



# Matemática e Termodinâmica

Adalberto B. M. S. Bassi \*

bassi@iqm.unicamp.br

Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química

## Informações do Artigo

*Histórico do Artigo*

Criado em Setembro de 2005

### *Palavras-Chaves*

Termodinâmica  
Fundamentos da termodinâmica  
Matemática aplicada  
Diferencial  
Infinitésimo

## Resumo

Matemática e Termodinâmica parecem imiscíveis. Os termodinamicistas adotam uma matemática própria que, para reencontrar a ciência a que os atuais matemáticos se dedicam, precisa retornar em mais de um século no tempo. Os matemáticos dificilmente se interessam por termodinâmica e, quando o fazem, produzem trabalhos de difícil compreensão para os termodinamicistas. Embora ambos pareçam muito bem acomodados nesta situação, a evolução científica, inevitavelmente, perturbará esta tranqüila convivência.

Chemkeys. Licenciado sob Creative Commons (BY-NC-SA)

## Introdução

Georg Cantor foi o principal criador da Teoria dos Conjuntos, entre 1870 e 1900 (para uma visão simplificada desta teoria veja, por exemplo, a referência [1], mas o que ficou conhecido como sendo a sua obra mais significativa encontra-se em dois artigos publicados respectivamente em 1895 [2] e 1897 [3], referentes à Teoria dos Números Transfinitos. As idéias de Cantor tiveram reflexos em todos os ramos da matemática, revolucionando-a, porque não se tratava apenas de conceitos novos, mas sim de uma nova forma de pensar a matemática. Tiveram forte influência, também, sobre a filosofia. Cantor e seus seguidores foram contestados por matemáticos de renome, destacando-se entre eles Leopold Kronecker e Jules Henry Poincaré. Mas seus maiores opositores, talvez, fossem os filósofos e teólogos que refutavam as implicações, decorrentes desta nova matemática, nas áreas do pensamento a que eles se dedicavam.

Richard Dedekind, seu contemporâneo e também

um excelente matemático, desenvolveu uma linha de raciocínio semelhante à sua e ambos se ligam intelectualmente a Karl Weierstrass. No prefácio da parte I da referência [4], Dedekind informa que sua atenção, para o assunto lá tratado, foi atraída no outono de 1858, quando ensinava cálculo diferencial na escola politécnica de Zurique. Afirma que o cálculo diferencial lida com grandezas contínuas, mas que não se encontrava em lugar algum uma explicação do que realmente é continuidade. Neste mesmo prefácio, sobre as explicações geométricas que ainda hoje são tão fartamente utilizadas nos livros didáticos de cálculo fundamental, afirma que:

*“Even now such resort to geometric intuition in a first presentation of the differential calculus, I regard as exceedingly useful, from the didactic standpoint, and indeed indispensable, if one does not wish to lose too much time. But that this form of introduction into the differential calculus can make no claim of being scientific, no one will deny”.*

\* Autor para contato

Na parte II da referência [4], Dedekind trata de números naturais e transfinitos, embora provenha de Cantor a principal contribuição à teoria referente a estes últimos.

Antes de Cantor, o conceito de infinito não era claramente entendido pelos próprios matemáticos. Por exemplo, de acordo com Gauss o termo infinito deveria ser utilizado apenas como uma expressão de linguagem comum, não como uma grandeza matemática. Mesmo o também contestado (entre outros pelos energeticistas Georg Helm, Wilhelm Ostwald, Pierre Duhem e Ernst Mach) e revolucionário Ludwig Boltzmann, que publicou na mesma época e muitas vezes nas mesmas revistas que Cantor, evidentemente não foi influenciado por este último, nem por Dedekind. De fato, ao se ler a belíssima obra de Boltzmann [5,6] percebe-se que, de acordo ela:

1. Os conceitos de diferencial e de infinitésimo se superpõem, mas cabem grandezas finitas dentro de um diferencial;
2. Não há nenhuma necessidade de se pensar em quais seriam as equações definidoras<sup>1</sup> dos diferenciais, muito menos de se explicitar tais equações.

Entretanto, Boltzmann é extremamente cuidadoso e minucioso em explicar seu raciocínio, tanto sob o aspecto físico quanto matemático, mostrando que este último coincidia com o dos melhores matemáticos da sua época.

Por outro lado, ao se examinar o famoso livro de E. L. Ince sobre equações diferenciais ordinárias [8], publicado em 1926, percebe-se um grande cuidado em demonstrar que os diferenciais envolvidos são, de fato, diferenciais. Logo, já em 1926, este ramo da matemática mostrava reflexos da revolução conceitual que Cantor precipitou. Porém, ainda hoje, livros didáticos de química, física, engenharia e até mesmo de cálculo matemático, tratam diferenciais como o fizeram Boltzmann e quase todos os matemáticos de então. Mas, mesmo quando não são explicitadas, porque as equações definidoras dos diferenciais na verdade existem, tais livros não costumam incorrer em erro.

## A dicotomia e a sua origem

Entretanto, não é este o caso da termodinâmica tradicional onde, além de não explicitadas, as equações definidoras são, muitas vezes, dúbias ou simplesmente inexistentes. Deve-se lembrar que:

1. A termodinâmica clássica já estava completamente pronta mais de trinta anos antes da publicação dos principais trabalhos de Cantor, que aliás demoraram décadas para serem totalmente aceitos pela comunidade científica;
2. Até a chegada da termodinâmica dos meios contínuos, a termodinâmica clássica jamais foi revista à luz da moderna matemática;
3. Tal revisão não se fez necessária nos outros ramos tradicionais da física clássica, por causa de uma “mágica” (a “mágica” é a existência das equações definidoras dos diferenciais, sem que seja informada a necessidade de tal existência).

A inexistência desta “mágica” frustrou, durante mais de um século, os pesquisadores que quiseram entender matematicamente a termodinâmica, enquanto que tal entendimento ocorreu normalmente nos outros ramos tradicionais da física clássica.

Não é, portanto, de se estranhar que em alguns compêndios tradicionais de termodinâmica o estudante seja explicitamente conduzido a desdenhar a matemática. Por exemplo, na referência [9], p. 23, lê-se:

*“...the expressions of mathematics are lacking in humor, which is to say that they are no suitable medium for those finer shades of thought which are often necessary in the exposition of ideas which are on the way toward standardization...”*

Note-se que este trecho foi publicado em 1961 e é referente a uma ciência (a termodinâmica) nascida no início do século XIX. Por outro lado, a teoria geral da relatividade de Einstein, publicada em 1915, utilizou uma teoria matemática absolutamente exata, desenvolvida anteriormente por Hilbert (por coincidência, o renomado Hilbert considerou Cantor como um dos maiores matemáticos da História).

<sup>1</sup> Pode-se definir os diferenciais  $dy$  e  $dx$  através da equação  $dy = Dy(x) dx$ , se e somente se a função  $y_x$  for diferenciável para o valor  $x$  considerado, portanto se e somente se  $dy/dx = Dy(x)$  for única e bem definida para o  $x$  suposto. Satisfeita a equação definidora, no mais  $dy$  e  $dx$  devem ser reais arbitrários. Isto significa que, fixado um valor  $x$  para o qual a função  $y_x$  seja diferenciável,  $dy = Dy(x) dx$  é a equação de uma reta infinita que, passando pela origem do sistema de coordenadas, apresenta  $dx$  como variável independente,  $dy$  como variável dependente e  $Dy(x)$  como coeficiente angular, este último bem determinado pelo valor fixado para  $x$ . Trata-se pois de uma paralela, com coeficiente linear nulo, à reta infinita que tangencia a curva  $y_x$  no ponto  $\langle x, y \rangle$ . Para uma discussão mais aprofundada deste conceito de diferencial, veja a seção 6-3, p. 105 da referência [7].

Esta comparação indica o completo absurdo contido no trecho antes transcrito, de um livro muito conhecido e considerado, adotado durante décadas nas melhores universidades do mundo. O autor do presente texto desconhece a existência de afirmação semelhante, em qualquer outra ciência exata. Mas deve-se elogiar a franqueza destes autores, que se manifestam abertamente, ao contrário da maioria, que pensa de modo idêntico mas não ousa se pronunciar. Deve-se, também, elogiar a elegância com que afastam o estudante de tentar entender, de modo realmente matemático e exato, a termodinâmica. Outros livros fazem o mesmo, mas de modo bem menos sutil.

De fato, em tais compêndios o estudante afasta-se porque recebe ensinamentos de cálculo tão errôneos e discrepantes que o efeito só pode ser o abandono à matemática. Por exemplo, na referência [10], p. 16-17, lê-se:

*“We therefore extend the law of conservation of energy to thermodynamic systems by writing formally  $\Delta U = W + Q$  (1).... We write the equation for an infinitesimal change  $dU$ , corresponding to equation (1) for the finite change  $\Delta U$ , in the form  $dU = Q + W$  (9). We do not write  $dW$  or  $dQ$ , first because to do so would imply  $\int_1^2 dW = W_2 - W_1$  or  $\int_1^2 dQ = Q_2 - Q_1$  and no such properties exist as  $W_1$  or  $W_2$  or  $Q_1$  or  $Q_2$  of the state 1 or 2 of a system, and second because  $W$  and  $Q$  in equation (9) need not be infinitesimal or even small but can be of any magnitude provided that they have appropriate signs and that their sum is infinitesimal”.*

Este incrível conteúdo foi publicado em 1979, em um livro mundialmente famoso e ainda hoje adotado em muitos cursos de pós-graduação. Este autor também merece sinceros elogios, porque presta um real serviço à termodinâmica, ao mostrar até onde a má conceituação de diferencial pode levar. A saber:

1.  $W_1, W_2, Q_1$  e  $Q_2$ , bem como as integrais, não existem se as funções forem, tomando-se emprestados os parâmetros de Tatiana Ehrenfest-Afanassjewa [11] para representar as funções (veja trecho destacado na p. 6),  $W_{x_1, x_2, \dots, x_n}$  e  $Q_{x_1, x_2, \dots, x_n}$ . Mas, mesmo considerando a termodinâmica como sendo uma ciência atemporal, é inevitável aceitar a existência das funções  $W_\tau$  e  $Q_\tau$ , se  $\tau$  representar o tempo, porque a cada instante pode corresponder um e apenas um valor  $W = W(\tau)$  e  $Q = Q(\tau)$ . Portanto, pode-se perfeitamente escrever  $\int_1^2 dW = \int_1^2 DW(\tau) d\tau = W_2 - W_1$  e  $\int_1^2 dQ = \int_1^2 DQ(\tau) d\tau = Q_2 - Q_1$ .

2. Se  $dU$ , ao invés de ser um diferencial, fosse apenas um infinitésimo, é evidente que ele poderia ser o resultado da adição de quantidades com módulos não nulos e tendentes à igualdade entre si, quantidades estas com sinais opostos, exatamente como afirma o autor. A objeção é a de que  $dU$  não é apenas um infinitésimo, mas sim um diferencial, caso contrário ele não poderia ser integrado, produzindo  $\Delta U$ . O texto destacado deixa absolutamente claro o fato de que o autor desconhece por completo a necessidade de equações definidoras, para que um diferencial exista.

Aliás, no destaque acima da referência [10], ao colocar exatamente o mesmo segundo membro nas equações (1) e (9) (a soma tem a propriedade comutativa), o autor afirma que  $\Delta U = dU$  (duas grandezas iguais a uma terceira são iguais entre si).

Pelo fato de explicitar que  $\Delta U = dU$ , este livro apresenta o exemplo mais contundente do afirmado por Moreira e Bassi na referência [12]: os compêndios tradicionais de termodinâmica, embora escrevam o balanceamento de massas na forma diferencial, interpretam-no e utilizam-no única e exclusivamente como também fazem para a forma integral, tornando assim completamente desnecessária a expressão diferencial. Mas este tópico será retomado adiante, não sendo agora objeto de discussão. Na verdade, resolveu-se realçar um trecho da referência [10], ao invés de vários outros exemplos, produzidos por outros autores, somente porque, neste caso, jamais se poderia supor que tivesse havido algum erro tipográfico, ao contrário do que poderia ser imaginado na maioria dos casos, cujos autores refugiam-se na maior ambigüidade possível.

Não se imagine que os absurdos matemáticos que infestam os livros didáticos de termodinâmica sejam preferencialmente escritos por alguma categoria específica de autores. No caso, trata-se de um químico muito bem conceituado. Mas tais absurdos são igualmente escritos por físicos e engenheiros renomados. De fato, de acordo com Truesdell [13], p. 60-62:

*“Thus, if we take almost any recent book with “continuum mechanics” or “material science” in its title, we find a chapter on thermodynamics, but that chapter presents a curious contrast with the same author’s pages, earlier in the book, on pure mechanics. There the reader is faced by mappings, fields of vectors or tensors, Jacobians, differential invariants, perhaps even Christoffel symbols and affine connections.... The same reader of the same book then reaches the chapter on thermodynamics, where he is faced with the “axiom”  $TdS \geq$*

$\delta Q$ .... In paraphrasing his old thermodynamical text<sup>2</sup> he reproduces vague, descriptive, and unmathematical wordplay which he himself would not for a moment tolerate in his own chapter on elasticity”.

Neste contexto vale lembrar que, em 1912, Paul e Tatiana Ehrenfest publicaram um artigo [11] comparando as estatísticas de Boltzmann e Gibbs, motivados pela controvérsia sobre o teorema H de Boltzmann. Tal artigo se tornou um clássico. Ele absolutamente não contém qualquer falha matemática, nem sequer na sua seção 24, a qual é intitulada, na sua tradução para o inglês, “The analogy to the observable behavior of thermodynamic systems”. Mas, no prefácio específico para a tradução (p. viii), assinado por Tatiana e datado fevereiro de 1959, lê-se:

*“However, it became clear to me afterwards, that the existence of an integrating factor has to do only with the mathematical expression of  $\Delta Q = dU + dA$  in terms of the differentials  $d_{x1}, d_{x2}, \dots, d_{xn}$  of the equilibrium parameters  $x_1, x_2, \dots, x_n$  and is completely independent of the direction in time of the development of the natural processes.... Nevertheless, even today many physicists are still following Clausius, and for them the second law of thermodynamics is still identical with the statement that the entropy can only increase”.*

Perceba-se, inicialmente, a importantíssima polêmica que este trecho encerra, a qual mostra que em 1959, como em 1862 e como hoje, a segunda lei da termodinâmica ainda não estava bem estabelecida. Mas note-se também que, aparentemente, a autora relaciona os diferenciais  $dU$  e  $dA$  com os diferenciais  $d_{x1}, d_{x2}, \dots, d_{xn}$ , indicando a existência das funções  $U_{x1,x2,\dots,xn}$  e  $A_{x1,x2,\dots,xn}$ . Neste caso, porém,  $dU + dA = d(U+A)$ , logo  $\Delta Q = d(U+A)$ , mas dever-se-ia então escrever  $dQ = dU + dA$  sendo, a menos de uma constante somativa,  $Q = U+A$ , logo existindo  $Q_{x1,x2,\dots,xn}$ .

Entretanto, suponha-se que exista apenas  $U_{x1,x2,\dots,xn}$ . Por exemplo, poder-se-ia imaginar que  $dA$  fosse o simétrico do diferencial do trabalho de expansão  $dw = -PdV$ , logo  $dA = PdV$ , não existindo  $A_{x1,x2,\dots,xn}$ . Neste caso  $dU + dA \neq d(U+A)$  porque, conforme suposto,  $A_{x1,x2,\dots,xn}$  inexistente. Pode ser que a excelente física Tatiana Ehrenfest-Afanassjewa, sabendo que existem as funções  $U_{x1,x2,\dots,xn}$  e  $P_{x1,x2,\dots,xn}$ , tenha chegado à conclusão de que se deve escrever  $dU$  e  $dA$ , o que é absolutamente correto, porque o produto de  $P$  pelo diferencial  $dV$  só pode produzir um diferencial.

Mas a soma de dois diferenciais só pode ser um diferencial, mesmo quando  $dU + dA \neq d(U+A)$  e  $Q_{x1,x2,\dots,xn}$  inexistir. Portanto, a autora deveria ter escrito  $dQ = dU + dA$ , ao invés de  $\Delta Q = dU + dA$ . Em termodinâmica, porém, há o costume de se usar o símbolo  $\delta$  ou  $\Delta$ , ao invés de  $d$ , para indicar a inexistência, no caso, da função  $Q_{x1,x2,\dots,xn}$  (um diferencial pode existir, desde que bem definido, mesmo quando a função integral correspondente inexistir). Porém, no caso de  $\Delta$  indicar a inexistência da função, a autora deveria ter escrito  $\Delta Q = dU + \Delta A$ .

A soma  $dU + dA$  aparece novamente na página x do citado prefácio, enquanto que  $\Delta Q$  aparece na parte inicial do parágrafo do qual foi transportado o trecho antes destacado. A possibilidade de erro tipográfico é pequena. Com maior probabilidade, trata-se de mais um exemplo do que afirmou Truesdell, no trecho de sua autoria destacado anteriormente ao de Tatiana. As diferenças, em relação aos livros didáticos considerados por Truesdell naquele trecho, estão em que, agora, os autores são realmente famosos, o livro é inteiramente dedicado à termodinâmica estatística e a estranha matemática da termodinâmica nem sequer consta no artigo original, mas apenas no prefácio específico para a sua tradução, escrito 47 anos após, por apenas um dos autores (Paul Ehrenfest já era falecido na época da tradução).

Ao invés de simplesmente lamentar a atitude de aversão à matemática que, ao longo de todo o século XX e no mundo inteiro mostraram e mostram muitos pesquisadores e autores da área de termodinâmica, não seria mais construtivo procurar entender as razões históricas de tal postura, que acontece unicamente nesta ciência exata e que, evidentemente, tem funestas consequências para o seu desenvolvimento? Não seria esta atávica e generalizada atitude devida ao fato de que, na termodinâmica tradicional, não acontece a antes mencionada “mágica”, que ocorre nos outros ramos da física clássica? Não caberia aos matemáticos explicar a “mágica”? Foi exatamente isto o que fizeram Truesdell e outros matemáticos, embora usando uma linguagem que tende a afastar os não matemáticos.

Como exemplo realmente histórico da falta que a “mágica” faz, tome-se o que talvez haja de mais típico na termodinâmica, ou seja, a desigualdade de Clausius, em alguns livros grafada  $TdS \geq \delta Q$ , de acordo com o texto de Truesdell antes transcrito. Na p. 13 da mesma referência [13], Truesdell afirma que:

<sup>2</sup> Truesdell se refere a algum velho livro de termodinâmica, pertencente ao autor do livro que ele está comentando, autor este que, nesta última frase, é referido pelo pronome “he”.



*“Generations of mathematicians have tried to make sense of what Clausius wrote.... For over a century the only way to render Clausius proposal concrete seemed to be something of the same kind but without requiring ....”*

Realmente, a famosa desigualdade foi bem definida por Clausius apenas para o caso da igualdade. Como resultado, uma variedade de interpretações diferentes já foram propostas (um conjunto de diversas interpretações pode ser visto na referência [14]). Aliás, de acordo com a p. 69 da referência [13]:

*“There are almost as many first and second laws as there are thermodynamicists”.*

A raiz do problema está no fato de que, entre os próprios matemáticos, inexistia na época de Clausius capacidade para descrever, sem ambigüidades, a lei natural que ele queria expressar.

Mas Truesdell e Bharatha [15] demonstraram, de modo inequívoco, que é possível construir uma termodinâmica clássica temporal absolutamente rigorosa sob o aspecto matemático, usando-se exclusivamente os conhecimentos matemáticos e os fatos experimentais disponíveis no século XIX. A revisão da termodinâmica tradicional, à luz da moderna matemática, não exige portanto qualquer conhecimento de álgebra moderna ou de teoria dos conjuntos. Porém as declarações de Truesdell, reportadas no parágrafo anterior, garantem que a intenção da referência [15] não é afirmar que, de fato, uma termodinâmica clássica temporal absolutamente rigorosa poderia ter sido desenvolvida no século XIX, mas sim que ela exige uma mudança na forma de pensar a termodinâmica, mudança esta só possível através do rigoroso enfoque dos conceitos que fundamentam o cálculo matemático, *sem entretanto exigir qualquer sofisticação matemática*.

De fato, para efetuar tal revisão basta que, ou diferenciais não sejam utilizados, usando-se ao invés deles derivadas, ou que sejam utilizados de acordo com suas definições matematicamente exatas. Entretanto, porque a termodinâmica tradicional usa diferenciais cujas equações definidoras são dúbias ou inexistentes, os conceitos fundamentais da teoria precisam ser apresentados de outra forma. Logo, a revisão matemática implica numa revisão conceitual.

De fato, para efetuar tal revisão basta que, ou diferenciais

não sejam utilizados, usando-se ao invés deles derivadas, ou que sejam utilizados de acordo com suas definições matematicamente exatas. Entretanto, porque a termodinâmica tradicional usa diferenciais cujas equações definidoras são dúbias ou inexistentes, os conceitos fundamentais da teoria precisam ser apresentados de outra forma. Logo, a revisão matemática implica numa revisão conceitual.

Um outro exemplo de equívoco matemático, sem tanta ressonância histórica quanto o anterior, porém grave e presente em muitos compêndios tradicionais bem conceituados, é a trivial confusão entre  $dx$  e  $\Delta x$ , ou seja, a idéia que  $dx$  é um  $\Delta x$  “muito pequeno”. Nada é grande, ou pequeno, a não ser que se especifique em relação a que. Portanto, um  $\Delta x$  bem especificado pode ser tão pequeno quanto se queira, em relação a outro  $\Delta x$  também bem especificado, entendendo-se que  $\Delta x$  represente uma diferença finita. Mas o módulo de um infinitésimo tende a zero, logo não é uma diferença finita. Assim, é qualitativa a distinção entre  $\Delta x$  e um infinitésimo, enquanto que os adjetivos grande e pequeno se referem a comparações quantitativas.

Conseqüentemente, seja ou não  $dx$  considerado um infinitésimo, ele é qualitativamente diferente de  $\Delta x$ , não podendo ser com ele comparado. Mas o conceito de infinitésimo não é trivial<sup>3</sup>, sendo freqüentemente mal compreendido. Por isto, a desnecessária imposição de que um diferencial seja um infinitésimo pode conduzir à errônea noção de que  $dx$  seja um  $\Delta x$  “muito pequeno”. Como exemplo das conseqüências desta noção, tem-se a obtenção de uma equação diferencial para um processo reversível, seguida da afirmação de que ela é válida também para o irreversível, porque a equação fornece o valor de  $dx$ , sendo  $x$  uma função de estado, logo a diferença entre os valores de  $x$  nos estados inicial e final do processo independe do modo como este ocorreu.

Se a mencionada equação não fornecesse o valor de  $dx$ , mas sim o de  $\Delta x$ , o raciocínio exposto seria absolutamente correto. Mas, como  $dx$  não é um  $\Delta x$  muito pequeno, mas sim algo qualitativamente diferente, ele é equivocado. Supondo que  $x = x(z)$  e que  $dx = Dx(z) dz$ , o diferencial  $dx$  refere-se exclusivamente a um único e bem determinado ponto da curva  $x = x(z)$ , não a dois pontos, sendo um real arbitrário o valor deste diferencial (veja a primeira nota de rodapé). Portanto, para perceber o equívoco cometido não é necessário definir reversível, irreversível, estado,

<sup>3</sup> O conceito de infinitésimo não é trivial e, certamente, é muito mais difícil de se entender do que o de diferencial. Ao leitor interessado neste conceito sugere-se, para uma definição exata, ao invés dos livros didáticos de cálculo mais comuns, o conceito apresentado por Dedekind [4], p. 24 a 27.

função de estado ou processo. Basta perceber que não existe “diferença entre os valores de  $x$ ”, seja ou não  $dx$  infinitesimal.

Este segundo exemplo confirma que a termodinâmica até hoje apresentada nos compêndios tradicionais, mesmo os mais recentemente editados e os mais conceituados, difere de um livro para outro no que concerne à apresentação, à didática, aos exemplos práticos, às aplicações e à inclusão de conceitos provenientes do imenso desenvolvimento havido, no século XX, para as teorias corpusculares e as espectroscopias, mas mantém o enfoque matemático do século XIX. Por este motivo, os mesmos equívocos, as mesmas incoerências e a mesma dispersão nos conceitos fundamentais permanecem intactos, já faz mais de um século.

Entretanto, este segundo exemplo também mostra como alguns equívocos podem passar totalmente despercebidos e não ter nenhuma influência sobre importantes aplicações da termodinâmica. De fato, suponha-se que a citada equação diferencial seja, em seguida, integrada e que apenas a sua forma integrada tenha aplicação prática. De acordo com a exposição presente em muitos compêndios didáticos<sup>4</sup>, a equação integrada será válida para processos irreversíveis, porque a equação diferencial que a originou também era válida. O fato de, na verdade, apenas a equação integrada ser válida para processos irreversíveis, será totalmente irrelevante para as aplicações práticas. Uma discussão sobre este assunto pode ser encontrada no já citado artigo, publicado por Moreira e Bassi [12].

Mas, em algumas circunstâncias, os livros tradicionais corretamente utilizam características que são exclusivas das equações diferenciais. Nem em tais situações, porém, estes livros estimulam o interesse do aluno pela matemática. Um exemplo é a obtenção de expressões matemáticas para  $dH$ ,  $dA$  e  $dG$ , a partir da expressão para  $dU$ . Para isto, alguns livros didáticos utilizam a transformação de Legendre (não use o nome transformada, para não confundir com as transformadas de Fourier, Laplace e Mellin, cuja importante teoria pode ser encontrada, por exemplo, na referência [17], p. 453 - 471 e cujo significado é totalmente diferente), geralmente sem especificar em quais condições ela é aplicável ou, mesmo, sem mostrar sua simplíssima dedução (veja a dedução, por exemplo, na referência [18], p. 159).

Para o estudante, o uso desta transformação acaba se tornando uma regrinha mnemônica que, por ser

apresentada pelo próprio livro didático, ajuda a consolidar a noção de que a matemática deve ser enfocada de modo puramente instrumental. Acrescente-se a isto que o justo respeito pela obra do grande matemático Adrien Marie Legendre (1752-1833) exigiria que, ou o estudante pelo menos conhecesse minimamente tal obra, ou a desconhecesse totalmente, mas que nunca associasse o nome Legendre exclusivamente a essa tão simplória regrinha.

## Conclusão

Neste trabalho, evidenciou-se a lamentável falta de entrosamento entre matemática e termodinâmica. Ainda é polêmica a tradução, para a linguagem matemática, de um fato físico publicado por Clausius em 1862, cerca de um século e meio atrás. Os termodinamicistas se afastaram da matemática e este afastamento gerou maiores dificuldades matemáticas, criando-se assim um círculo vicioso. Ocasionalmente, diversos matemáticos romperam esta cadeia de eventos, mas sempre o fizeram de modo legível quase que exclusivamente só por matemáticos e, frequentemente, não conseguiram deixar de manifestar seu desdém pela “ignorância matemática” dos termodinamicistas.

Estes ótimos mas desdenhosos cientistas não consideraram que, se os termodinamicistas continuavam presos à matemática do século XIX, isto ocorreu porque os livros de cálculo nos quais eles estudaram e as aulas que receberam, também continuavam presos à matemática daquela época. Não consideraram, também, que os demais ramos da física clássica, como por exemplo a mecânica analítica, o eletromagnetismo ou a elasticidade, embora utilizando uma matemática muito mais sofisticada do que a da termodinâmica, também a usam de forma puramente instrumental e jamais fizeram a revisão dos conceitos mais básicos do cálculo, que os termodinamicistas seriam obrigados a fazer para corretamente aplicá-lo à teoria deles.

Por outro lado, mesmo que os termodinamicistas fossem informados da necessidade de tal revisão, certamente menosprezariam esta informação. Convém lembrar que a termodinâmica continua, fundamentalmente, uma ciência aplicada, ou seja, ela própria é apenas uma

<sup>4</sup> Veja, por exemplo, a seção intitulada *Combining the first and second laws*, pertencente ao capítulo 5, na p. 162 da referência [16], que de acordo com a sua contra-capá é “*the world’s best selling textbook on physical chemistry*”.

ferramenta. A diferença, em relação ao passado, é que o conjunto de aplicações expandiu-se enormemente, quando comparado apenas às máquinas térmicas cujo estudo originou a teoria clássica. Os atuais termodinamicistas não efetuam pesquisa teórica em termodinâmica clássica e, para as aplicações tradicionais, a citada revisão pouco ou nada acrescentará. Portanto, para a quase totalidade dos termodinamicistas esta proposta de revisão seria entendida como um complicado transtorno, sem nenhuma utilidade prática.

Logo, torna-se para eles muito mais cômodo continuar defendendo que

“...the expressions of mathematics are lacking in humor, which is to say they are no suitable medium for those finer shades of thought which are often necessary in the exposition of ideas which are on the way toward standardization.” (referência [9], p. 23)

De fato, os dois lados convivem muito bem com o abismo que os separa. Aliás, parecem até gostar dele. Mas, se o progresso da ciência fosse restrito pelas aplicações vigentes em cada época, ou pelo preconceito, o conhecimento humano teria se desenvolvido muito mais lentamente. Por isto o mencionado abismo, cada vez mais anacrônico e insustentável, a qualquer instante inevitavelmente implodirá. Este texto pretende, apenas, ser uma contribuição muito modesta à antecipação desta evidente inevitabilidade. Incomparavelmente mais do que este texto, algumas pesquisas experimentais e teóricas recentes contribuirão para tal antecipação.

São elas as modernas pesquisas sobre a metaestabilidade. Os processos, entre tais estados, são seqüências de estados quase espacialmente homogêneos os quais, entretanto, estão radicalmente fora do equilíbrio. Logo, a quase homogeneidade espacial de temperatura, pressão, densidade etc., em tais estados, não se relaciona com uma situação de quase equilíbrio, ao contrário do que costumeiramente acontece em termodinâmica. Se as equações termodinâmicas convencionalmente denominadas “para processos reversíveis” forem aplicáveis a tais estados, a termodinâmica não mais poderá ser considerada uma ciência que só lida com estados de equilíbrio, portanto que só lida com a atemporalidade. Por exemplo, na pressão atmosférica existe água líquida desde a temperatura 233 K [19], até a de 553 K [20]. Além disto, a água líquida admite pressões negativas, ou trações, da ordem de - 140 MPa [21].

Entretanto, no mais recente livro de revisão sobre este assunto [22], publicado em 2002 e onde pode-se encontrar

extensa e atualizada bibliografia, a termodinâmica continua sendo matematicamente tratada do modo costumeiro. De fato, na p. 24 deste livro lê-se:

*“In thermodynamics pressure is defined as the partial derivative of internal energy by the volume  $-p = \partial U / \partial V$  (1) or in entropic representation,  $p/T = \partial S / \partial V$  (2). Condition for local stability is that the second partial derivative of entropy is negative,  $\partial^2 S / \partial^2 V < 0$  (3), that is  $\partial (T/P) / \partial V < 0$  (4) if  $T > 0$  then  $\partial p / \partial V > 0$  states do not exist”*

A equação (1) é a definição da pressão em um sistema espacialmente homogêneo, mas a equação (2) é uma alteração da bem conhecida equação  $\partial p / \partial T = \partial S / \partial V$ , obtida a partir da diferenciação da função que fornece a energia livre de Helmholtz em termos da temperatura, do volume e das quantidades de substância presentes no sistema homogêneo. Nos livros de termodinâmica, esta equação costuma ser considerada uma das quatro equações de Maxwell.

Comparando-se esta equação de Maxwell, cuja validade é reconhecida faz mais de um século, com a equação (1), obtém-se  $\partial p / \partial T = p/T$ . Supondo que a pressão seja função da temperatura, do volume e das quantidades de substância presentes no sistema homogêneo, esta igualdade indica que, quando o volume e todas as quantidades de substância estiverem constantes, o gráfico da pressão em função da temperatura será uma reta passando pela origem do sistema de coordenadas. Isto ocorre só para um gás perfeito, nem sequer para um gás de van der Waals, quanto menos para sistemas líquidos ou sólidos. Portanto os autores, assim como acontece em tantos livros de termodinâmica, apresentam um resultado específico para gases perfeitos, mas sem avisar o leitor quanto à extrema especificidade de tal resultado.

Seja um sistema homogêneo na pressão  $p$ , temperatura  $T$  e volume  $V$ . Neste sistema, a expressão  $\partial^2 S / \partial^2 V = \partial^2 p / \partial V \partial T = \partial^2 p / \partial T \partial V < 0$  implica em que a razão entre a variação infinitesimal de  $p$  e a variação infinitesimal de  $T$  que a provocaria, mantendo-se constantes o volume e todas as quantidades de substância, diminuiria com o aumento infinitesimal de  $V$ , mantendo-se constantes a temperatura e todas as quantidades de substância. Portanto:

1. Se  $p$  diminuísse com o aumento de  $T$ , então a diminuição da razão entre estas variações, com o aumento de  $V$ , corresponderia a um aumento do módulo desta razão e
2. Se  $p$  aumentasse com o aumento de  $T$ , então a diminuição da razão entre estas variações, com o aumento de  $V$ , corresponderia a uma diminuição do módulo desta razão.

São estas as únicas implicações da equação (3), a não ser que materiais específicos sejam considerados. Aliás, a equação (3) é sem dúvida válida para gases perfeitos e de van der Waals mas, na maioria dos livros de termodinâmica, não é apresentada como uma lei geral. Enquanto uma revisão matemático-conceitual da termodinâmica não for efetuada, divulgada e aceita pela comunidade científica, continuará duvidoso muito do que a esta ciência se referir.

## Referências

1. **Halmos, P.R.**, Naive Set Theory; Van Nostrand: Princeton, 1960.
2. **Cantor, G.**, *Mathematische Annalen* 1895, 46: 481-512. Traduzido para o inglês em 1915 por P. E. B. Jourdain, sob o título —Contribution to the founding of the theory of transfinite numbers, Article I“, tradução esta reimpressa, em 1955, pela Dover Publications, Inc., p. 85-136.
3. **Cantor, G.**, *Mathematische Annalen* 1897, 49: 207-246. Traduzido para o inglês em 1915 por P. E. B. Jourdain, sob o título —Contribution to the founding of the theory of transfinite numbers, Article II“, tradução esta reimpressa, em 1955, pela Dover Publications, Inc., p. 137-201.
4. **Dedekind, R.**, *Essays on the Theory of Numbers*; The Open Court, London, 1901. Este livro é uma tradução para o inglês, efetuada por Wooster Woodruff Beman, das duas monografias —*Stetigkeit und irrationale Zahlen*“, traduzida sob o título “Continuity and Irrational Numbers” (parte I do livro) e “*Was sind und was sollen die Zahlen?*“, traduzida sob o título “The Nature and Meaning of Numbers” (parte II do livro). Ambas as monografias foram publicadas na Alemanha, nas últimas três décadas do século XIX. Reimpressão do livro em 1963, pela Dover Publications Inc..
5. **Boltzmann, L.**, *Vorlesungen über Gastheorie*, I; J. A. Barth: Leipzig, 1896. Tradução para o inglês efetuada por Stephen G. Brush e publicada, em 1964, pela University of California Press, sob o título —*Lectures on Gas Theory, Part I*“. Reimpressão, em 1995, pela Dover Publications Inc..
6. **Boltzmann, L.**, *Vorlesungen über Gastheorie*, II; J. A. Barth: Leipzig, 1898. Tradução para o inglês efetuada por Stephen G. Brush e publicada, em 1964, pela University of California Press, sob o título —*Lectures on Gas Theory, Part II*“. Reimpressão, em 1995, pela Dover Publications Inc..
7. **Apostol, T. M.**, *Mathematical Analysis - A Modern Approach to Advanced Calculus*; Addison Wesley: Reading, 1957.
8. **Ince, E. L.**, *Ordinary Differential Equations*; Longmans, Green: London, 1926. Reimpresso em 1956 pela Dover Publications Inc..
9. **Lewis, G. N.; Randall, M.**, *Thermodynamics*; McGraw-Hill: New York, 2a. ed.; 1961.
10. **McGlashan, M. L.**, *Chemical Thermodynamics*; Academic Press: London, 1979.
11. **Ehrenfest, P.; Ehrenfest, T.**, *Begriffliche Grundlagen der statistischen Auffassung in der Mechanik.*, IN: *Encyklopädie der Mathematischen Wissenschaften*, Vol IV:2:II, Nº.6; B. G. Teubner: Leipzig, 1912. Tradução para o inglês efetuada por Michael J. Moravcsik e publicada, em 1959, pela Cornell University Press, sob o título *The Conceptual Foundations of the Statistical Approach in Mechanics*. Reimpressão, em 2002, pela Dover Publications Inc..
12. **Moreira, N. H.; Bassi, A. B. M. S.**, Sobre a Primeira Lei da Termodinâmica, *Quím. Nova*, 2001, 24: 563-567.
13. **Truesdell, C. A.**, *Rational Thermodynamics*, Springer-Verlag: New York, 2a. ed.; 1984.
14. **Kestin, J.**, Ed.; *The Second Law of Thermodynamics*; Dowden, Hutchinson and Ross: Stroudsburg, 1976.
15. **Truesdell C. A.; Bharatha, S.**, *The Concepts and Logic of Classical Thermodynamics as a Theory of Heat Engines æ Rigorously Constructed upon the Foundations Laid by S. Carnot and F. Reech*; Springer-Verlag: New York, 1988.
16. **Atkins, P. W.**, *Physical Chemistry*; Oxford University Press: Oxford, 5a. ed.; 1994.



17. **Morse, P. M.; Feshbach H.**, Methods of Theoretical Physics; McGraw-Hill: New York, 1953.
18. **Boas, M. L.**, Mathematical Methods in Physical Sciences; Wiley & Sons: New York, 1966.
19. **Taborek, P.**, Nucleation in Emulsified Supercooled Water, Phys. Rev. B, 1985, 32: 5902-5906.
20. **Apfel R. E.**, Water Superheated to 279.5 Degrees at Atmospheric Pressure, Nature - Physical Science 1972, 238, 63.
21. **Zheng, Q.; Durben D. J.; Wolf, G. H.; Angeli C. A.**, Liquids at large negative pressure: water at the homogeneous nucleation limit, Science 1991, 254, 829-833.
22. **Imre, A. R.; Maris, H. J.; Williams, P. R.**, (Eds), Liquid Under Negative Pressure, NATO Science Series II. Mathematics, Physics and Chemistry æ Vol. 84; Kluwer Academic Publishers: Dordrecht, The Netherlands, 2002.