

História da Termodinâmica Química (VII): as funções de Massieu.

Aécio Pereira Chagas (PQ)

Instituto de Química e CLE, Unicamp (aécio@iqm.unicamp.br).

Palavras Chave: História, Termodinâmica Química, funções termodinâmicas, Massieu

Introdução

Em 1869, F. Massieu introduz, na Termodinâmica, o conceito de *função característica* (hoje *função de estado*), ou seja, uma função de algumas variáveis independentes do sistema como pressão, volume, temperatura, quantidade de substância etc., por meio da qual se pode obter os valores de outras variáveis. Nesse conceito baseia-se a obra de W. Gibbs sobre Termodinâmica Química

Resultados e Discussão

AS COMUNICAÇÕES ¹: Massieu apresenta duas comunicações à Academia de Ciências de Paris (as duas serão tratadas simultaneamente), em que define duas funções (utilizando notação de hoje): $Y = f(T, V) = U - S / T$ e $Y\epsilon = f(T, p) = S - H / T$, sendo $T =$ temperatura, $V =$ volume, $U =$ energia interna, $S =$ entropia, $p =$ pressão e $H =$ entalpia. Apresenta as diferenciais totais de ambas, as correspondentes funções características para um gás e para um vapor saturado. Para 1 kg de gás: $Y = c_v \ln T + T_0 c_v / T + (c_p - c_v) \ln V$, sendo c_v e $c_p =$ calores específicos a V e p constantes respectivamente e $T_0 =$ temperatura de referência = 273 K. Massieu mostra como se pode obter U , p , V , S e H a partir das funções características, utilizando transformações algébricas simples. Por exemplo: $U = T^2 (dY / dT)$. Menciona também que se pode calcular os coeficientes de dilatação (a p e V constantes) e que seus resultados concordam com os dados experimentais de Regnault e Dupré (não apresenta números). Neste trabalho está também implícito o conceito de *variáveis naturais*.

DADOS BIOGRÁFICOS ²: François Jaques Dominique Massieu nasceu em 1832, em Vatteville, Departamento do *Seine-Inferieur*, França, e faleceu em 1896 em Paris. Graduou-se engenheiro de minas em 1856 (Escola Politécnica e Escola de Minas) e desde então fez parte do *Corps des Mines* e, nesta condição, foi professor de Geologia na Escola de Minas de *Saint-Etienne* (1857-1859) e depois na Faculdade de Ciências de *Rennes* (1859 em diante). Como engenheiro trabalhou em diversas áreas: mecânica, mineralogia, geofísica, termodinâmica, ferrovias etc.

31ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química

Conclusões

É interessante notar que nas duas comunicações de Massieu não há nenhuma referência bibliográfica. Além dos nomes citados de Regnault e Dupré (entretanto sem mencionar qualquer publicação), cita no início do texto os nomes de Joule, Carnot e Clausius, quando apresenta as leis fundamentais da Termodinâmica, que, na época, já eram de “domínio público”. Massieu estava envolvido nas questões termodinâmicas da época (Dupré era seu colega em Rennes) e estas contribuições parecem ter sido suas únicas nesta área. Foram elogiadas, na época, na França e no exterior ².

A idéia das funções características ficou “adormecida” por seis anos e somente em 1875 são retomadas por Willard Gibbs ³ (1839-1903) em seu monumental trabalho sobre Termodinâmica Química, porém ele define uma outra função, a hoje *função de Gibbs*: $G = -Y\epsilon / T = H - ST$.

As funções Y e $Y\epsilon$ são também conhecidas como funções de Massieu-Planck, devido ao uso e divulgação das mesmas, feita por esse último ⁴.

¹ Massieu, F., *Compt. Rend. Acad. Sci.*, **1869**, 69, 858 et 1057.

² Nivoit, E., *Annales des Mines*, **1897**, 11 (9eme. Serie). Disponível no site: www.annales.org/archives/x/massieu.html.

³ Gibbs, W. *Trans. Connecticut Acad.*, **1875**, 108 apud *The Scientific Papers of J. Willard Gibbs*, London: Longmans, Green, and Co., 1906.

⁴ Planck, M., *Treatise on Thermodynamics* (translated from 7th. german ed., **1922**), New York: Dover Publications, 1945.