

# A GEOMETRIA COMO INSTRUMENTO HEURÍSTICO DA REFORMULAÇÃO DA TERMODINÂMICA NA REPRESENTAÇÃO DE CICLOS PARA A DE POTENCIAIS

JOJOMAR LUCENA  
JOSÉ R. N. CHIAPPIN

---

**Abstract.** History shows that up to 1870's, the thermodynamic cycles, particularly Carnot's cycle, were the most important heuristic instruments as much to formulate the general laws of physics as well to deduce the experimental laws. From this moment on, this instrument falls into disuse with surprising rapidity. At the end of this decade emerges a new thermodynamic formulation, proposed by Gibbs, the thermodynamics of the potentials. This sudden transition from thermodynamic of cycles to potentials was triggered by the difficult to approach the emergence of the phase transition phenomena with the diagrammatic method. The main objective of the article is, then, to analyze the consequences of the substitution, by Gibbs, of the diagrammatic by the geometric method, particularly, its heuristic potential related to the proposal of the formulation of the thermodynamic of potentials.

**Keywords:** Gibbs; Carnot cycle; thermodynamic of cycles; thermodynamic of potentials; phase transitions.

---

## 1. A termodinâmica de ciclos

O artigo foca na análise do potencial heurístico da geometria que Gibbs usa como uma nova forma de representar e entender a natureza dos fenômenos termodinâmicos, particularmente o emergente fenômeno da transição de fase, buscando subsumi-lo à termodinâmica dos ciclos. Esse trabalho teórico sobre o problema da natureza do fenômeno da transição de fase levou Gibbs a se mover da representação diagramática dos fenômenos termodinâmicos, popular entre os físicos como mostram os trabalhos de Maxwell, Carnot, Clausius, Clapeyron e Thomson, para a representação geométrica que acabou por fornecer, sob a orientação do modelo de teoria física dado pela mecânica analítica de Hamilton, os recursos para uma nova formulação da termodinâmica dos ciclos, uma termodinâmica dos potenciais. Dessa forma, o presente artigo parte da tese que Gibbs trabalhava no ambiente de uma termodinâmica de ciclos, tema de um outro artigo em andamento, constituída como uma verdadeira teoria física.

Nessa linha Gibbs propõe uma abordagem para a termodinâmica que, à primeira vista, parece contrapor-se à então vigente abordagem de ciclos. De Sadi Carnot, passando por Clapeyron, William Thomson, Maxwell, Rankine e Clausius, a segunda lei

da termodinâmica, ou o que melhor se assemelhe a ela, em cada caso, foi formulada com o auxílio de uma sequência de processos termodinâmicos que constitui um ciclo. Em Carnot e em Clapeyron, o ciclo deve ser reversível, exemplificado pelo ciclo de Carnot, composto por dois processos isotérmicos alternados por dois processos adiabáticos, e define a máquina térmica de maior rendimento possível: a máquina de Carnot. Nesse período inicial, vigora o compromisso metafísico do calor como substância, o calórico, o que dificulta o estabelecimento de relações matemáticas entre a quantidade de calor fornecida e a força motriz gerada pela máquina térmica.

Entretanto, a própria ideia de eficiência de uma máquina térmica põe em tensão a distinção ontológica entre calor e força motriz (trabalho). Além disso, as experiências levadas a cabo por Joule — e outros, como Mayer, apesar deste último ter sido quase completamente ignorado pela comunidade científica da época — sobre o equivalente mecânico do calor, acabaram levando ao reconhecimento da conversibilidade entre calor e trabalho, unificados pela equivalência (e não pela identidade) enquanto formas diferentes de energia. Com isso, a primeira lei assume a forma da lei da conservação da energia, que nos processos termodinâmicos vem expressa como “(...) a variação da energia interna em um sistema termodinâmico é igual à soma da quantidade de calor trocada com o meio e do trabalho exercido ou sofrido” (Clausius 1868, p.322). Matematicamente, a lei assume a forma  $dU = dQ - dW$ . A conservação da energia não exige que os processos aos quais o sistema vem submetido sejam reversíveis. Bem diferente é a situação em torno da qual a segunda lei vem inicialmente formulada. Tanto em Carnot, como em Clapeyron, nos quais a segunda lei (não é designada dessa forma) consiste na caracterização da máquina de maior rendimento, esta é obtida para e sob a condição de reversibilidade do ciclo realizado. Exemplo de ciclo reversível é sempre o ciclo de Carnot, como testemunham também os trabalhos de William Thomson e Clausius. Dessa forma, com a elaboração e utilização das duas leis fundamentais, conservação da energia e que na transformação da energia térmica há sempre uma crescente entropia, deixa-se de fazer referência a ciclos termodinâmicos.

Nesse sentido, a termodinâmica, especialmente a partir de Clapeyron, não pode prescindir de diagramas pressão por volume para representar as informações referentes aos ciclos. A relevância dos ciclos consiste em que com eles a primeira lei reduz-se a  $dQ = dW$ , e assim, as informações relevantes sobre o sistema são obtidas, por um lado, a partir de aspectos macroscópicos, como a variação do volume do recipiente que contém a substância de trabalho e, por outro, a partir da propriedade geométrica do diagrama pressão por volume onde a área circunscrita pelo ciclo é numericamente igual ao trabalho realizado. Como estratégia de solução de problemas, a termodinâmica de ciclos aplica o princípio da conservação da energia a ciclos particulares, geralmente reversíveis, combinando assim a primeira com a segunda leis.

### 1.1. Equação de Clapeyron–Clausius

O fenômeno de transição de fase não é objeto direto de interesse dos principais físicos envolvidos na formulação das leis fundamentais da termodinâmica, até Gibbs. A ausência desse tema é em parte consequência da inexistência de ferramentas apropriadas para tratá-lo. Há, porém, tentativas parcialmente bem sucedidas, como é o caso da equação de Clapeyron–Clausius, que descreve como a pressão varia em relação à temperatura durante processos de mudança de estado físico. A parcialidade do resultado é evidenciado no momento de interpretar a equação própria do fenômeno de mudança de estado à luz do ciclo que serviu de modelo sintético para a dedução.

O que é peculiar a tais processos é que a passagem de um estado físico a outro se dá a pressão e a temperatura constantes. Enquanto dois estados coexistem, a pressão e a temperatura permanecem inalteradas, passando a variar somente quando um dos estados desaparece e a substância volta a se encontrar em um estado monofásico. Tais condições limitam em muito as possibilidades de descrição desses fenômenos por meio de diagramas pressão por volume. Para uma certa pressão, a substância, em um estado  $i$ , começa a passar para um estado  $f$  a uma específica temperatura e pressão. Se calor continua sendo trocado, porções cada vez maiores da substância deixam o estado  $i$  e passam para o estado  $f$ , até que toda ela alcance este último. Graficamente, esse processo é descrito por uma reta horizontal em um diagrama pressão por volume. Para outro valor da pressão, a mesma substância, inicialmente no estado  $i'$ , começa a passar para o estado  $f'$  a outra temperatura. Caso o novo valor da pressão seja muito próximo do anterior, a temperatura também o será, sendo então o diagrama para os dois processos:

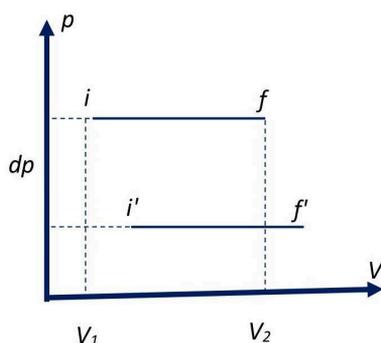


Figura 1

A termodinâmica de ciclos, devido à sua natureza sintética irrenunciável, necessita, para relacionar os dois processos, ligá-los de tal modo que formem um ciclo.

Como os processos no caso são isobáricos isotérmicos, um candidato natural são transformações adiabáticas e assim o ciclo formado é um ciclo de Carnot, que corresponde ao ciclo de funcionamento de uma máquina reversível cuja eficiência é  $dT/T$ . Esta é a parte propriamente termodinâmica do problema. Completando a figura 1 com duas adiabáticas, como representado na figura 2, observa-se que a área da figura  $abcd$  é satisfatoriamente aproximada pela área do retângulo cujos lados são  $dp$  e  $V_2 - V_1$ , que corresponde ao trabalho mecânico realizado. Com isso, a mesma eficiência pode ser escrita como a área da figura  $abcd$  dividida pela quantidade de calor fornecida durante o processo a temperatura constante  $T$ . Essas identificações permitem encontrar a equação desejada.

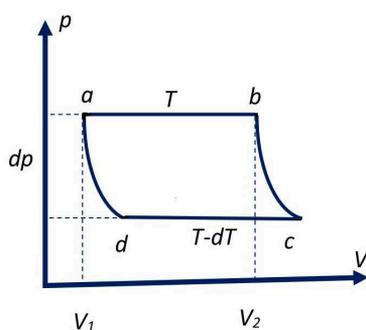


Figura 2

Durante a isotérmica  $T$ , processo  $a-b$ , uma quantidade de calor  $Q = m\lambda$  é transferida a substância de trabalho, fazendo com que uma massa  $m$  da substância mude de estado físico. No processo adiabático  $b-c$ , a pressão e a temperatura decrescem de  $dp$  e  $dT$ , respectivamente. Em alguns livros (Bazarov 1964, p.91), a quantidade de calor transferida é suficiente para evaporar uma unidade de massa do líquido, fazendo com que  $V_1$  e  $V_2$  sejam substituídos, respectivamente, pelos volumes específicos da substância nos estados líquido e gasoso. A eficiência é  $\eta = W/Q = dT/T$ . Desenvolvendo essa igualdade, encontra-se:

$$(1) \quad \frac{dp}{dT} = \frac{m\lambda}{(V_2 - V_1)T}$$

que é a equação de Clapeyron–Clausius, sendo que Clapeyron a derivou antes, em 1834 (Clapeyron 1837, p.363.). A interpretação apresenta algumas dificuldades. A derivada  $dp/dT$  parece ser definida ao longo das transformações adiabáticas, como uma restrição imposta pelo ciclo de Carnot, visto que nas outras duas transformações, tanto a temperatura como a pressão são constantes. No entanto, a transição de fase

esboçada pela equação (1) não ocorre adiabaticamente. Pelo contrário, sem troca de calor não há transição. Essa discordância é devida à tentativa de associar o fenômeno descrito a algum dos processos do ciclo termodinâmico que a originou.

A equação de Clapeyron–Clausius serve para identificar o conjunto de valores da pressão e da temperatura em que os estados  $i$  e  $f$  coexistem para uma certa substância. Sua solução fornece uma curva que separa as diferentes regiões em um diagrama de fase  $p \times T$ . Trata-se, portanto, de uma condição de existência, a qual, justamente como condição de coexistência, acarreta a diminuição de dois para um, nos graus de liberdade do sistema. As substâncias simples possuem normalmente dois graus de liberdade: a pressão e a temperatura, por exemplo. Nessa situação, o volume não caracterizaria um grau a mais de liberdade do sistema, pois o mesmo seria completamente determinado em função daquelas, por meio de uma equação de estado. A condição de coexistência de duas fases em equilíbrio, dada por (1), indica que, para uma certa pressão, não qualquer, há apenas uma temperatura. Do mesmo modo que para a coexistência das três fases — sólido, líquido e vapor — não ha nenhum grau de liberdade, pois existe apenas uma pressão e temperatura na qual isso ocorre. A derivada  $dp/dT$  e a inclinação da curva em cada ponto  $(p, T)$ , que pode ser resolvida, como equação diferencial, caso se conheça a dependência de  $\lambda$  em relação a pressão e a temperatura.

O método de ciclos deve ser entendido, nesse caso, como uma técnica que permite relacionar uma isotérmica isobárica com outra isotérmica isobárica, cuja mudança, de uma a outra pela variação da temperatura e da pressão, é apenas virtual; não indica nem variações reais da pressão e da temperatura, já que isso significaria que a substância teria voltado ao estado monofásico, nem que um ponto  $(p, T)$  sobre a curva solução da equação (1), no diagrama de fase, seja obtido de outro ponto sobre a mesma curva através de uma transformação física adiabática.

As adiabáticas, contudo, não são o único meio de ligar as duas transições de fase. As isométricas servem igualmente. Dessa forma, temos um ciclo de Stirling para descrição do fenômeno. De fato, é fácil perceber, na figura 2, que a mesma equação seria obtida trocando as duas adiabáticas por duas isométricas, ou seja, trocando o ciclo de Carnot pelo ciclo de Stirling, com as conseqüentes mudanças na fenomenologia dos processos, conforme indica a figura 3. Como o ciclo de Stirling corresponde a uma máquina que possui eficiência igual à da máquina de Carnot, é fácil ver que daqui também segue a equação de Clapeyron–Clausius.

O que garante a constância da pressão e da temperatura durante os processos nos quais há troca de calor é o fato da substância de trabalho estar mudando de estado e não o contato e o conseqüente equilíbrio térmico com reservatórios de calor. Portanto, devido às fortes condições sob as quais acontecem as mudanças de estado, as possibilidades de descrição cíclica são limitadas. Ainda assim, às duas isotérmicas isobáricas se poderiam intercalar outros processos simétricos, desde que em nenhum

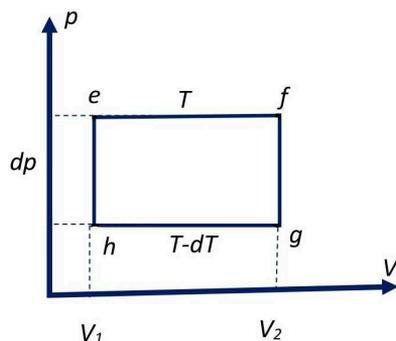


Figura 3

deles, nem a pressão nem a temperatura mantenham-se constantes e constituam ciclos reversíveis com rendimento dado por  $dT/T$ . Tratando-se de variações infinitesimais, a parte geométrica, dada pela área circunscrita pelo ciclo, pode sempre ser aproximada da área de um retângulo  $(V_2 - V_1)dp$ , e a parte propriamente termodinâmica, a eficiência do ciclo, fornece novamente como resultado a equação (1), uma vez que o calor recebido e rejeitado nos processos que intercalam as isotérmicas isobáricas são iguais, cancelando-se. Com isso, esses outros ciclos reproduzem sempre a mesma equação (1).

Obviamente, se os processos escolhidos não são simétricos, como as adiabáticas da figura 2, em que a parte sobressalente da direita compensa a parte deficiente da esquerda, em relação à área do retângulo, ou se a eficiência do ciclo não se identifica com a eficiência da máquina de Carnot, a equação (1) não é obtida. Por exemplo, intercalando as duas isobáricas-isotérmicas com uma adiabática e uma isométrica, a compensação das áreas e a consequente aproximação da área do ciclo pela área de um retângulo deixa de ser suficientemente boa. Rigorosamente, seria obtida outra equação para a mudança de estados.

O método de ciclos, através da manipulação da expressão da eficiência, revela-se, então, como uma técnica que pode oferecer diversos caminhos, diferentes ciclos, para a reprodução de um mesmo resultado. Porém, apesar dos ciclos sugerirem fenomenologias dissemelhantes como substrato da equação (1), as fenomenologias são irrelevantes no presente caso. O ciclo, como tal, nem descreve nem ajuda a descrever o fenômeno físico em foco: é mero instrumento para a obtenção do resultado desejado, sendo obscura e dúbia sua relação com o fenômeno. Há como que uma subdeterminação do modelo cíclico (teoria) pela condição de coexistência de duas fases em uma substância homogênea (dados).

## 1.2. Relações de Maxwell

Como a própria expressão indica, as relações de Maxwell foram primeiramente derivadas por James Clark Maxwell e apresentadas em seu trabalho *A theory of heat*, cuja primeira edição remete ao ano de 1871. Aí, Maxwell entende as relações obtidas como equivalentes a base empírica da termodinâmica. Por exemplo, no caso da relação  $(\partial V/\partial T)_p = -(\partial S/\partial p)_T$ , ele comenta que “(...) as substâncias, que se dilatam a medida que a temperatura sobe, liberam calor quando a pressão é aumentada, e as substâncias que se contraem a medida que a temperatura sobe, absorvem calor quando a pressão é aumentada” (Maxwell 1902, p.165). Esse fato é relevante, pois, com elas, Maxwell consegue representar ou sintetizar uma boa parte da base empírica da Termodinâmica, isto é, podem ser entendidas como equivalentes ao conjunto de leis experimentais da Termodinâmica.

Todavia, como Maxwell as deriva? Novamente, o meio e o ciclo de Carnot modificado propositalmente, conforme mostra a figura 4, onde o ciclo de Carnot é representado pelo paralelograma de linhas mais encorpadas  $ABCD$ . As isotérmicas  $T_1$  e  $T_2$  são linhas paralelas, tal como as adiabáticas  $\phi_1$  e  $\phi_2$ , representadas pela letra  $\phi$  em referência a função termodinâmica de Rankine, sinônimo da entropia de Clausius. Do esquema, pelo fato de possuírem a mesma base  $AK$ , o paralelograma  $AKQD$  tem área idêntica à do retângulo  $AKPk$ , a saber,  $AK \cdot Ak$ . No entanto, o paralelograma  $AKQD$  é idêntico ao paralelograma  $ABCD$ , por compartilharem o lado  $AD$  e também a altura, que é a distância entre as isotérmicas paralelas. Desse modo, a área do ciclo de Carnot pode ser expressa pelo produto  $AK \cdot Ak$ . Esta, entretanto, não é a única. O mesmo ciclo também é idêntico ao retângulo de base  $AL$  e altura  $Al$ , cuja área é dada pelo produto  $AL \cdot Al$ . Semelhantemente, o retângulo dado pelo produto  $AM \cdot Am$  também possui a mesma área que o ciclo. Por fim, através de um raciocínio congênere ao que produziu a primeira determinação da área do ciclo, o produto  $AN \cdot Ak$ , também representa a área do ciclo  $ABCD$ . Há, portanto, quatro formas idênticas de se calcular essa área:  $AK \cdot Ak = AL \cdot Al = AM \cdot Am = AN \cdot Ak$ .

Pouco antes, na obra em consideração, Maxwell havia afirmado que a área do paralelograma é igual à unidade (Maxwell 1902, p.165), dando a entender que tal resultado havia sido demonstrado. Na verdade, tal resultado é assumido por motivos de conveniência através da imposição que a quantidade de calor trocada em cada isotérmica ser  $CT$ , onde  $C$  é a capacidade térmica da substância e  $T$  a temperatura absoluta, e as mesmas isotérmicas distanciam uma da outra de uma unidade. A quantidade de calor que é transformada em trabalho é  $W = Q_2 - Q_1 = C(T_2 - T_1) = C = 1$ . Isso significa que a quantidade e/ou as propriedades térmicas da substância de trabalho não são quaisquer. Assim, desapercivelmente, passamos da geometria para a interpretação termodinâmica da figura 4, a qual deverá ser estendida a cada



decorrência da transferência de calor à temperatura constante. Tal medição é feita, portanto, durante a isotérmica  $AD$ , em que há transferência de calor da substância para o reservatório a menor temperatura. Matematicamente, a proposição vem a dizer que  $-(\partial p/\partial S)_T$ . A relação entre os dois segmentos é  $AK \cdot EAk = 1$ , a qual pode ser modificada para  $AK = 1/Ak$ . Dessa maneira, as derivadas parciais estariam dispostas como  $(\partial V/\partial T)_p = -[(\partial p/\partial S)_T]^{-1}$ . O termo à direita pode ser escrito através da propriedade  $(\partial x/\partial y)_z = [(\partial y/\partial x)_z]^{-1}$ , com o qual obtêm-se a primeira relação  $(\partial V/\partial T)_p = -(\partial S/\partial p)_T$ . As demais relações são derivadas semelhantemente.

Devido ao equilíbrio, os valores de  $p$  e  $T$  do sistema macroscópico correspondem também aos valores de  $p$  e  $T$  da substância de trabalho, sendo a variação de volume de um e de outro também iguais. Além disso, devido agora a reversibilidade, com a extensão geométrica proposta por Maxwell, vem à tona a parcela  $(\partial S/\partial p)_T$ , que se refere igualmente à substância de trabalho através da relação  $dS = dQ/T$ . Vê-se com isso que a condição de equilíbrio, condição também para a reversibilidade, e que faz possível as afirmações sobre a substância de trabalho. E, portanto, a condição que possibilita a transferência de informações para o sistema microscópico (propriedades da substância de trabalho) a partir do sistema macroscópico (máquina térmica), mitigando assim a visão de que a termodinâmica de ciclos é uma teoria da caixa preta.

Esses dois casos, a equação de Clapeyron–Clausius e as relações de Maxwell, exemplificam bem a relevância metodológica dos ciclos para a Termodinâmica. Com palavras de Tisza, “os ciclos constituem o mais engenhoso dispositivo, que nos permitem auferir os conceitos de energia e de entropia sem necessidade de suposições injustificadas sobre a estrutura da matéria” (Tisza 1966, p.37). A aplicação do método de ciclos para resolução de problemas em termodinâmica, ou seja, para a dedução de leis empíricas a partir das leis fundamentais, não só é possível como constitui um método bastante fértil, apesar de apresentar algumas deficiências do ponto de vista lógico (Lucena 2015, pp.260–318).

## 2. Termodinâmica de potenciais

Diferentemente da abordagem de ciclos, a termodinâmica de potenciais é uma teoria analítica, formulada variacionalmente, na qual as leis fundamentais são expressas como princípios, equivalentes, de máximos e mínimos, a saber, “(...) para o equilíbrio de qualquer sistema isolado é necessário e suficiente, para todas as possíveis variações de estado do sistema que não alteram sua energia, que a variação de sua entropia seja zero ou negativa”, quando o sistema é representado pela entropia ou, “(...) para o equilíbrio de qualquer sistema isolado é necessário e suficiente, para todas as possíveis variações de estado do sistema que não alteram sua entropia, que

a variação de sua energia seja zero ou positiva” (Gibbs 1931, p.56), quando o sistema é representado pela energia. Os dois princípios são absolutamente equivalentes e impõem restrições sobre as funções que representam o sistema. Por exemplo, a energia deve corresponder a uma superfície ou hipersuperfície convexa com mínimos locais; equivalentemente, a entropia deve corresponder a uma superfície ou hipersuperfície côncava com máximos locais. Outra coisa não é admitida pelos princípios.

Com isso já temos uma primeira diferença em relação à abordagem de ciclos. O sistema é representado por funções, não sendo mais necessários ciclos como meios para se extrair informações dos mesmos. Essas funções são razoavelmente bem comportadas, ou seja, contínuas e diferenciáveis. Isso significa que, no caso da energia, uma substância homogênea é representada por  $U = U(S, V)$ , cuja diferencial é:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S dV$$

Reconhecendo na diferencial parcial  $(\partial U/\partial S)_V$  a temperatura e na  $(\partial U/\partial V)_S$  o negativo da pressão, a diferencial acima expressa a primeira lei da termodinâmica ou a lei da conservação da energia, na forma  $dU = TdS - pdV$ , a qual incorpora, ao mesmo tempo, a segunda lei para processos reversíveis. Além de contínua e diferenciável, a energia  $U$  também deve ser crescente (monotônica em relação a  $S$ ), caracterizando o coeficiente  $T$  como sendo sempre positivo ( $T$  é a escala absoluta de temperatura). Essa conjunção de propriedades faz com que  $U(S, V)$  possa ser equivalentemente representada por outras funções através de transformações chamadas de Legendre. A esse conjunto de funções que representam equivalentemente o sistema por meio de transformações de Legendre dá-se tradicionalmente o nome de potenciais. Um deles corresponde à mudança de variáveis  $S \rightarrow T$ ,  $V \rightarrow p$ , que implica na mudança de  $U(S, V) \rightarrow G(T, p)$  através da relação  $G(T, p) = U - TS + pV$ . Este é o chamado potencial (função) de Gibbs ou energia livre de Gibbs.

Quando se escreve a diferencial do potencial de Gibbs,  $dG = -SdT + Vdp$ , percebe-se prontamente que para processos isotérmicos isobáricos tem-se  $dG = 0$ . Em cada estado, a substância pode ser caracterizada pelo potencial de Gibbs cuja diferencial é  $dG_i = -S_i dT + V_i dp$ , onde o índice  $i$  indica em qual estado a substância se encontra: líquido, sólido ou gasoso. Logo, na mudança de estado, quando a pressão e a temperatura mantêm-se constantes, o potencial não varia,  $dG_i = 0$ . Entre quaisquer dois estados, a transição pode ser caracterizada por  $dG_i = dG_j = 0$ , onde  $i$  e  $j$  referem-se a estados diferentes. Explicitamente:

$$(3) \quad dG_i = -S_i dT + V_i dp \quad dG_j = -S_j dT + V_j dp$$

Como as diferenciais são iguais sobre isotérmicas isobáricas, ao igualá-las obtém-se a equação de Clapeyron–Clausius, após a identificação  $S_2 - S_1 = m\lambda/T$  (Adkins

1983, pp.182–87). Com isso, a curva que indica a transição de fase pode também ser definida como aquela ao longo da qual a variação do potencial de Gibbs é nulo e igual para as duas fases. Esse tipo de transição é designada de primeira ordem (Oliveira 2012, pp.121–22), pelo fato de se manifestar como uma descontinuidade na derivada primeira da função de Gibbs. Transições de segunda ordem manifestam-se como uma descontinuidade na derivada segunda da mesma função de Gibbs (Zemansky 1957, p.318). É notório como a introdução da função de Gibbs, em princípio uma complicação matemática em relação à descrição puramente fenomenológica da abordagem de ciclos, simplifica a compreensão e, posteriormente, a descrição da transição de fase. Por exemplo, as dificuldades em torno da fenomenologia dos processos, segundo a abordagem de ciclos, envolvidos na derivação da equação (1) desaparecem, restando apenas a condição de igualdade da variação das funções de Gibbs em cada uma das fases.

É fácil entender agora as dificuldades da abordagem de ciclos diante do presente problema. Enquanto a termodinâmica de potenciais, através da função de Gibbs, permite caracterizar o fenômeno de transição de fase através apenas dos processos isotérmicos isobáricos — possui, em outras palavras, maior adaptabilidade às condições particulares do problema —, a termodinâmica de ciclos, para formar os ciclos, necessita conectar outros processos àqueles, introduzindo assim confusões na descrição e interpretação do fenômeno — por relacionar um processo a um ciclo —, possibilitando a multiplicação de ciclos candidatos por uma espécie de subdeterminação dos mesmos (teoria) pelo processo de transição (dados). Situação semelhante ocorre na explicação do fenômeno da refração, por Descartes e por Fermat. Esse assunto foi explorado em outro lugar (Laranjeiras, Lucena, Chiappin 2017, pp.4–10).

Por outro lado, como a diferencial  $dU$ , é obtida diretamente de  $U(S, V)$ , então a diferencial  $dU = TdS - pdV$  deve ser exata ou integrável, ou seja,  $(\partial^2 U / \partial S \partial V) = (\partial^2 U / \partial V \partial S)$ , valendo o mesmo para os outros potenciais relevantes para a descrição de substâncias homogêneas,  $F$  (potencial de Helmholtz),  $H$  (entalpia) e  $G$  (potencial de Gibbs). Com as identidades  $(\partial U / \partial S)_V = T$  e  $(\partial U / \partial V)_S = -p$ , a condição de integrabilidade transforma-se em  $-(\partial p / \partial S)_V = (\partial T / \partial V)_S$ , que é uma das quatro relações de Maxwell para substâncias homogêneas. A obtida anteriormente é derivada do potencial de Gibbs, cuja diferencial  $dG = (\partial G / \partial T)_p dT + (\partial G / \partial p)_T dp = -SdT + Vdp$  e, portanto, a correspondente condição de integrabilidade  $(\partial^2 G / \partial T \partial p) = (\partial^2 G / \partial p \partial T)$  equivale a  $(\partial V / \partial T)_p = -(\partial S / \partial p)_T$  (Callen 1985, p.197).

Há, com isso, um ganho cognitivo da termodinâmica em relação aos fenômenos de transição de fase. A versão de ciclos é capaz somente de representar diagramaticamente a condição empírica em que se dá a mudança de estados, os quais não derivam da teoria, mas são diretamente incorporados e descritos. De certa forma, não há uma teoria para eles! A versão de potenciais, pelo contrário, por meio da função de Gibbs,

define as mudanças de estado como correspondentes aos pontos de descontinuidade da primeira diferencial desta. Além disso, os pontos críticos são semelhantemente caracterizados através da descontinuidade da segunda derivada da mesma função. Há, agora, uma teoria para tais fenômenos.

### 3. Transição dos ciclos aos potenciais

Apesar da pequena amostra, os dois casos estudados mostram bem como cada abordagem da termodinâmica funciona como algoritmo de resolução de problemas. Na termodinâmica de ciclos evidencia-se o aspecto sintético no recurso indispensável a ciclos termodinâmicos que simplificam a primeira lei  $\delta Q = \delta W$ , representados em diagramas pressão por volume, os quais facultam, por meio das propriedades geométricas, extrair a quantidade de trabalho realizado. Por outro lado, na termodinâmica de potenciais a descrição dos sistemas termodinâmicos, por meio de funções, sublinha imediatamente o aspecto analítico dessa abordagem, cujo poder explicativo apoia-se nas propriedades matemáticas da função energia, que permitem representações alternativas e equivalentes do sistema pelas transformações de Legendre e onde a integrabilidade das formas lineares dos potenciais reproduzem as chamadas relações de Maxwell.

Um abismo parece separar a versão sintética da versão analítica da Termodinâmica. Como ilustração, em analogia com a Mecânica, a versão sintética seria aquela cujas leis fundamentais são implementadas por meio de mecanismos ou modelos concretos, enquanto a versão analítica, por outro lado, organiza-se a partir de princípios variacionais e levam à formulação de Lagrange e Hamilton. Na Termodinâmica sintética, o papel dos mecanismos é desempenhado pelos ciclos, enquanto os princípios variacionais comparecem e organizam o formalismo de potenciais da Termodinâmica (Salinas 1999, pp.82–4). A impressão de uma distância abismal entre as duas versões é especialmente sentida se não perdemos de vista que mesmo Clausius, “(...) quem havia formulado a segunda lei em 1850, introduzido o conceito de entropia em 1854 e inventado seu característico nome em 1865, nunca concedera à entropia um lugar central em sua exposição da termodinâmica” — e a razão é porque tal lugar pertence a outros conceitos: “(...) para Clausius e seus contemporâneos, a termodinâmica era o estudo do intercâmbio entre calor e trabalho (...) para ele [Gibbs], porém, a termodinâmica tornou-se a teoria das propriedades da matéria em equilíbrio” (Klein 1989, p.5).

Contudo, a abordagem analítica de Gibbs é heurísticamente dependente da abordagem de ciclos. Com “heurísticamente dependente” queremos significar mais que uma dependência conceitual, no sentido de que os conceitos próprios da Termodinâmica foram inicialmente propostos e posteriormente elucidados e precisados,

recorrendo-se aos ciclos, como é o caso dos conceitos de equilíbrio, reversibilidade, temperatura absoluta, energia e entropia. A dependência heurística manifesta-se no fato de que a termodinâmica de potenciais é formulada a partir de uma compreensão geométrica do método gráfico (diagramático), peculiar à termodinâmica de ciclos. Trata-se de uma compreensão análoga à de Descartes, que levou este último a estabelecer uma via de comunicação (regras de tradução) simples e direta entre a geometria euclidiana e a álgebra (Chiappin 2013, p.270). Na termodinâmica, tal via é estabelecida por Gibbs e visível nos dois primeiros artigos escritos sobre o tema.

Antes, porém, cabe a pergunta sobre a razão do interesse de Gibbs pela termodinâmica, tendo em conta, sobretudo, que grandes cientistas da época, entre eles William e James Thomson, Rankine e Maxwell, dedicavam-se a esse tema há anos e que as leis fundamentais da ciência do calor haviam sido recentemente enunciadas por Clausius, na forma que acabou tornando-se clássica: “(...) a energia do universo é constante” e “(...) a entropia do universo tende a um máximo” (Clausius 1868, p.365). Nesse contexto, estes não são princípios mas conclusões do trabalho de Clausius, o qual, como dito, não desenvolveu uma termodinâmica onde energia e entropia ocupam o posto central da teoria. Havia, aparentemente, pouco a fazer. Para piorar, Gibbs havia sido apontado como professor de física matemática, em Yale, em 1871, sem antes ter-se interessado nem se dedicado especialmente à termodinâmica. É natural que, na ansiedade de produção acadêmica, ele optasse por uma área em que fosse versado ou que houvesse uma boa perspectiva de resultados. Contudo, o primeiro trabalho de Gibbs, sendo professor em Yale, é sobre termodinâmica e data do ano de 1873.

Apesar de Lynde Phelps Wheeler, antigo discípulo e autor da biografia autorizada de Gibbs, afirmar que a aproximação à termodinâmica nascia do interesse por aplicações em engenharia — de fato, Gibbs realizara trabalhos sobre controle de máquinas a vapor no início de 1870 —, Klein considera insuficiente essa razão, principalmente tendo em vista o objeto de seus dois primeiros artigos, concluindo que um dado novo na termodinâmica, um fenômeno de recente descoberta, atraía poderosamente a atenção de Gibbs. Trata-se da descoberta realizada no início da década de 1860 e publicada em 1869, por Thomas Andrews, sobre os resultados experimentais da continuidade dos estados da matéria de dois fluídos (dióxido de carbono e ácido carbônico) entre o líquido e o gasoso e dos pontos críticos (temperatura e pressão críticas) acima dos quais esses estados são indistinguíveis. Segundo Klein, essa descoberta, a qual revelava uma inesperada propriedade geral da matéria, capturou a atenção de Gibbs, especialmente por constituir um tema ainda não analisado teoricamente pela comunidade (Klein 1989, pp.6–7). Com a atenção nisso, a primeira preocupação de Gibbs foi desenvolver uma representação adequada para substâncias em mudança de fase.

No primeiro desses artigos, datado de abril-maio de 1873, denominado *Graphi-*

*cal methods in the thermodynamics of fluids*, Gibbs analisa e estende as propriedades do método gráfico, ferramenta fundamental da abordagem de ciclos. O ponto de partida é o diagrama usual  $p \times V$ . Olhando para este, através da primeira lei, isto é,  $dU = dQ - dW$ , com  $dQ = TdS$ , para processos reversíveis, e  $dW = pdV$ , as variáveis  $V$ ,  $-p$  e  $-W$  podem ser substituídas respectivamente por  $S$ ,  $T$  e  $Q$  sem que as equações, em seu conjunto, sejam alteradas. A primeira permanece inalterada enquanto a segunda transforma-se na terceira e a terceira na segunda. Essa simetria sugere que o referido diagrama possa ser transformado em um diagrama temperatura por entropia, sem alteração das propriedades mencionadas no parágrafo precedente (Gibbs 1931, p.9). É esse raciocínio por simetria que lhe permite introduzir o mencionado diagrama como ferramenta para a análise de processos termodinâmicos, o qual implica simplificações para o estudo de fenômenos como aquele representado pela sequência de processos realizados pela máquina de Carnot.

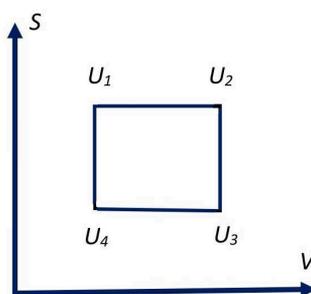


Figura 5

Gibbs dedica mais atenção a outro gráfico. Trata-se do diagrama entropia por volume que possui grande relevância na representação de processos nos quais coexistem duas ou três fases de uma mesma substância. Nesses casos, todos os processos são tais que a temperatura e a pressão permanecem constantes como condição da coexistência das diferentes fases, mudando apenas a entropia e o volume das partes. Em um gráfico  $p \times V$ , tais processos são representados por um segmento de reta horizontal, enquanto, em um gráfico  $S \times T$ , os mesmos são representados por um segmento de reta vertical. Nisso consiste a vantagem do referido diagrama: este é mais conveniente para se estudar as propriedades de substâncias, enquanto os outros dois são mais adequados para se determinar o trabalho ou o calor liberado em certos processos. A razão de fundo é que o diagrama  $S \times V$  é construído a partir de duas variáveis extensivas e não intensivas, isto é, entropia e volume são ambos proporcionais à quantidade de substância, enquanto pressão e temperatura não o são (Gibbs 1931, p.XV). Há, contudo, um preço a pagar por essa superioridade.

Uma sequência cíclica de processos, limitada a variações muito pequenas, é re-

presentada no diagrama  $S \times V$ , figura 5, onde, nos vértices, são indicadas as energias do sistema. Em um processo isentrópico, como o que faz a energia do sistema variar de  $U_1$  para  $U_2$ , o mesmo vale para o processo representado pelo segmento que liga  $U_3$  a  $U_4$ , a quantidade de calor trocada é nula (as transformações isentrópicas são também adiabáticas, mas o inverso nem sempre é verdadeiro). Desse modo, segundo a primeira lei, o trabalho produzido é igual à variação da energia, sendo dado em cada processo do circuito retangular por  $U_2 - U_1, 0, U_4 - U_3, 0$ ; e a soma  $U_2 - U_1 + U_4 - U_3$  equivale ao trabalho total produzido. Como o retângulo é infinitamente pequeno, os lados horizontais e verticais podem ser designados, respectivamente, por  $dV$  e  $dS$ . Esse limite autoriza a escrever a expressão do trabalho total em termos da energia como uma subtração da forma  $\{[d(U_2 - U_1)/dV - d(U_4 - U_3)/dV]/dS\}dVdS$ , que não é mais que a derivada em relação à entropia da derivada em relação ao volume, ou seja, é a derivada segunda da energia. Repare-se que, devido à natureza infinitesimal das diferenças  $(U_2 - U_1)$  e  $(U_4 - U_3)$ , as razões  $(U_2 - U_1)/dV$  e  $(U_4 - U_3)/dV$  podem ser interpretadas como  $dU/dV$ , e a diferença entre estas, calculadas em pontos infinitamente próximos, origina a derivada segunda. O trabalho total vem assim expresso por  $(-d^2U/dVdS)dVdS$ . O calor total transferido no mesmo ciclo da figura 5 pode ser igualmente calculado, sendo que os processos que contribuem são as isométricas. Procedendo como no caso do trabalho, o resultado é idêntico ao anterior, como era de se esperar, visto que, para ciclos,  $dQ = dW$ . Esse argumento vem operado por Gibbs para estabelecer a escala de trabalho e calor em um diagrama  $S \times V$  como  $-d^2U/dVdS$ , a qual significa que o trabalho não é fornecido diretamente pela área circunscrita pelo ciclo, diferentemente de quanto ocorre com os diagramas  $p \times V$  e  $T \times S$  que possuem um fator de escala constante. As identidades  $p = -dU/dV$  e  $T = dU/dS$ , quando inseridas nessa fórmula, acarretam a simplificação:

$$-\frac{d^2U}{dVdS} = \frac{dp}{dS} = -\frac{dT}{dV}$$

a qual diz que o trabalho total pode ser igualmente calculado por  $(dp/dS)dVdS = -(dT/dV)dVdS$  (Gibbs 1931, pp.20–23). Para o diagrama  $S \times V$ , o trabalho realizado no ciclo é idêntico à área nos casos particulares em que a variação da pressão é idêntica à variação da entropia, onde se tem que o trabalho pode ser determinado pelo produto  $dVdp$ , como a área de um retângulo em um diagrama  $p \times V$ . Ou que a variação da temperatura é idêntica à variação do volume, tem-se que o trabalho passa a ser determinado por  $dTdS$ , como a área de um retângulo em um diagrama  $T \times S$ . No entanto, estes são casos particulares e, em geral, o trabalho não corresponde à área do ciclo em um diagrama  $S \times V$ , mas possui o fator de escala  $-(d^2U/dVdS)$ . Seja, então, uma série de curvas de mesma energia separadas da mesma quantidade de energia  $dU$ , como são os segmentos  $U_1, U_2, U_3$  e  $U_4$  da figura 6. Em um certo intervalo, as isodinâmicas  $U_1$  e  $U_2$  podem ser consideradas paralelas, o que implica

que o quociente  $dU/dS$ , com  $dS$  vertical, ou seja, na direção que corresponde a um processo durante o qual o volume mantém-se constante, não se altera. Contudo, o quociente  $dU/dS$ , a volume constante, corresponde à temperatura e assim todos os pontos entre as isodinâmicas  $U_1$  e  $U_2$  possuem a mesma temperatura.

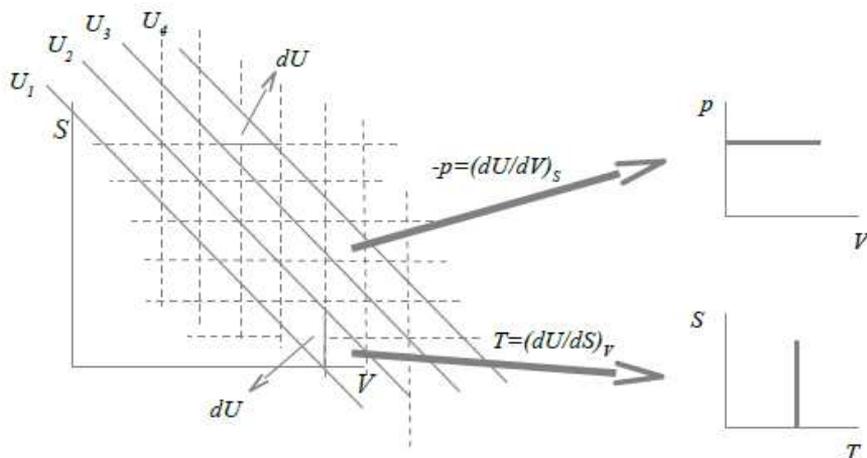


Figura 6

Portanto, a representação dos pontos contidos na área entre as mencionadas isodinâmicas, em um diagrama  $S \times T$ , é reduzida a uma linha reta vertical. A redução de uma área no diagrama  $S \times V$  para um segmento de reta vertical no diagrama  $S \times T$  mostra que a informação referente ao volume da substância é perdida. Nos casos em que a informação relativa ao volume da substância em cada ponto for relevante, o diagrama  $S \times V$  se afigura mais conveniente ou adequado que o diagrama  $S \times T$ . Isso ocorre nos fenômenos de transição de fase como são, por exemplo, as mudanças de estado físico. Raciocínio análogo pode ser aplicado à área entre as isodinâmicas  $U_3$  e  $U_4$  para se fazer ver a maior adequação do diagrama  $S \times V$  em relação ao diagrama  $p \times V$  para a representação dos mesmos fenômenos de transição de fase.

Como já destacado, a maior conveniência do diagrama  $S \times V$  em relação aos outros dois repousa sobre a natureza extensiva das grandezas entropia e volume. No caso da mudança de estado, à medida que calor é trocado com o ambiente, porções da substância passam de um estado para outro, coexistindo ambos até que a mesma se converta completamente. Além disso, as representações pelas grandezas mencionadas equivalem por si mesmo a focar a atenção sobre a substância e suas características, como curvas de transição e regiões de coexistências de fases (Gibbs 1931, p.24). O diagrama, tal como na termodinâmica de ciclos, continua sendo imprescindível, todavia, ao mesmo tempo, os ciclos deixam de ser o instrumento metodológico para a extração de informação do sistema físico. Estas estão disponíveis diretamente no

diagrama, como no caso dos valores de entropia e volume, nos quais a substância se encontra em um estado trifásico, em parte sólido, em parte líquido e em parte gasoso. Os processos são descritos em termos da variação da entropia e do volume, entretanto, assim, pela primeira lei —  $dU = TdS - pdV$  —, a variação da energia, outra grandeza extensiva, pode ser vista como a combinação da variação das outras duas grandezas extensivas. Tal visão faculta, e nisso consiste parte do mérito de Gibbs, interpretar a primeira lei, combinada com a segunda lei, restrita a processos reversíveis, como uma diferencial exata de uma função energia  $U = U(S, V)$ . O sistema é equivalentemente representado escrevendo-se a entropia em função da energia e do volume, isto é, como  $S = S(U, V)$ . Pronto, o papel central não é mais do calor e do trabalho mecânico, mas da energia e da entropia. Imediatamente, os diagramas  $S \times V$  adquirem um significado bem preciso: estes equivalem a projeções verticais sobre um plano horizontal de uma superfície  $U = U(S, V)$ .

Os diagramas que representavam a substância em duas dimensões cedem, com isso, lugar a superfícies, que incorporam a antiga representação como planos de projeção de linhas de nível, apesar da área aí não equivaler numericamente ao trabalho realizado. São, nesse sentido, uma representação mais rica e abrangente que a diagramática bidimensional. Essa mudança de espaço de representação não está no trabalho *Graphical methods in the thermodynamics of fluids*, apesar de anunciada:

A possibilidade de estudar a termodinâmica de fluídos por meio de métodos gráficos, como descrito aqui, origina-se evidentemente do fato que o estado de um certo corpo, como a posição de um ponto em um plano, é capaz de duas e somente duas variações independentes. É útil perceber que quando o diagrama é utilizado somente para demonstrar ou ilustrar teoremas gerais, não é necessário, apesar de conveniente, assumir um particular método de formação do diagrama. É suficiente supor que os diferentes estados do corpo sejam representados continuamente por pontos em uma folha (sheet). (Gibbs 1931, p.32)

Gibbs mostra-se, assim, bem consciente que a solução do problema de incorporar a fenomenologia das mudanças de fase à termodinâmica passa, antes de tudo, por representar adequadamente o mesmo, adequação realizada quando a base empírica é representada em termos das variáveis extensivas, em que um par delas define univocamente a terceira. Tal base constitui uma superfície representativa do conjunto de estados possíveis à substância. A necessidade de ciclos, tida como um método particular de formação de diagramas, desaparece! Desse modo, o método diagramático é um caso particular dos métodos que serão desenvolvidos e aplicados por Gibbs. Trata-se da percepção de que a noção de espaço é um dos principais instrumentos heurísticos da física. Qual a razão disso? A razão é que o espaço pode ser sempre utilizado, sem perda de informação, a fim de encontrar as coordenadas mais adequadas para simplificar o problema, quando colocado em termos de equações algébricas.

Elucidar o papel da geometria é o objetivo do segundo trabalho de Gibbs, *A method of geometrical representation of the thermodynamics properties of substances by means of surfaces*. O primeiro deles é de ordem lógica:

(...) as propriedades de um fluido são determinadas por relações que existem entre o volume, a pressão, a temperatura, a energia e a entropia de um certa massa do fluido em um estado de equilíbrio termodinâmico (...) Mas todas as relações existentes entre essas cinco quantidades para qualquer substância podem ser deduzidas de uma única relação existente para essa substância entre o volume, a energia e a entropia (Gibbs 1931, p.33).

Essa relação consiste na expressão diferencial da primeira lei  $dU = TdS - pdV$ , com os coeficientes  $T = (dU/dS)_V$  e  $p = -(dU/dV)_S$ . Dispondo  $V, S, U$  respectivamente como os eixos  $X, Y, Z$ , a temperatura dada pela derivada da energia em relação à entropia, enquanto o volume permanece constante, corresponde à inclinação ou tangente da superfície  $U(S, V)$  na direção  $S$  em cada ponto, ou estado do fluido, enquanto a pressão corresponde à tangente da superfície na direção  $V$ , também para cada ponto. Isso vem a dizer que o plano tangente a cada ponto da superfície é definido por um valor da temperatura e da pressão. Nesse sentido, conhecendo a superfície  $U(S, V)$ , por derivação, são obtidas as outras propriedades da substância, a saber, a temperatura e a pressão, como equações de estado, ou seja, segundo uma forma em que uma variável intensiva é escrita em termos do conjunto das variáveis extensivas. Diferentemente havia procedido James Thomson, ao representar as substâncias por superfícies  $T(p, V)$ , das quais, todavia, não podem ser derivadas diretamente as outras duas propriedades termodinâmicas, isto é, a entropia e a energia. A conclusão é categórica: “É evidente, portanto, que a relação entre o volume, a pressão e a temperatura proporciona um conhecimento menos completo das propriedades do corpo que a relação entre o volume, a entropia e a energia” (Gibbs 1931, p.34).

Portanto, não é indiferente para a compreensão do tema como o mesmo vem representado. Em uma delas, à representação devem ser acrescentadas mais informações, na forma de equações, a fim de que as cinco propriedades do sistema sejam conhecidas. Na outra, a representação traz consigo toda a informação referente às propriedades, sendo que duas destas são derivadas diretamente da expressão da superfície ou de sua diferencial. É o vínculo lógico entre as propriedades extensivas ( $V, S, U$ ) e intensivas ( $T, p$ ), o qual propicia a organização e a decorrente compactação (completude) da informação.

Esse modo de representar é aplicável também aos casos em que diferentes porções de um corpo se encontram em diferentes estados, pressupondo sempre que o todo esteja em equilíbrio termodinâmico. Nesse ponto, porém, é preciso introduzir uma distinção: a superfície termodinâmica deve ser dividida em duas partes, das quais uma representa os estados homogêneos, chamada superfície primitiva, e a outra os

estados heterogêneos, denominada superfície derivada. A precedente designação segue do fato que dada a primeira superfície, a segunda, a derivada, é imediatamente moldada, sendo que o princípio para a construção da superfície derivada é que os valores das grandezas extensivas das partes se somam para compor os valores destas para o todo, enquanto que os valores das grandezas intensivas são simplesmente compartilhados, ou seja, o todo possui os mesmos valores de temperatura e pressão que as partes, no estado de equilíbrio.

O estado, por exemplo, em que o corpo se encontra em parte sólido, em parte líquido e em parte vapor, é representado por um plano derivado. Na primitiva, como já frisado, estão representados os estados homogêneos separados pelas curvas que indicam a fronteira entre duas regiões homogêneas. Assim,

(...) a posição do ponto determinado pelo volume, entropia e energia de tal composto será aquele do centro de gravidade das massas proporcionais às massas de sólido, líquido e vapor localizados nos três pontos da superfície primitiva e que representa, respectivamente, os estados de completa solidez, completa liquidez e completa vaporização, cada qual à temperatura e pressão do composto. (Gibbs 1931, p.36)

Como o par temperatura e pressão define o plano tangente a um ponto da superfície primitiva, os três pontos mencionados e os estados compostos determinados pelo centro de gravidade pertencem a um mesmo plano tangente. Tais pontos, atinentes a estados homogêneos, constituem os vértices de um triângulo, que corresponde à superfície derivada para a substância composta de três estados físicos. Os pontos sobre o triângulo derivado possuem todos idêntica temperatura e pressão e as propriedades extensivas são determinadas ali pela média ponderada dos valores dos vértices, de cada uma delas, em relação às massas parciais em cada estado físico:  $V_{total} = (m_{sol}V_{sol} + m_{liq}V_{liq} + m_{vap}V_{vap}) / (m_{sol} + m_{liq} + m_{vap})$ , sendo que  $V_{sol}$ ,  $V_{liq}$  e  $V_{vap}$  são os valores do volume nos vértices referentes aos estados de completa solidez, completa liquidez e completa vaporização. O mesmo vale para a entropia e a energia.

O triângulo acima descrito é a superfície derivada para o composto de três estados físicos. Para dois estados físicos, “(...) o ponto que representa o estado composto estará no centro de gravidade das massas proporcionais às massas das partes do corpo em dois diferentes estados e localizados nos pontos da superfície primitiva que representam esses dois estados. Aquele estará portanto sobre a linha reta que une esses dois estados” (Gibbs 1931, p.36). Tal linha, por outro lado, encontra-se sobre um plano tangente definido por um específico valor da temperatura e da pressão, o qual pode ser movimentado infinitesimalmente, originando outro plano tangente, cuja linha reta, a qual une outros dois pontos sobre a superfície primitiva, representa outra superfície derivada, mas agora para valores infinitesimalmente diferentes da temperatura e da pressão.

Na figura 7, onde o eixo  $AB$  é paralelo ao eixo da energia, o segmento  $CV$  é paralelo ao eixo do volume e o segmento  $BL$  é paralelo ao eixo da entropia, a linha  $LV$  representa a superfície derivada para os estados compostos líquido e vapor, para valores da temperatura e pressão dados, respectivamente, por  $AB/BL$  e  $AC/CV$ , e definem o plano tangente  $LAV$ . O plano pode ser movimentado levemente em torno do eixo  $LV$ , de modo a formar o plano tangente  $LA'V$ , definido por outros valores de temperatura e de pressão, dados respectivamente por  $A'B/BL$  e  $A'C/CV$ . A diferença de temperatura e de pressão entre os dois planos é  $dT = A'B/BL - AB/BL = A'A/BL$  e  $dp = A'C/CV - AC/CV = A'A/CV$ . Assim, a razão entre a variação da pressão em relação à temperatura é  $dp/dT = BL/CV = (S_V - S_L)/(V_V - V_L)$ , que, escrita em termos do calor latente, coincide com a equação de Clapeyron–Clausius, anteriormente demonstrada tanto via o método de ciclos quanto via o método de potenciais (Gibbs 1931, p.38). A demonstração apenas ilustrada constitui, portanto, uma via intermediária entre o método diagramático de ciclos e o método analítico de potenciais: trata-se de uma dedução geométrica a partir das superfícies derivadas (planos tangentes) cuja formulação (representação) analítica corresponde ao potencial de Gibbs.

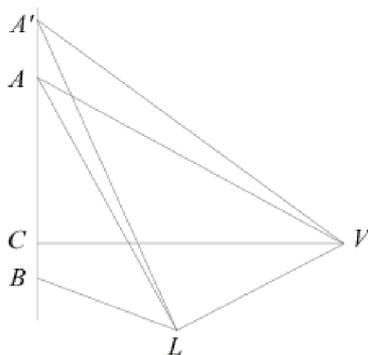


Figura 7

Aqui se vê, melhor que em qualquer outro, a geometria como recurso heurístico para a elaboração da termodinâmica de potenciais a partir daquela de ciclos. Uma vez representada geometricamente a base empírica, através da superfície primitiva, as superfícies derivadas são obtidas diretamente como planos tangentes. Contudo, a relação entre ambas é estreita também do ponto de vista algébrico. Gibbs não faz uso de semelhante terminologia, todavia, o conjunto dos planos tangentes a uma superfície constitui a envoltória, que, algebricamente, é obtida pela transformação de Legendre, a qual substitui as variáveis extensivas  $S$  e  $V$  pelas intensivas  $T$  e  $p$ , respectivamente. A opção pelo recurso geométrico e não o algébrico dado pela transformação de Legendre, explica-se pelo status quo da pesquisa sobre os fenômenos da

transição de fase da época. Detalhes dessa questão vamos explorar em outro trabalho, em fase de conclusão.

O envelopamento da superfície pelos planos tangentes, que implica a mudança do par de variáveis independentes extensivas ( $S, V$ ) pelo par de variáveis intensivas ( $T, p$ ) engloba em si, como momentos, as mudanças parciais de apenas uma das variáveis extensivas pela respectiva variável intensiva. Geometricamente, isso equivale a envolver a superfície por um conjunto de retas tangentes, as quais correspondem, dependendo do caso, aos valores da pressão ou da temperatura em cada ponto. A superfície, no entanto, não pode ser abandonada pois o envelopamento da mesma é apenas parcial, sendo necessária a superfície para recuperar a informação da variável extensiva não substituída. Indo para a álgebra, essas substituições parciais de variáveis dão origem aos outros dois potenciais da termodinâmica, a saber, à entalpia, em que o volume dá lugar à pressão, e à energia livre de Helmholtz, em que a entropia cede lugar à temperatura. A geometria como recurso heurístico traz consigo a possibilidade de representação por diversos potenciais termodinâmicos, ou seja, encerra em si as transformações de Legendre.

Entende-se melhor, então, que a insuficiente racionalização manifestada durante a formulação do problema e demonstração da equação de Clapeyron–Clausius, por meio da abordagem de ciclos, é consequência da ausência de uma terceira grandeza termodinâmica e da limitação do problema a um espaço bidimensional inadequado: a introdução e o papel de alguns processos termodinâmicos no ciclos permanecem obscuros e sua escolha arbitrária, resultando em uma subdeterminação da lei empírica pelo ciclo. Com isso, a compreensão da equação, com base no ciclo, torna-se confusa. Contudo, restringindo-nos ao ambiente da termodinâmica de ciclos, não há nada além dos próprios ciclos que nos possa ajudar a compreender a fenomenologia interna e o funcionamento da equação de Clapeyron–Clausius, porque as duas leis são gerais e se particularizam justamente através do ciclo.

Em três dimensões, as isotérmicas isobáricas características das transições entre duas fases não necessitam ser conectadas por nenhum processo, como acontece na representação diagramática  $p \times V$  de ciclos, mas correspondem a processos representados em planos tangentes vizinhos. Em poucas palavras, no plano  $p \times V$ , o fenômeno da mudança de estado não é convenientemente apresentado, pois não é possível representar satisfatoriamente aí a relação entre as grandezas intensivas, as quais se mantêm constantes, e as grandezas extensivas. E isso não se deve somente ao número de dimensões empregadas. A natureza das dimensões possui também um papel primordial: representar a substância em um espaço de configuração construído com base nas três grandezas extensivas permite formar a superfície derivada de modo simples e, com esta, a visualização dos processos de mudança de fase e o comportamento das grandezas intensivas vêm naturalmente agregado à representação.

Em particular, a projeção dos segmentos de reta das superfícies derivadas para

misturas de dois estados sobre o plano  $S \times V$ , o diagrama ao qual Gibbs dedicou maior atenção em seu primeiro trabalho, ilustra porque o fator de escala neste não é constante. Na figura 8 — inspirada em uma das superfícies termodinâmicas feitas por Maxwell em base a teoria de Gibbs para o  $\text{CO}_2$  e onde os pontos  $A, B$  e  $C$  indicam, respectivamente, estados em que a substância encontra-se completamente como sólido, líquido e vapor —, percebe-se que, em geral, as isotérmicas isobáricas não são paralelas. Com isso, a diferença de pressão entre duas delas,  $dp$ , varia em relação a escala da entropia,  $dS$ , de tal modo que  $dp/dS$  não apenas pode ser diferente da unidade, mas é, em geral, dependente de  $S$  e de  $V$ . Daí que, para que o trabalho mecânico de um ciclo nesse plano seja dado pelo produto  $dVdS$ , ou seja, pela área, é preciso corrigir a escala pelo fator  $(dp/dS)$ , como indicado. Assim, multiplicar a área  $dVdS$  por  $dp/dV$  equivale a realizar uma mudança de coordenadas  $S \rightarrow p$ , onde a área  $dpdV$  é numericamente igual ao trabalho mecânico disponibilizado pelo ciclo.

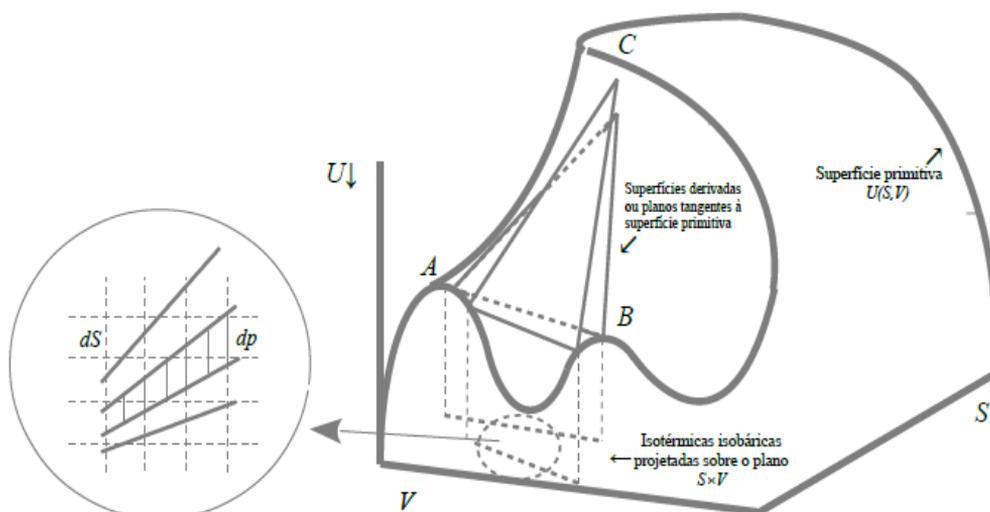


Figura 8

Como o próprio Gibbs havia chamado a atenção, o diagrama  $S \times V$  é mais apropriado para representar fenômenos de mudança de fase, contudo, a disposição das isotérmicas isobáricas sobre este não era clara, ignorância que vem superada por meio da representação pelas superfícies primitiva e derivadas. Nesse sentido, o percurso intelectual trilhado por Gibbs até a termodinâmica de potenciais começa com a valorização do método de ciclos e seu substrato geométrico, que é a representação diagramática. Com base nessa análise, no entanto, Gibbs amplia as possibilidades de representações, destacando as potencialidades dos diagramas  $p \times V$ ,  $S \times T$  e  $S \times V$ . Este último, por razões assinaladas, é o mais conveniente para representação de fenôme-

nos de mudança de fase, além de poder ser visto como a projeção sobre o plano de processos representados sobre superfícies. Nisso, os ciclos são deixados de lado como método, permanecendo destes somente o substrato geométrico representativo.

Em seguida, Gibbs desenvolve a ideia, latente nos métodos gráficos, da representação das propriedades termodinâmicas de substâncias por superfícies. É nesse ponto que Gibbs cita os resultados obtidos por Thomas Andrews, destacando como a continuidade das transições de fase e os pontos críticos podem ser assinalados sobre a superfície primitiva com o recurso às superfícies derivadas e suas propriedades geométricas (Gibbs 1931, p.44). O método diagramático (diagramas bidimensionais + trabalho = área circunscrita) é interpretado como uma instância particular de um método mais amplo, o geométrico (superfícies + operacionalidade dos planos tangentes), cuja representação algébrica, e consequente generalização a hipersuperfícies, é feita segundo as regras cartesianas. Em linguagem mais matemática, o que fez Gibbs na termodinâmica foi encontrar um espaço de configuração adequado para representar a base empírica do sistema, cujo espaço de fase conjugado (planos tangentes) fornece as equações de estado do sistema. Nesse sentido, é a relação espaço de configuração e espaço de fase, dada pelas transformações de Legendre, que torna a termodinâmica de Gibbs mais coesa logicamente. Com isso, percebe-se que o papel heurístico da geometria, se a presente interpretação for correta, é idêntico ao da transformada de Legendre na representação analítica.

Uma vez identificado que na termodinâmica de ciclos há o problema de subdeterminação dos ciclos pelos dados, a busca de Gibbs pode ser compreendida como a busca pelo princípio de unidade lógica que valoriza a coesão lógica. Nesse sentido, a passagem do formalismo de ciclos para o formalismo de potenciais se dá de acordo com uma axiomatização segundo o método de Lagrange (Chiappin 1989, pp.348–52). Anos depois, Duhem criticará Poincaré pela defesa que este faz do princípio da subdeterminação da teoria pelos dados, princípio eminentemente pragmático e convencionalista, optando pelo princípio da unidade lógica que traz racionalidade às teorias físicas (Duhem 1974, p.319). Na mesma linha, Duhem defende ainda a mecânica estatística de Gibbs contra a de Boltzmann (Duhem 1980, pp.77–8). Privilegiar o princípio da unidade lógica leva à concepção (sistêmica) duhemiana de holismo, para a qual não se pode separar proposições em ciência e testá-las separadamente, de modo empírico, conforme se expressa na tese Duhem/Quine.

A representação por superfícies é o meio que faz com que se dê a transição do formalismo de ciclos para o formalismo de potenciais, o qual, porém, é oferecido por Gibbs em seu trabalho mais celebre, *On the equilibrium of heterogeneous substances*, cuja primeira parte é de 1875. Neste, as superfícies são apresentadas analiticamente pelas funções energia  $U$  ou entropia  $S$  — o elemento geométrico já não comparece —, as quais não são quaisquer, mas estão sujeitas a condições que Gibbs chama de critérios de equilíbrio e estabilidade, os quais são princípios variacionais. O crité-

rio referente à energia pressupõe que a função  $U$  seja diferenciável e crescente em relação à entropia. Entretanto, tais pressupostos garantem também que a função  $U$  está sujeita a transformações de variáveis, denominadas transformações de Legendre, que possibilitam que a informação relativa à energia do sistema seja escrita de outros modos. Trata-se dos outros potenciais termodinâmicos, energia livre de Helmholtz, entalpia e energia livre de Gibbs. A integrabilidade das diferenciais desses potenciais dá origem às chamadas relações de Maxwell, como já tivemos ocasião de observar (Gibbs 1931, pp.55–65; pp.85–92).

A formalização levada a termo por Gibbs se calca sobre a representação extensiva de sistemas, ou seja, sobre a possibilidade de representá-los em suas diferentes fases. Essa propriedade é útil para representar quaisquer fenômenos de transição, não apenas aqueles de mudança de estado físico. Consciente desse poder, Gibbs adapta e generaliza a fenomenologia das transições de fase para as reações químicas. A substância é composta por componentes homogêneos. A reação entre elas faz com que porções de umas desapareçam e surjam de outras. Logo, a energia é função não mais apenas de duas variáveis, como na mudança de estado de substâncias homogêneas. Se forem duas as substâncias reagentes, a energia do sistema é uma função do tipo  $U = U(S, V, m_1, m_2)$  — onde  $m_1$  e  $m_2$  são as massas dos reagentes —, que é uma hipersuperfície em um espaço de cinco dimensões. A visualização é obviamente impossível, o que explica, em parte, a dificuldade de se perceber o elemento geométrico, as superfícies, como o modelo heurístico da termoquímica de potenciais.

## Referências

- Adkins, C. J. 1983. *Equilibrium thermodynamics*. Cambridge: Cambridge University Press.
- Bazarov, I. P. 1964. *Thermodynamics*. Oxford: Pergamon Press.
- Callen, H. B. 1985. *Thermodynamics and an introduction to thermostatistics*. New York: John Wiley & Sons.
- Chiappin, J. R. N. 1989. *Duhem's theory of Science: an interplay between philosophy and history of science*. Ph. D Thesis. University of Pittsburgh.
- . 2013. A concepção metafísica de Descartes da ciência e da representação mecanicista da natureza. *Discurso* 43: 253–287.
- Clapeyron, B. P. E. 1837. Memoir on the motive power of heat. *Journal de l'Ecole Polytechnique* XIV: 153.
- Clausius, R. 1868. *The mechanical theory of heat, with its applications to the steam-engine and to the physical properties of bodies*. London: John Van Voorst.
- Duhem, P. 1974. *The aim and structure of physical theory*. New York: Atheneum.
- . 1980. *Evolution of Mechanics*. The Netherlands: Sijthoff & Noordhoff.
- Gibbs, J. W. 1931. *The collected works of J. Willard Gibbs (v. I.)*. New York: Longmans, Grenn and Co.
- Lucena, J. 2015 *Abordagens comparativas de ciclos e de potenciais da termodinâmica: escolha*

- racional ou pragmática?* Tese de Doutorado em Filosofia. Faculdade de Filosofia, Letras e Ciências Humanas, Universidade de São Paulo. Disponível em: <http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/8/8133/tde-06102015-164538/>
- Klein, M. J. 1989. The physics of J. Willard Gibbs in his time. In: D. G. Caldi; G. D. Mostow (eds.) *Proceedings of the Gibbs symposium*. Yale University: American Mathematical Society.
- Laranjeiras, C.C.; Lucena, J.; Chiappin, J. R. N. 2017. The heuristics of representation in science: the mechanisms and mathematical principles in physics of Descartes and Fermat. *Revista Brasileira de Ensino de Física* **39**(4): 4–10.
- Maxwell, J. C. 1902. *Theory of heat*. London: Longmans, Green & Co.
- Oliveira, M. J. 2012. *Termodinâmica*. São Paulo: Livraria da Física.
- Salinas, R. S. 1999. *Introdução à física estatística*. São Paulo: EDUSP
- Tisza, L. 1966. *Generalized thermodynamics*. Massachusetts: The MIT Press.
- Zemansky, M. W. 1957. *Heat and thermodynamics: an intermediate textbook*. New York: McGraw-Hill Book Company.

JOJOMAR LUCENA  
FFLCH-USP  
[jojomarls@gmail.com](mailto:jojomarls@gmail.com)  
JOSÉ R. N. CHIAPPIN  
Departamento de Economia  
FEA-USP  
[chiappin@usp.br](mailto:chiappin@usp.br)

RECEIVED: 10/05/2017

ACCEPTED: 19/09/2017