

A discussão mathematica do mesmo principio verificou tambem, o que já se viu em outro lugar, a saber, que á temperatura absoluta de 0° o principio de Berthelot não soffre excepção, porque neste caso a tonalidade thermica e o trabalho maximo seriam eguaes.

<sup>1)</sup> **Van't Hoff** extendeu a discussão do principio do equilibrio movel tambem aos chamados "systemas condensados", isto é, systemas em que não ha substancias de concentração variavel, mas apenas um ponto de conversão em que dois systemas podem existir juntos ao passo que acima ou abaixo da temperatura de conversão se um respectivamente o outro systema pode existir. (**Van't Hoff**. Études de dynamique chimique. — 1884). Vol. II. Parte 1.<sup>a</sup> Pag. 157, seg.

No intuito de medir a afinidade chimica por unidades absolutas e mechanicas, elle estabeleceu e demonstrou a seguinte these:

"O trabalho da afinidade chimica  $A$  é igual ao calor  $Q$  produzido pela conversão, dividido pela temperatura absoluta  $P$  do ponto de conversão, e multiplicado pela differença desta temperatura e da temperatura  $T$ ,

empregada na reacção:  $A = Q \cdot \frac{P - T}{P}$ .

Como se vê, a formula não é sinão uma applicação da formula de Carnot aos systemas condensados.

Si nesta formula  $T$  fôr egual a 0° abs., o resultado é que  $A = Q$ , isto é, todo o calor fica sendo disponivel para trabalho e a tonalidade thermica equivalente ao trabalho maximo.

Para  $T < P$ , isto é, quando fôr inferior á temperatura de conversão, o signal de  $A$  é positivo.

---

<sup>1)</sup> **W. Ostwald**: Lehrbuch der allgemeinen Chemie. 2.<sup>a</sup> ed.

Isto quer dizer que a reacção é exothermica.  
Mas si  $T > P$ , o trabalho  $A$  tem signal negativo, isto é, o processo é endothermico.

## ARTIGO II

### A explicação de Berthelot — Critica de Ostwald — Um exemplo de processo reversivel

#### PARAGRAPHO I

##### A explicação de Berthelot

Para a theoria de Berthelot, as reacções endothermicas constituem difficuldade que elle mesmo não desconheceu.

Prova disso é o facto de que propôs varias explicações para removê-las.

Segundo o mesmo auctor, os principaes casos referem-se á decomposição espontanea duma substancia que acaba de formar-se e ao equilibrio chimico.

As reacções do primeiro grupo dão-se do seguinte modo: Forma-se primeiro a substancia que, obedecendo aos principios do trabalho maximo, desenvolve a maior quantidade de calor; em seguida, porém, decompõe-se esse corpo com a absorbção de calor.

Ora, póde acontecer que esse calor absorvido seja maior do que o calor da primeira reacção, de sorte que o processo total acaba com um abaixamento de temperatura.

#### PARAGRAPHO II

##### Critica de Ostwald

Referindo-se a esta explicação, **Wilhelm Ostwald** faz o seguinte reparo:

“A fraqueza do 3.º principio torna-se aqui bem patente, porque, para explicar a contradicção a esse principio, se soccorre de uma reacção que **não pode effectuar-se segundo o principio!** <sup>1)</sup>”

Pois, si a primeira substancia se decompõe com absorpção de calor, é certo que ella não tende para a formação do corpo que desenvolve o maior calor, mas, ao contrario, para a formação de substancias que desenvolvem menos calor”.

Nas reacções do segundo grupo que se referem ao equilibrio chimico, Berthelot emprega o mesmo modo de argumentar, para “explicar” as reacções endothermicas.

“O erro logico é aqui da mesma natureza como no caso precedente; suppõe-se tambem aqui, que uma reacção (decomposição) se dá espontaneamente, ainda que ella não conduza á formação do corpo com o desenvolvimento do maior calor, contradizendo portanto ao principio, e com isto “demonstra-se”, que a reacção se dá propriamente de conformidade com o principio.

E’ esta operação da mesma ordem que a famosa autolibertação de Münchhausen do pantano “**durch Kräftiges Ziehen am eigenen Zopfe**” ... <sup>2)</sup>, <sup>3)</sup>).

“Der erste Fall stellt sich folgendermassen dar.

Es bildet sich zunächst gemäss dem prinzip der Stoff, der die meiste Wärme entwickelt, dann aber zerfällt er unter Wärme absorption, und diese kann grösser sein, als der erste Wert, so dass insgesamt eine abkühlung eintritt.

Die logische schwäche des dritten Prinzip tritt hier grell zu Tage, denn es wird zur Erklärung des Widerspruchs gegen das

---

1) W. Ostwald: l. c. II, 2, pag. 96.

2) “ ” ” ” II, 2, ” 97: “Por um puxão fórte de cabellos”.

3) A titulo illustrativo dou no original a argumentação de Ostwald por extenso:

Prinzip ein Vorgang herangezogen, welcher nach dem Prinzip gar nicht stattfinden darf!

Denn wenn der erstgebildete Stoff unter Wärmeabsorption zerfällt, so strebt er sicherlich nicht zur Bildung des Stoffes, welcher die meiste Wärme entwickelt, sondern im Gegenteil zu der Bildung von Stoffen geringerer Wärmeentwicklung.

Für den zweiten Fall haben wir einen ähnlicher Vorgang zu denken.

Ein Stoff zerlegt einen anderen unter Wärmeabsorption, ohne dass eine nachträgliche Zersetzung des erstgebildeten Stoffes anzunehmen ist.

Dann kann man den ersten Stoff in zwei andere gespalten annehmen, welche im Gleichgewicht stehen, und von denen der eine unter Entwicklung, der andere unter Verbrauch von Wärme reagiert.

Dem Prinzip gemäss reagiert nur der erste Anteil, da nur er Wärme entwickeln kann.

Dadurch aber ist das Gleichgewicht zwischen den beiden Anteilen gestört; es bildet sich eine neue Menge der ersten Anteils (und zwar den gemachten Voraussetzung gemäss notwendig unter Wärmeverbrauch) und diese Menge kann wieder dem Prinzip gemäss reagieren, und so fort.

Ist der Wärmeverbrauch für die Spaltung grösser, als Wärmeentwicklung bei der Reaction mit dem ersten Anteil, so findet insgesamt, wieder ein Wärmeverbrauch statt, obwohl die Hauptreaktion dem Prinzip gemäss unter Wärmeentwicklung erfolgt ist.

Diese weniger übersichtliche Art des Schliessens ist es insbesondere, welche Berthelot in der Folge immer wieder anwendet, um Reaktionen mit Wärmeverbrauch zu "erklären".

Der logische Fehler ist hier von ganz gleicher Beschaffenheit, wie im vorigen Falle; auch hier wird angenommen, dass eine Reaktion (die Spaltung) freiwillig eintritt, obwohl sie nicht zur Bildung des Körpers mit der grössten Wärmeentwicklung führt, also dem Prinzip entgegen ist, und damit wird "bewiesen", dass der Vorgang eigentlich dem Prinzip gemäss stattfindet.

Es ist dies eine Operation von gleicher Ordnung, wie "die berühmte Selbstbefreiung Münchhausens aus dem Sumpfe durch Kräftiges Ziehen am eigenen Zopfe". — Ostwald: Lehrbuch der allgemeinen Chemie. Vol. II. Parte II. Affinidade. Livro I: História da afinidade. Cap. II. A mais antiga noção de afinidade. O "terceiro principio". Pag. 95-97.

Assim — segundo Berthelot — uma reacção pode ser endotérmica, ainda que a phase principal do processo se faça com desenvolvimento de calor.

Não admira, pois, que os chimicos modernos, declinem esse modo de argumentar.

**Hugo Kaufmann**, professor de chimica de Stuttgart, por exemplo, escreve o seguinte: "... que (o 3.º principio de Berthelot) attenta contra o ponto essencial da actividade chimica, deduz-se claramente da possibilidade de reacções endothermicas.

Berthelot que defendeu tenazmente o seu principio, — introduziu, afim de explicar essas reacções — novas hypotheses auxiliares que entretanto não melhoraram a explicação". <sup>1)</sup>

### PARAGRAPHO III

#### Um exemplo de processo reversivel

Em seguida Kauffmann dá o seguinte exemplo, que tambem Nernst traz, para illustrar, como a natureza opera :

Introduzindo-se quantidades equivalentes dos gazes HCl e AzH<sup>3</sup> num vaso fechado, combinam-se partes desses gazes para formar AzH<sup>4</sup>Cl solido. T<sup>(2)</sup>

Estabelece-se um equilibrio chimico, formando-se tanto AzH<sup>4</sup>Cl, quanto corresponde á sua tensão de dissociação, a respectiva temperatura.

Mas si collocarmos no mesmo vaso tanto AzH<sup>4</sup>Cl quando corresponde aos pesos de HCl e AzH<sup>4</sup>, empregados na primeira experiencia, suppondo a mesma temperatura, o chloreto de ammonio começa a decompor-se em HCl e AzH<sup>3</sup>, até se restabelecer o mesmo equilibrio

---

<sup>1)</sup> Hugo Kauffmann: Allgemeine und physikalische Chemie. 2. Teil, pag. 59.

<sup>2)</sup> Walter Nernst: Theoretische Chemie, 1926, pag. 792.

<sup>3)</sup> Walter Nernst: loco citato 1926 pag. 792

como antes. Chega-se, pois, ao mesmo equilibrio chimico por dois caminhos differentes.

Ora, no primeiro caso, a reacção é exothermica, no segundo endothermica.

“E em geral podemos dizer, que dos numerosos exemplos de reacções reversiveis, cada uma seria sufficiente para refutar o valor universal do principio de Berthelot, porque, si a marcha duma reacção é exothermica num sentido, a inversão deve ser endothermica; e si apenas a primeira fôsse possivel, só haveria reacções completas, e por conseguinte não deveriam existir estados de equilibrio chimico.” Assim Nernst. (3)

Para o estabelecimento do equilibrio chimico, ambos os caminhos, — as reacções exothermicas e endothermicas —, são da mesma importancia.

O principio de Berthelot, porém, visa apenas as reacções exothermicas na formação dos compostos; estas são para elle as reacções principaes; e d’ahi a difficuldade de interpretar as reacções que se dão com absorpção de calor, como ficou acima exposta.

CAPITULO IV

**O PRINCIPIO DOS TRABALHOS MOLECULARES**

Troost e Péchard immediatamente após as palavras já citadas continuam dest'arte:

“Cette chaleur dégagée dans une reaction ( $H + Cl = HCl + 22^c$ ) est équivalente à la somme des travaux qu'il faudrait accomplir en sens inverse pour rétablir les composants dans leur état primitif.”

E mais acima, l. c. pag. 51: 1 gr. d"hydrogène e 35,gr.5 de chlore, en se combinant pour former 36,gr.5 de gaz acide chlorhydrique, sans changement de volume, dégagent 22 calories.

La chaleur de formation du gaz chlorhydrique est donc 22 calories.”

J. Basin. Lições de chimica, tomo III, pag. 80: “A combinação de 1 gr. de hydrogenio com 35 gr. 5 de cloro dá 36 gr. 5 de gaz acido chlorhydrico + 22 calorias.

Não ha aqui diminuição de volume nem mudança de estado.

As 22 calorias desprendidas são, pois, devidas unicamente á combinação.

Esse calor de combinação mede a afinidade de chloro pelo hydrogenio”.

## ARTIGO II

### Critica do principio dos trabalhos moleculares

Sabe-se que as moleculas de hydrogenio e chloro se compõem de dois atomos.

Porisso, a verdadeira equação thermochimica deve assim escrever-se:



Vêr-se-á, logo, a quanto monta este memorando, porquanto os defensores do principio dos trabalhos moleculares costumam escrever:





A irrefugível decomposição das moléculas  $\text{H}^2$  e  $\text{Cl}^2$  em  $2\text{H}$  e  $2\text{Cl}$ , demanda certa quantidade de energia no valor de 44 e não de 22 calorios, como salta aos olhos.

Sejam  $x$  e  $y$  as energias necessarias para a decomposição de 1 mol. de  $\text{H}^2$  respectivamente de  $\text{Cl}^2$ , isto é, para a reacção:

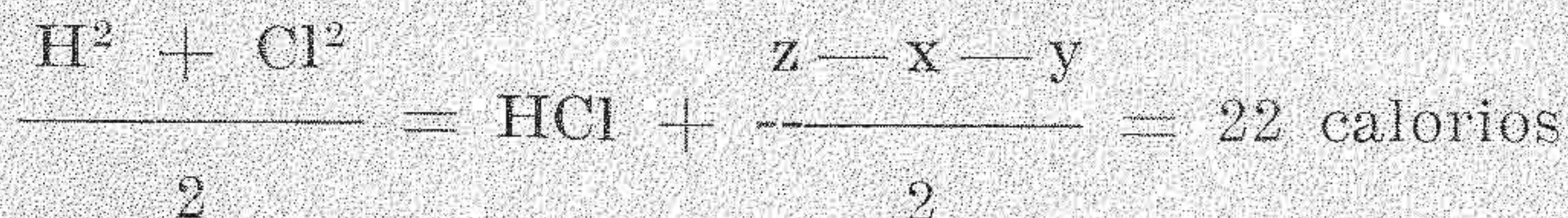


Designando ainda por  $Z$  o calor de combinação dos átomos  $2\text{H}$  com os  $2\text{Cl}$ , as reacções devem ser representadas como segue:



Ora, a experiencia dá o calor de 44 calorios.

Logo:  $2\text{HCl} + Z - x - y = 44$  calorios.



$$\text{Portanto; } 22 = \frac{z - x - y \text{ cal.}}{2}$$

Vê-se d'ahi que o calor de facto determinado, não é o calor de combinação dos átomos  $\text{H}$  e  $\text{Cl}$ : As 22 calorias medem a differença dos calores dos systemas primitivos ( $\text{H}^2 + \text{Cl}^2 = 2\text{H} + 2\text{Cl}$ ) e do systema  $2\text{H} + 2\text{Cl} = 2\text{HCl}$ .

A affirmação de que as 22 calorias desenvolvidas representam o calor de formação, suppõe tacitamente

que a decomposição das moléculas  $H^2$  e  $Cl^2$  não exige nenhum calor; conseqüentemente na sua recomposição não haverá desenvolvimento de calor.

Com effeito, pelo facto de se ignorar o calor de formação nas reacções  $H + H = H^2$  e  $Cl + Cl = Cl^2$ , não se pode concluir, que para a decomposição dessas moléculas não se precise de energia calorífica.

E' isto que J. W. Mellor, l. c., pag. 701, exprime com precisão, escrevendo:

“The assumption is virtually made that the heats of formation of the molecules of the elements from their atoms is zero.

This cannot be justified even if we are ignorant of these constants”.

O calor desenvolvido que de facto se observa é, como nota o mesmo auctor, a resultante de varios effeitos, respectivamente calores.

E' portanto muito justo, si V. v. Richter (Lehrbuch der anorganischen Chemie, 11 auflg. pag. 64) escreve, referindo-se ao nosso caso:

“portanto  $Z - x - y + 44,0$ , isto é, a tonalidade calorífica verificada, compõe-se de tres grandezas incognitas” — e “O calor desenvolvido ou absorvido numa reacção chimica não deve ser considerado como a medida das respectivas affinidades”. L. c., pag. 63.

Veja-se tambem A. F. Hollemann, Lehrbuch der anorganischen Chemie, 18 auf., 1925, pag. 147:

“Manejando dados sobre calores de formação e decomposição, tem-se de não perder de vista que os numeros obtidos não dão as quantidades de calor resultantes da combinação dos atomos para formar as moléculas, mas sim os calores de decomposição das moléculas dos elementos (isto é, as quantidades de calor necessarias para desdobrar as moléculas em seus atomos)”.

### ARTIGO III

#### Novas pesquisas

Nos ultimos decennios fizeram-se tentativas directas para determinar os valores thermicos que intervem na formação do acido chlorhydrico e outros acidos.

Os resultados obtidos concordam com o que acabei de dizer acima, pois em 1914 mostrou E. Briner, applicando a theoria do equilibrio chimico ao caso, que para a dissociação de  $H^2$  em  $2H$  precisa-se de  $130 \text{ Cal.}^{as}$ , para a de  $Cl^2$  em  $2 Cl$ , de  $113 \text{ Cal.}^{as}$ ; sommando:  $243 \text{ Cal.}^{as}$

Tem-se portanto:  $Z - x - y = 44$  ou  $Z - 130 - 113 = 44$ ;  $Z = 44 + 243 = 287 \text{ Cal.}^{as}$

Dahi se segue que o verdadeiro valor thermico da reacção  $H + Cl = H Cl$ , não são 22, mas  $\frac{287}{2} = 143,5 \text{ Cal.}^{as}$ .

“Hence, the real thermal value of the reaction  $H + Cl = H Cl$ , ist not 22,0, but 143,5 Cals.” J. W Mellor, l. c. pag. 701.

**CAPITULO V**

**CONFIRMAÇÕES DA ARGUMENTAÇÃO DESENVOLVIDA ATÉ AQUI**

Segundo Berthelot, a energia total é numericamente igual á energia livre ou ao trabalho maximo da reacção, i. é, devia ser  $U = F$ .

Ora, isto está errado, como demonstrei. E em outro lugar já indiquei que a equação  $U = F = A$ , só se verifica á  $0^\circ$  de temperatura absoluta.

Dou a palavra a **A. F. Hollemann**: “van't Hoff... mostrou, que é a energia livre que deve ser considerada como a medida da afinidade. Pela energia livre entende-se o trabalho maximo que uma reacção é capaz de produzir”. (1)

**Walther Nernst** vê no principio do trabalho maximo de Berthelot uma interpretação deficiente “dos principios fundamentaes da thermodynamica”. (2)

**Hugo Kaufmann**: O erro em que Berthelot e seus discipulos incidiram foi considerar a tonalidade thermica como a medida do trabalho prestado pelas forças chímicas. Que esta idéa conduz a caminho errado, torna-se evidente, quando consultamos o segundo principio fundamental da theoria mechanica do calor”...

“A mudança da energia livre é a medida da afinidade”. (3)

---

1) Lehrbuch der anorganischen Chemie, 1925, pag. 149.

2) Theoretische Chemie, 1926 pag. 789.

3) Allegemeine u. physikalische Chemie, 1924 pag. 60 — 62.

**Eduard Färber:** “As transformações químicas, assim como todas as outras, não se effectuam de modo que a maior quantidade de calor se desprenda, mas na direcção, em que a entropia attinge seu maior valor”. (4)

**V. v. Richter:** “D’ahi se segue, que o principio do trabalho maximo de Berthelot não tem valor universal”. 1. c. p. 65. (5)

“O calor desenvolvido ou absorvido numa reacção chimica não deve ser considerado como medida das afinidades que entram em questão” pg. 63.

**Wilhelm Ostwald,** na obra “Lehrbuch der Allgemeinen Chemie” dá muito espaço ao desenvolvimento historico e refutação do principio do trabalho maximo, lastimando o empenho e a sagacidade que seu auctor empregou durante muitos annos, no afan desesperado de conciliar esse principio com os factos”.

**E. Grimsehl,** depois de refutar o principio do trabalho maximo por meio do segundo principio fundamental da thermodynamica e discutir varias reacções, acrescenta: “Vê-se por estes exemplos que o principio de Berthelot só tem valor limitado”. (6)

**O. D. Chwolson:** “Horstmann, Rathke, Helmholtz, Boltzmann e outros mostraram entretanto, que o principio de Berthelot (do trabalho maximo) não satisfáz á critica theorica, nem á experimental”. (7)

**W. A. Roth,** no artigo “Thermochemie”, no volume II da “Handwörterbuch der Naturwissenschaften”, discutindo o principio do trabalho maximo, diz: “Isto é errado e tanto mais errado quanto mais elevada fôr a temperatura”. 1. c. p. 1101.

---

4) Die geschichtliche Entwicklung der Chemie. p. 229.

5) Lehrbuch der anorganischen Chemie. 11. Aufl.

6) Lehrbuch der Physik. 6. p. 538 — 541.

7) Lehrbuch der Physik. III. pag. 303.

O dinamarquês **S. M. Jørgensen**, referindo-se ao principio do trabalho maximo e á affirmação de que o calor desenvolvido é a medida da affinidade chimica das respectivas substancias, acrescenta: “Esses são principios que foi preciso abandonar por motivos” etc. (1)

**J. W Mellor**, na obra monumental: *A comprehensive Treatise on inorganic and theoretical Chemistry*, depois de levantar varias difficuldades contra o principio do trabalho maximo, conclue com estas palavras: “The principle of maximum work must therefore be either amended or abandoned”. 1 c. p. 705.

“A will be evident that Berthelot’s rule — that the total energy of the thermal value of a reactions is numerically equal to the free energy or maximum work which the reaction can perform. — will be strictly valid only at absolute zero, when  $T = 0$ ” etc. 1. c. p. 720.

Citarei ainda as palavras de **Harry C. Jones** na sua obra: *The Elements of physical Chemistry*, a respeito do principio do trabalho maximo: “We shall learn that the third principle of Berthelot is far from a rigid generalation. It holds in a large majority of cases, but there are so many exceptions known that it cannot be regarded as a law of nature”.

However, when we consider the vast number of cases to which the principle does apply, we see in it the germ of some great truth, which has not yet been fully understood and expressed”. 1 c. p. 333.

**H. Vigneron**: *Précis de Chimie Physique*, 1924, pag. 386.

Les résultats remarquables auxquels conduit la conception de Vant’t Hoff ont eu pour conséquence de jéter

---

1) *Grundbegriffe der Chemie*, pg. 178.

le discrédit sur le principe de Thomsen-Berthelot. Viollemment attaqué par les disciples de la nouvelle théorie, passionnément défendu par les survivants de l'école de Berthelot, il n'en reste pas moins certain que, bien qu'étant entièrement inexact, le principe du travail maximum fournit dans un si grand nombre de cas la réponse exacte, qu'il ne doit pas être entièrement faux".



CAPITULO VI

**DETERMINAÇÃO DA AFFINIDADE PELO METHODO  
ELECTRICO**

Já relatei num caso especial, como van't Hoff conseguiu achar o valor da afinidade chimica.

Pouco depois seguiu-se outro methodo, o electrico, que permite medir a afinidade com extraordinaria exactidão.

A applicação do methodo electrico suppõe pilhas reversiveis, ás quaes pertence, por exemplo, a pilha de Daniel.

Nesta pilha a tonalidade calorifica  $U$  é quasi igual á energia electrica.

As pequenas differenças que se manifestaram, foram antigamente attribuidas aos erros inevitaveis de observação, formando-se deste modo a opinião de que nessa pilha, assim como em certas outras, a energia chimica se transformava, sem residuo, em energia electrica, cuja medida é a **tonalidade calorifica**.

Porém, esta supposição é agora reconhecida como errada, sendo possivel determinar a differença entre  $U$  e  $A$  (trabalho maximo), não só pela experiencia, mas tambem pelo calculo”.

Assim **Hugo Kaufmann**, *Allgemeine und physikalische Chemie*, II pag. 98.

Os methodos e os aparelhos têm sido aperfeçoados consideravelmente, permittindo agora mostrar que as pequenas differenças entre  $U$  e  $A$  não provém de erros, nem da imperfeição de instrumentos, mas reconhecem causas mais profundas — a **desegualdade da tonalidade e da afinidade**.

Esses factos, scientificamente verificados e sua perfeita concordancia e harmonia com os dados calculados, foram golpes mortaes para a theoria de Berthelot.

“ A melhor refutação das theorias de Berthelot foi o desenvolvimento da verdadeira theoria”. (W. Ostwald).

Paásarei a dar analyse concisa do methodo electrico.

Primeiro, uma palavra sobre as pilhas reversiveis.

Quando a pilha de Daniel funciona, deposita-se cobre sobre o electrório homonymo, ao passo que no outro electrodio se dissolve zinco.

Si então se fizér passar corrente electrica pela mesma pilha, em sentido opposto á corrente della, os processos chimicos tomam a direcção inversa, voltando a pilha ao estado primitivo.

Essa reversibilidade dos processos chimicos só é possivel nas pilhas não-polarizaveis.

Esboçarei agora o methodo empregado na medição da affinidade chimica:

A reacção chimica que numa pilha galvanica fornece a corrente electrica, tem tonalidade calorifica determinada.

Para medi-la, ligam-se dentro dum calorimetro os polos por um fio conductor.

O calorimetro mede a somma de calor que se desenvolve na pilha e no circuito metallico.

Esse calor representa a tonalidade thermica da reacção, sendo indifferente, se a reacção se dá directamente ou de modo galvanico, visto que o resultado só depende dos estados iniciaes e finaes.

Designa-se por  $U$  a tonalidade de 1 gramma-equivalente de substancia.

Essa tonalidade, porém, não é identica á affinidade das substancias que se transformam.

Para achar a affinidade, é preciso conhecer o trabalho maximo que a pilha pôde prestar.

Para este fim transforma-se directamente a energia electrica, produzida pela pilha, em trabalho mechanico, ligando-se os polos da pilha com um electromotor.

Essa conversão de energia pode ser effectuada sem perda.

Supponha-se que num certo prazo 1 gramma-equivalente de substancia se deposite ou decomponha nos respectivos electrodios.

Ora, sabe-se que uma corrente electrica ( $F = 96494$  culombios (coulombs)) passou pelo circuito metallico.

Portanto, se a força electromotriz tiver o valor  $E$ , a energia electrica disponivel e transformavel em trabalho, será igual a  $F \times E$  (joules) djaules ou á energia real e total que é:  $96494 \times 0,2387 \times E$  pequenas calorias =  $23,03 \times E$  grandes calorias.

Tambem a conversão de trabalho em energia electrica pode ser effectuada sem perda.

Emprega-se, por exemplo, uma trabalho equivalente a  $23,03 \times E$  (grandes calorias) para produzir uma corrente electrica. Faz-se passar essa corrente pela pilha, mas em sentido opposto ao da corrente propria da pilha reversivel.

Deste modo, a pilha é outra vez reduzida ao estado primitivo, de sorte que o trabalho  $A$  que assim se obtem representa o trabalho maximo.

Portanto, o trabalho maximo  $A = 23,03 E$  grandes calorias.

Isto quer dizer: A afinidade chimica mede-se pela força electromotriz avaliada em voltios.

Para exprimi-la por medidas thermicas, por exemplo, por grandes calorias, basta multiplicar o numero de voltios por 23,03.

Ora, as medições do trabalho maximo  $A$ , respectivamente da afinidade chimica, mostraram, que o traba-

lho maximo tem valor differente da tonalidade da reacção.

Logo, o trabalho maximo não méde a affinidade chimica.

Para facil entendimento das conversões supra dou a presente

### TABOA DE CONFRONTO DAS UNIDADES DE ENERGIA

	Ergs.	Peq. cal. <sup>as</sup>	Kgm.	Joules
1 peq. cal.:	$4,184 \times 10^7$	1	0,4269	4,184
1 gd. cal.:	$4,184 \times 10^{10}$	1.000	426,9	4,184
1 kmg. :	$9,81 \times 10^7$	2,344	1	9,81
1 joule :	$10^7$	0,239	0,102	1
0,239 peq. cal.:	$10^7$	0,239	0,102	1
1 watt:	$10^7/\text{seg.}$	0,239/seg.	0,102/seg.	1/seg.
1 ampère =	1 coulomb/seg.	1 Kgm. = 9,81 joules.		
1 watt =	1 volt $\times$ 1 ampère.			
1 erg =	$0,239 \times 10^7$ peq. cal.			
1 joule =	0,239 peq. cal			

CAPITULO VII

NOVO THEOREMA DE THERMODYNAMICA

Chamado theorema de Nernst e definido.

**Terceiro principio da thermodynamica em face do terceiro principio ou principio do trabalho maximo de Berthelot.**

Aclarou-se atraz o motivo por que energia livre e energia total não podem ser eguaes nas reacções onde entram em jogo gazes ou soluções.

De outra parte, de accordo com a experiencia, as differenças entre o trabalho externo  $A$  e a energia interna  $U$  são frequentes vezes extremamente pequenas, quando a reacção se dá entre substancias puras, inteiramente no estado solido ou liquido.

Eis porque pensou Nernst tratar-se ahi de uma lei limite, conforme a qual  $A$  e  $U$  não só se tornariam eguaes na temperatura de zéro absoluto, mas ainda se tocariam asymptoticamente.

De conformidade com isso, a expressão mathematica do principio será:

$$\lim_{T \rightarrow 0} \frac{d A}{d T} = \lim_{T \rightarrow 0} \frac{d U}{d t} \quad (\text{para } T = 0).$$

Decorrem deste theorema simples, consequencias perfeitamente demonstradas pela experiencia.

Sob o ponto de vista da theoria molecular, o novo theorema pode agora ser reduzido com certeza, partindo do modo por que se comportam os solidos nas baixas temperaturas, sob o ponto de vista de seu conteúdo de energia.

Os conhecimentos, outrossim, relativos ao modo como os calores especificos diminuem com o abaixamento de temperatura, só se obtiveram depois que Nernst estabeleceu o terceiro principio da thermodynamica, hoje universalmente admittido.

De summa importancia é este principio não só para a Physica, mas tambem para calculos thermochimicos, e, em particular para o calculo da affinidade chimica.

Desbravou Nernst deste modo nova senda para determinação de tal grandeza.

Especificaram-se por meio deste principio grande numero de affinidades, verificando-se ao mesmo tempo não serem **identicas ás tonalidades** dos processos chimicos respectivos.

Referindo-se ao calculo da affinidade, escreve Otto Sackur, professor da Universidade de Berlim: “Cabe a Nernst o grande merito de haver resolvido esse problema... com a apresentação de seu principio thermodynamico”.

Como Berthelot quis fazer do seu principio do trabalho maximo uma medida certa da affinidade, é de interesse vêr o desenvolvimento do theorema de Nernst e as consequencias delle para esse mesmo principio de Berthelot.

— Tinha notado Nernst que os calores especificos dos corpos iam diminuindo á medida que a temperatura baixava.

Poude ainda demonstrar a seguir que não só esses calores, mas todas as propriedades de todos os corpos se alteram em temperatura elevada, tornando-se pelo contrario independentes della quando se approxima de zero absoluto.

Entre parentheses cito os trabalhos de Kamerlingh-Onnes feitos no Laboratorio Cryogenico de Leyde (Hollanda).



O mercúrio, por exemplo, que, a 4°,1 C., offerece resistencia electrica de 173 ohmios, á temperatura do helio liquido, 5.º absolutos, (-268º), perde-a quasi completamente, pois (ella) fica reduzida a um millionesimo do valor que tinha a 4, °1 e de modo imprevisto e instantaneo.

O chumbo no estado superconductor, isto é, nessa temperatura d 4 - 5º absolutos, não apresenta sinão a

fracção  $\frac{1}{10^{12}}$  da resistencia que tem a zero graus centigrados". (1)

Pois bem. Como é possível transformar todas as especies de energia em calor, pode-se computar qualquer alteração de energia calorifica que se dá com o abaixamento da temperatura.

Seja  $\Delta U$  a mudança de energia dum systema, correspondente a uma mudança pequena de temperatura  $\Delta T$ .

Porém, a razão  $\frac{\Delta U}{\Delta T}$  não é a mesma para todas as temperaturas.

Para que ella possa ser considerada constante, supõe-se uma differença de tempo infinitamente pequena

e escreve-se:  $\frac{dU}{dT}$

Pode agora exprimir o novo theorema de Nernst do modo seguinte:

---

1) Castelfranchi — Fisica Moderna 1929.

Perto do zero absoluto as mudanças de energia são

$$\text{nullas; ou: } \lim_{T \rightarrow 0} \frac{dU}{dT} = 0.$$

Do outro lado, as mudanças de energia livre duma reacção, dependem igualmente da temperatura, como já

$$\text{se verificou em outro lugar, pois, } dA = \frac{Q}{T} dT.$$

A energia livre terá o maior valor, quando  $A = U$ .

Ora, averiguou-se que o valor  $U$  se approxima do valor  $A$  tanto mais quanto mais baixa é a temperatura em que se dá a reacção.

D'ahi deduz-se que, perto do zero absoluto, a differença  $U - A = 0$ .

$$\text{Ora, } \lim_{T \rightarrow 0} \frac{dU}{dT} = 0; \text{ portanto tambem } \lim_{T \rightarrow 0} \frac{dA}{dT} = 0;$$

$$\text{ou } \lim_{T \rightarrow 0} \frac{dU}{dT} = \lim_{T \rightarrow 0} \frac{dA}{dT}$$

Verificou-se que as consequencias deste principio concordam com as observações experimentaes.

Nernst deu a esse principio ainda as seguintes formas:

E' impossivel attingir o zero absoluto; e

E' impossivel construir um perpetuum mobile (de 3.º genero) baixando a temperatura até o zero absoluto.

Combinando-se o theorema de Nernst com a chamada equação de Helmholtz:

$$A = U \times T \frac{dA}{dT} \text{ e introduzindo-se os calores es-}$$

pecificos, chega-se a uma equação integral que permite o calculo da afinidade, pois “a afinidade é então perfeitamente conhecida como função da temperatura”

Anteriormente se provou que o princ. do trab. máximo só se verifica rigorosamente a zero absoluto.

Ora, essa temperatura, de accordo com o 3.º principio de thermodynamica jámais se poderá obter.

Logo, mesmo nessa unica hypothese elle é falso.

---

<sup>1)</sup> Otto Sackur: Lehrbuch der Thermochemie and Thermodynamik. 2. Auflg. 1928. pag. 309 — 311.

CAPITULO VIII

**SYNÓPSE**

I. Lançando um olhar retrospectivo, verifica-se que a única coisa a ficar de pé, dos assim chamados princípios de Berthelot, seria o segundo, dicto do estado inicial e final, si não coubera a Hess, o verdadeiro fundador da thermochimica, a lidima gloria do descobrimento.

II. O principio do trabalho maximo de Berthelot:

1.º) Está em desaccordo com o 2.º principio da thermodynamica sob a dupla forma que Carnot e Clausius lhe deram. A medida da affinidade não é a tonalidade thermica, mas sim a energia livre.

2.º) Não se harmoniza com os resultados a que conduz o estudo do equilibrio chimico, como mórmente van't Hoff logrou provar.

3.º) Não se demonstra nem explica com as tentativas elucidatorias, postas em pratica por Berthelot a fim de sustentá-lo e salvá-lo.

Os processos reversiveis, precipuamente, lhe constituem barreira intransponivel para a sua "steeplechase".

III. A discussão do principio dos trabalhos moleculares leva, outrosim, inexoravelmente ao resultado de que o calor desprendido na formação dum composto, não méde o trabalho da affinidade.

IV. — 1.º) A determinação da affinidade por van't Hoff nos seus estudos dos equilibrios chimicos;

2.º) A determinação experimental da affinidade pelos methodos thermochimicos;

3.º) A determinação directa da affinidade pelo methodo electrico e a

4.º) Aplicação do 3.º principio da thermodynamica estabelecido por Nernst;

evidenciaram que a tonalidade thermica nos processos chimicos é differente dos valores obtidos para a affinidade, ou trabalho da reacção.

V. Desde os albores do seculo XX foi-se incrementando, a pouco e pouco, a convicção de que o 3.º principio de Berthelot não se revestia do character de “principio” thermochimico. Actualmente, como “principio”, está definitivamente relegado da sciencia.

Prova disto são os veredictos sobejos de auctoridades na materia.

Entre outros, citarei Otto Sackur, professor de Chimica na Universidade de Berlim.

Eis como resume o estado actual desse principio:

“... pelas pesquisas ulteriores tem-se reconhecido o principio de Berthelot como errado, visto ser simplesmente incapaz de explicar a genese das reacções endothermicas. Embora sejam geralmente accompanhadas de desprendimento de calor, as reacções que se realizam espontaneamente na temperatura ordinaria, predominam, no entretanto, em temperaturas elevadas, as reacções que se effectuam com absorpção de calor, como, por exemplo, a maioria das dissociações, a formação do oxydo de azoto, etc. Porisso, o principio de Berthelot já não pode hoje ser considerado como lei de valor, mas sim apenas como regra que, por méra casualidade, póde verificar-se em baixas temperaturas...” (Otto Sackur, Lehrbuch der Thermochemie und Thermodynamik, 1928, pag. 95).

Interpretando a Nernst podia suggerir-se finalmente a possibilidade de, sob os refólhos dos phenomenos thermochimicos, estar latente ainda grande lei universal que exsurgerà um dia sob sua forma legitima.