

NOTA SOBRE O USO DA FUNÇÃO DE PLANCK NO ENSINO DE TERMODINÂMICA ELEMENTAR

Ricardo Ferreira

Departamento de Química Fundamental - CCEN - Universidade Federal de Pernambuco - 50670-901 - Recife - PE

Recebido em 13/3/95; aceito em 23/5/96

A NOTE ON THE USE OF PLANCK'S FUNCTION IN THE TEACHING OF ELEMENTARY THERMODYNAMICS. Planck's Function is defined and its heuristic value for a better understanding of the Second Law of Thermodynamics is sketched.

Keywords: Planck's Function; reversible changes; free energy and entropy.

O ensino de Termodinâmica é reconhecidamente um problema difícil, em parte porque, como assinalou Feynman, há certa confusão na escolha das variáveis, em parte porque é uma área da Ciência que não comporta modelos concretos. Um ponto que causa perplexidade aos iniciantes é que podem ser feitas previsões sobre a espontaneidade (ou não) de um dado processo pela análise da variação de funções que envolvem tanto o Universo como um todo quanto pelo estudo de modificações do sistema em consideração.

A Segunda Lei da Termodinâmica, na formulação de Clausius (1850) afirma que as transformações espontâneas são aquelas para as quais a variação na função entropia obedece a desigualdade

$$\Delta S_u = \Delta S_s + \Delta S_a > 0 \quad [1]$$

onde os índices u , s e a representam respectivamente o Universo, o sistema no qual estamos interessados, e o ambiente. Ainda de acordo com Clausius, em **sistemas isolados**, que constituem um caso limite dificilmente alcançado, mas que se supõe existir com boa aproximação em muitas circunstâncias experimentais, processos espontâneos caracterizam-se pela desigualdade $\Delta S_s > 0$. Estaremos em presença de equilíbrio termodinâmico se $\Delta S_u = 0$ (para sistemas isolados, $\Delta S_s = 0$). Finalmente, não se observa transformação alguma se $\Delta S_u < 0$.

A segunda lei da Termodinâmica pode ter outra representação na qual a energia-livre de um sistema, na definição de Gibbs ($G_s = H_s - T_s S_s$), ou de Helmholtz ($A_s = E_s - T_s S_s$), é a função chave para a previsão das transformações que podem ou não ocorrer nos sistemas isolados. Nestes sistemas, processos que ocorrem espontaneamente caracterizam-se pela desigualdade

$$\Delta G_s = G_s(f) - G_s(i) < 0 \quad [2]$$

onde f e i referem-se respectivamente aos estados final e inicial do sistema. Se tivermos $\Delta G_s = 0$, o sistema estará em equilíbrio termodinâmico. Um sistema isolado não pode sofrer espontaneamente transformações que impliquem em $\Delta G_s > 0$. Se o sistema não é isolado, mas está em comunicação com o ambiente, é possível que sofra transformações nas quais $\Delta G_s > 0$, desde que já esteja acoplado a uma variação na energia livre do ambiente $\Delta G_a < 0$, tal que $|\Delta G_a| > |\Delta G_s|$.

Vemos assim que na formulação de Clausius a informação pertinente para que se façam previsões sobre processos espontâneos refere-se a entropia do Universo, enquanto que na formulação de Helmholtz e Gibbs (1875) as mesmas previsões são feitas a partir de dados referentes aos próprios sistemas. A conexão entre essas duas abordagens pode ser feita através de uma proposta formulada por Planck (1887), com base em transformações gerais descritas originalmente por Massieu (1869). Nesse trabalho, contudo, nos concentraremos numa apresentação simplificada.

Partindo da equação

$$\Delta G_s = \Delta H_s - T_s \Delta S_s \quad [3]$$

que se aplica às transformações isotérmicas, multiplicando-se ambos os membros por $(-1/T_s)$ obteremos

$$\frac{-\Delta G_s}{T_s} = -\frac{\Delta H_s}{T_s} + \Delta S_s \quad [4]$$

Considerando-se reversíveis as trocas de calor entre o sistema e o ambiente (isto é, $T_s \approx T_a$), e como, pela primeira lei, $\Delta H_s = \Delta H_a$, podemos escrever:

$$\frac{-\Delta G_s}{T_s} = -\frac{\Delta H_s}{T_s} + \Delta S_s = \Delta S_a + \Delta S_s = \Delta S_u \quad [5]$$

$(-G_s/T_s)$ pode ser considerada uma função termodinâmica que permite substituir o Princípio de Clausius:

"No Universo somente são possíveis transformações nas quais $\Delta S_u > 0$ "

pela afirmativa:

"Somente são possíveis transformações nas quais $-\Delta G_s / T_s < 0$ "

A temperatura absoluta T_s , que aparece no denominador da função de Planck, funciona, para transformações isotérmicas reversíveis, como um nexo entre o sistema e ambiente. A grande dificuldade intrínseca à passagem da eq. [4] para a eq. [5] reside no conceito de reversibilidade. Trocas de calor rigorosamente reversíveis, por exemplo, entre um sistema e o ambiente, correspondem à igualdade $T_s = T_a$, e levariam um infinito tempo para ocorrer. De acordo com a segunda lei, o calor só pode passar espontaneamente de uma fonte quente para uma fria, nunca no sentido inverso.

Como um exemplo da utilidade heurística da Função de Planck, vamos perguntar o que acontecerá se colocarmos gelo na temperatura de fusão, T_m , em contato com um ambiente no qual $T_a > T_m$ (e pressão constante). Aplicando-se a Função de Planck para os estados final e inicial do sistema:

$$\frac{-\Delta G_s}{T_s} = \left(\frac{-G_s}{T_a} \right)_f - \left(\frac{G_s}{T_m} \right)_i > 0 \quad [6]$$

Constatamos que o gelo sofrerá fusão. O mesmo resultado teria sido obtido calculando *a la Clausius*, a variação total de entropia do processo:

$$\Delta S_u = \Delta S_s + \Delta S_a = \frac{\Delta H_m}{T_m} - \frac{\Delta H_m}{T_a} > 0 \quad [7]$$

Podemos ver que o ganho de entropia do sistema, provocado pela fusão do gelo, é maior que a perda de entropia do ambiente, essencialmente porque este estava em temperatura maior.

REFERÊNCIAS

Detalhes sobre as funções de Massieu, o uso das transformações

de Legendre em Termodinâmica, etc. podem ser encontradas, entre outras referências, em:

1. Montroll, E. W.; Lebowitz, J. L.; Eds.; *The Kind of Motion We Call Heat*, 2 volumes, North-Holland: Amsterdam, 1976.
2. Kestin, J.; Dorfman, J. R.; *A Course in Statistical Thermodynamics*; Academic Press: New York, 1971.
3. De maneira elementar como aqui apresentada o leitor poderá encontrar a Função de Planck em *Chemical Energy*, de Strong, L. E.; Stratton, W. J., Chapman & Hall: New York, 1966.