- [14] W. Thomson, “On an absolute thermometric scale founded on Carnot’s theory of the motive power of heat and calculated from Regnaut’s observations,” *Revista Brasileira de Ensino de Física*, vol. 29, no. 4, pp. 487–490, 2007.
- [15] R. Clausius, “X. On a modified form of the second fundamental theorem in the mechanical theory of heat,” *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, vol. 12, no. 77, pp. 81–98, 1856.
- [16] R. Clausius, *The mechanical theory of heat: with its applications to the steam-engine and to the physical properties of bodies*. J. van Voorst, 1867.
- [17] M. Planck, *Scientific autobiography: And other papers*. Open Road Media, 2014.
- [18] M. Planck, *Treatise on Thermodynamics, translated to english by Alexander Ogg*. Longmans, Green and Co, 1903.
- [19] M. Nóbrega, “Max Planck e os enunciados da segunda lei da termodinâmica,” *Revista Brasileira de Ensino de Física*, vol. 35, no. 2, p. 3601, 2013.
- [20] C. Pickover, *Archimedes to Hawking: laws of science and the great minds behind them*. Oxford University Press, 2008.
- [21] P. G. Tait, *Sketch of thermodynamics*. D. Douglas, 1877.
- [22] C. Christiansen, “Elements of theoretical physics (book review),” *The Monist*, vol. 7, p. 633, 1896.
- [23] R. Röntgen, *The principles of thermodynamics with special applications to hot-air, gas and steam engines*. J. Wiley, 1896.
- [24] M. Planck, *Eight lectures on theoretical physics*. Courier Corporation, 2012.
- [25] S. R. A. Salinas, *100 anos de física quântica*. Editora Livraria da Física, 2002.
- [26] S. B. Volchan, “A probabilidade na mecânica estatística clássica,” *Revista Brasileira de Ensino de Física*, vol. 28, no. 3, pp. 313–318, 2006.

- [27] J. P. Joule, “III. On the mechanical equivalent of heat,” *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, vol. 140, pp. 61–82, 1850.

A Conceitos fundamentais e definições

Nesse apêndice alguns conceitos termodinâmicos fundamentais são enfatizados para facilitar a compreensão do leitor.

- Calor: É energia transferida entre corpos ou sistemas devido às interações térmicas.
- Calor específico: É a capacidade térmica (ver a seguir) dada por unidade de massa ou número de mols.
- Calor latente: É a quantidade de calor por unidade de massa (ou mol) que uma determinada substância deve receber ou ceder para mudar de fase (sólido para líquido, líquido para gasoso). Durante a mudança de fase a temperatura da substância não varia, mas seu estado de agregação molecular se modifica.
- Calor de reação: É a quantidade de calor necessária para desencadear uma reação química (no caso dos processos endotérmicos), ou desprendida desta mesma reação (para os processos exotérmicos).
- Capacidade térmica: É uma grandeza que associa a quantidade de calor que um material absorve ou expõe e sua respectiva variação de temperatura.
- Energia: É um conceito que remete à capacidade de realizar trabalho, e existe sob diferentes formas: energia potencial, térmica, elétrica, química, etc. Um ponto importante é que a energia é sempre classificada conforme sua natureza, sendo estas intercambiáveis, isto é, calor transferido é associado a energia térmica, e a mesma pode se transformar em trabalho, enquanto trabalho realizado pode ser associado a energia mecânica, e calor proveniente de reações exotérmicas pode ser associado a energia química.
- Entropia: É a medida da energia térmica por unidade de temperatura que está indisponível para realização de trabalho útil em um sistema. Como trabalho é obtido a partir do ordenamento molecular, a quantidade de entropia é também uma medida de desordem molecular, ou aleatoriedade, de um sistema. O conceito de entropia permite um entendimento melhor sobre fenômenos espontâneos.

- **Energitismo:** Corrente de pensamento do século XIX que acreditava na energia como princípio fundamental, e negava a existência dos átomos¹⁸. Afirmavam que estava fora do escopo da física lidar com entes não-observáveis [26].
- **Equivalentes:** Quantia arbitrariamente postulada como 1 grama para o hidrogênio, de forma que o equivalente de qualquer outro material será a quantidade (em grammas) que reaja completamente com este 1 grama de hidrogênio. O peso total de uma substância dividido pelo seu peso equivalente é chamado *número de equivalentes*. Esta forma de medição foi substituída pela definição do *mol*.
- **Moto-perpétuo:** Na teoria física, seriam máquinas que reutilizam indefinidamente sua própria energia para gerar movimento, havendo os de primeira e segunda espécies. Os de primeira espécie são aqueles que produzem trabalho sem receber acréscimo de energia, o que viola a primeira lei da termodinâmica (lei de conservação da energia). Os moto-perpétuos de segunda espécie são mecanismos que convertem integralmente energia térmica em trabalho mecânico, violando a segunda lei da termodinâmica, pois implica na conversão de calor em trabalho sem o aparecimento de efeitos externos (como a passagem de calor da fonte quente para a fonte fria).
- **Processos cíclicos:** No presente contexto, um processo cíclico é aquele que começa e termina no mesmo estado termodinâmico uma ou mais vezes.
- **Reversibilidade:** É o conceito que define a possibilidade de restaurar um determinado estado termodinâmico às suas exatas condições iniciais após o mesmo ter sido submetido a algum processo físico ou químico.
- **Temperatura:** É o conceito que emerge da sensação de quente ou frio que sentimos ao tocar um objeto. Esta percepção é subjetiva e não fornece dados quantitativos [18]. Por outro lado, sob uma visão microscópica, pode-se citar John Locke, *Calor sic é a suave agitação das partes insensíveis de um objeto, as quais produzem em nós uma sensação, a partir da qual nós denominamos um objeto como quente; portanto o que em nossa percepção é calor, no objeto é nada mais que movimento* [27]. Sabe-se

¹⁸Planck era um convicto anti-atomista. Para ele, o segundo princípio da teoria mecânica do calor (crescimento contínuo da entropia de um sistema) era incompatível com a suposição de que existem átomos finitos, optando pela hipótese da matéria contínua [25]. Posteriormente, Planck deixa este posicionamento radical em função de seus estudos termodinâmicos de processos químicos, pois os mesmos eram impreterivelmente entendidos sob a luz atomística.

que se vários corpos forem colocados em contato, os mesmos entrarão em equilíbrio térmico, ou seja, aqueles inicialmente frios se tornarão mais quentes e vice-versa, de onde surge o postulado: se um corpo A estiver em equilíbrio térmico com outros dois B e C, então diz-se que B e C estão em equilíbrio térmico entre si, isto é, estão à mesma temperatura. Com isto é possível comparar a temperatura de dois corpos sem necessariamente colocá-los em contato, mas com um terceiro (termômetro). O “nível de calor” deste último pode ser mensurado comparando suas características físicas com outra padrão, como por exemplo, o volume que o mesmo possuía em contato com gelo em fusão ($0\text{ }^{\circ}\text{C}$), e com vapor d’água ($100\text{ }^{\circ}\text{C}$) sob pressão atmosférica. A isso chamamos temperatura em graus Centígrados [18].

- Termodinâmica: Estudo das leis que regem as relações entre calor, trabalho e outras formas de energia, mais especificamente a transformação de um tipo de energia em outra, a disponibilidade de energia para a realização de trabalho e a direção das trocas de calor. Existem quatro leis: a lei zero é aquela que possibilita a confecção de termômetros, pois afirma que “dois corpos em equilíbrio térmico com um terceiro estão também em equilíbrio entre si”; a primeira lei diz que a energia é sempre conservada, ou seja, esta é um ente absoluto e indestrutível; a segunda lei indica uma direção para os processos termodinâmicos, fornecendo limitações para estes. Por fim, a terceira lei afirma que a entropia de um sistema com temperatura de zero absoluto é nula.
- Transformação física: Engloba quaisquer mudanças de temperatura, pressão, volume e densidade de um corpo ou sistema.
- Transformação química: Alteração da natureza química de uma substância. Pode ocorrer tanto espontaneamente quanto induzida por variações de temperatura, pressão etc.