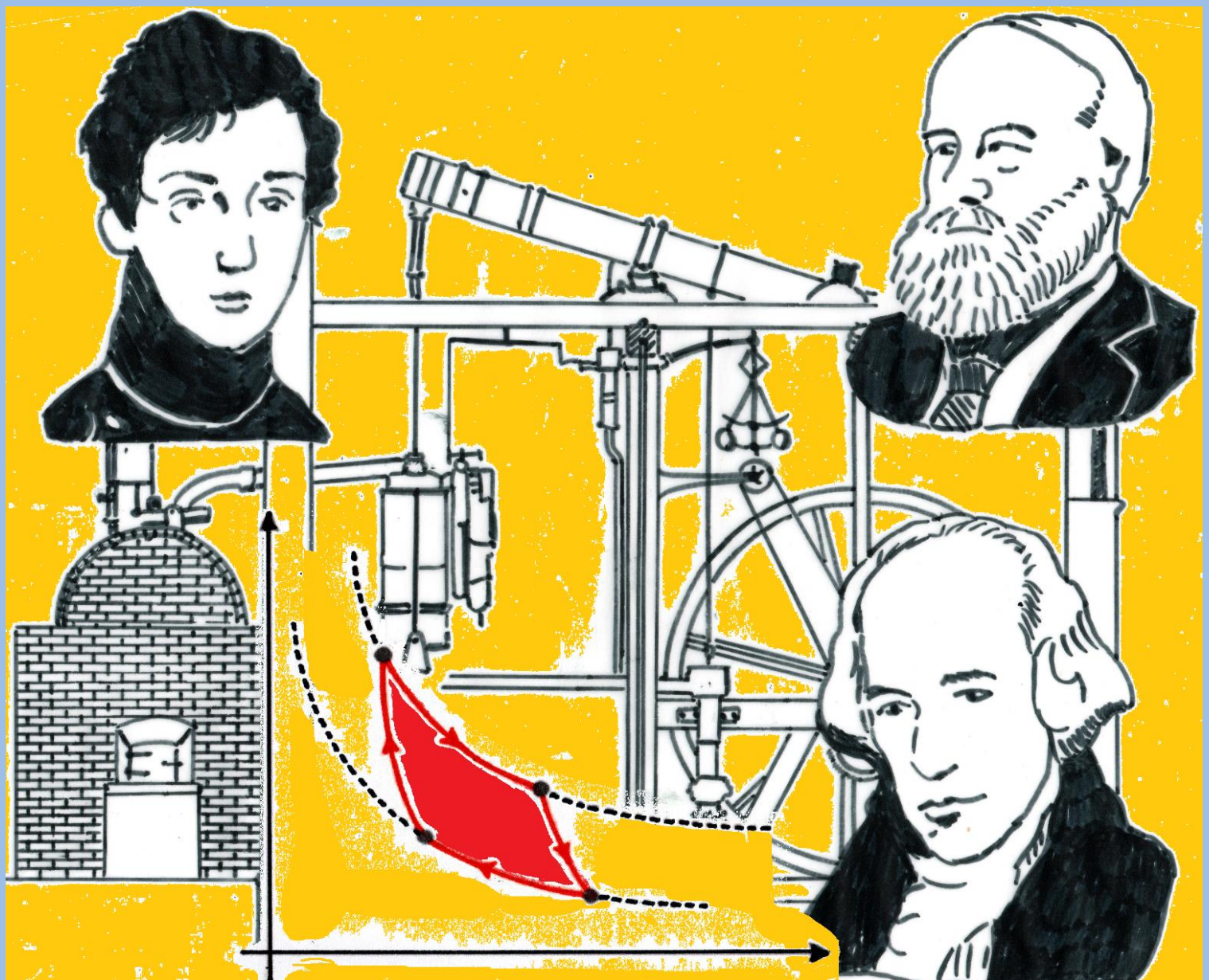


HISTÓRIA DAS MÁQUINAS TÉRMICAS E O DESENVOLVIMENTO DAS LEIS DA TERMODINÂMICA





**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE EDUCAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM EDUCAÇÃO EM CIÊNCIAS E
MATEMÁTICA**

**História das Máquinas Térmicas e o Desenvolvimento das Leis da
Termodinâmica.**

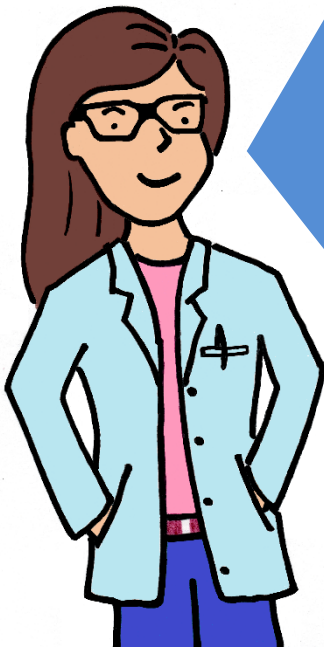
Produto educacional submetido como requisito parcial para obtenção do grau de *Mestre em Educação em Ciências e Matemática*, no Curso de Pós-Graduação em Educação em Ciências e Matemática, Área de Concentração em Ciência da Educação.

Autor: Nei Rogerio Rezende
Orientador: Claudio Maia Porto

1ª edição

2021

APRESENTAÇÃO



Olá, caros estudante e professor. Nesta pequena obra, nos encontraremos em algumas páginas para refletir sobre a natureza do desenvolvimento científico.

Nosso objetivo é enriquecer seus conhecimentos acerca de como a Ciência se constrói. Escolhemos para isto, contar, de forma breve, o surgimento e evolução das chamadas máquinas térmicas e sua influência impulsionadora para o desenvolvimento das leis da termodinâmica. A escolha deste tema foi motivada por sua riqueza histórica e pelo fato de que, neste caso em particular, as bases científicas teóricas foram estabelecidas quando os conhecimentos práticos sobre o assunto já eram aplicados em equipamentos havia mais de um século.

Espero que curtam ler um pouco sobre história da ciência e que esta leitura possa enriquecer suas aulas de física.

Aproveitem bastante.

Nos vemos nas próximas páginas.

Dra. Nat.

ÍNDICE

Capítulo I - A Inglaterra pré-Revolução Industrial.....	5
O contexto sociopolítico.....	5
O contexto econômico.....	8
Capítulo II - As primeiras máquinas térmicas	10
A máquina de Savery.....	10
A máquina de Newcomen.....	15
A máquina de Watt.....	17
Capítulo III - Discussões sobre a natureza do calor.....	24
As contribuições de Joseph Black.....	24
O calórico e os trabalhos de Benjamin Thompson.....	28
Capítulo IV – A primeira lei da Termodinâmica.....	31
Mayer, Joule e a controvérsia entre eles.....	32
Contribuições de Helmholtz e Colding.....	35
O equivalente mecânico do calor.....	39
Capítulo V - A segunda Lei da Termodinâmica.....	44
As ideias de Sadi Carnot.....	45
O ciclo de Carnot.....	48
As dúvidas de Kelvin e a visão esclarecedora de Clausius.....	52
Capítulo VI - Entropia.....	57
Processos reversíveis, irreversíveis e a flecha do tempo.....	57
Desenvolvimento do conceito de entropia.....	58
Entropia e desordem.....	63

A INGLATERRA PRÉ-REVOLUÇÃO INDUSTRIAL

O contexto sociopolítico

A partir do século XVI, a Inglaterra sofreu uma série de mudanças sociais, políticas e econômicas. Boa parte da população era composta por camponeses, donos das próprias terras ou que pagavam para utilizar terras de proprietários maiores. Essas famílias de pequenos produtores podiam utilizar, também, as terras chamadas comuns, que eram de uso coletivo e de onde podiam retirar lenha, utilizar como pasto e outras funções que contribuía com a sua sobrevivência.

Neste período, o rei Henrique VIII, ao romper relações com a Igreja de Roma, confiscou suas terras e as vendeu para os grandes proprietários. Estes também foram autorizados a cercar terras comuns, recebendo do rei as chamadas “cartas de cercamento”. Em geral, as terras passaram a ser utilizadas como pasto para ovelhas, que forneciam lã para a indústria têxtil.



Figura 1 - Retrato de Henrique VIII por Hans Holbein com data aproximada de 1537. Fonte: www.commonswikimedia.org

Como consequência do processo de cercamento, muitos camponeses pobres, que utilizavam estas terras, impedidos de utilizá-las, deixaram o campo, gerando uma população sem ocupação nas cidades. Houve descontentamento no campo e nas cidades e o rei impôs medidas repressoras, inclusive o encaminhamento de pessoas para casas de trabalho forçado.

Seguiram-se como soberanos na Inglaterra após Henrique VIII: Elizabeth I, Jaime I e Carlos I, filho de Jaime I, que assumiu o trono em 1625 e enfrentou conflitos que culminaram em uma guerra civil, a Revolução Puritana.

Em 1649, o exército revolucionário liderado por Oliver Cromwell, com o apoio da população, prendeu, julgou e decapitou o rei, sob a acusação de conspiração.



Figura 2 - Pintura retratando a execução de Carlos I. Obra atribuída a Jan Weesop com data aproximada de 1649. Fonte: www.commons.wikimedia.org

A Inglaterra, então, deixou de ser uma monarquia para tornar-se uma república. No entanto, Cromwell governou como um ditador e após sua morte, em 1658, a monarquia foi restaurada. Carlos II assumiu o trono, sucedido por Jaime II, seu irmão. O Parlamento, preocupado com a tendência absolutista do rei e apoiado por grandes proprietários rurais e comerciantes, depôs Jaime II em 1688. Assumiram o trono William III (Guilherme de Orange) e sua mulher Maria Stuart, filha de Jaime II. Guilherme de Orange teve assinar a Declaração de Direitos, que limitava seus

poderes e o proibia de governar sem o Parlamento. Esse movimento ficou conhecido como Revolução Gloriosa.



Figura 3 - Guilherme de Orange e Maria Stuart são coroados em 1688. Quadro de James Northcote de 1790. Fonte: www.commons.wikimedia.org

Todo esse processo revolucionário na Inglaterra consolidou um Estado burguês no qual se afirmaram as condições institucionais para a industrialização que se aproximava.

O contexto econômico

Até meados do século XVI, a economia inglesa baseava-se fortemente na produção e exportação de roupas. Porém, uma severa crise interrompeu a tendência de crescimento da economia entre 1550 e 1563 e aquela atividade sofreu forte queda, chegando a reduzir-se pela metade.

A partir de então, outras manufaturas começaram a ocupar papéis mais importantes na economia. As produções de ferro, armas e vidro cresceram consideravelmente a partir da metade do século XVI. No setor de armamentos, por exemplo, restrições financeiras dificultaram a compra de artilharia de outros países, artilharia esta, feita, em sua maior parte, de bronze. Como não possuíam cobre, principal metal para a produção de bronze, os ingleses se dedicaram à produção de armas com a matéria-prima disponível. Desenvolveram então, assistidos por alguns estrangeiros, novas técnicas para fundição de armas de ferro. Para se ter uma ideia, em 1575, a Inglaterra produzia algo em torno de 500 toneladas de artilharia de ferro e no fim do século, algo em torno de 1000 toneladas. As armas de ferro não tinham a mesma qualidade das de bronze, porém, eram mais baratas e de fácil manejo para equipar navios. Os ingleses haviam transformado uma situação adversa em algo vantajoso.

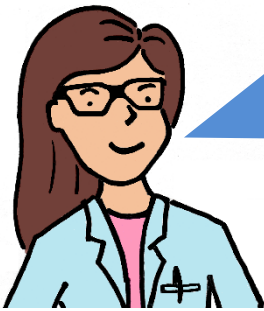
Mas todo desenvolvimento precisa de energia, e no século XVI a Inglaterra consumiu rapidamente o que tinha de florestas. A madeira era utilizada em todas as frentes: construção civil, aquecimento doméstico, construção naval e para a produção de carvão vegetal, que era o único combustível utilizado numa série de processos, como fazer ferro ou cozer tijolos e telhas.

Alguns dados indicam que uma crise de combustível explodiu nos anos de 1630. A falta de madeira e o conseqüente aumento de preço afetaram a produção de armas de ferro e a Inglaterra já não conseguia produzir armas suficientes para atender as próprias necessidades. Como resposta, além do aumento do comércio com os países escandinavos, que possuíam grande oferta de madeira, os ingleses inclinaram-se para o uso de um combustível que possuíam em abundância: o carvão mineral.

Este combustível já era bem conhecido pelos ingleses desde o século XIII. No entanto, havia temores que seu uso fosse prejudicial à saúde. Mas a necessidade fez com que tais temores fossem colocados de lado e o uso do carvão aumentou

significativamente, estando presente em inúmeras atividades: aquecimento doméstico, cozedura de tijolos e telhas, refinação de açúcar, produção de vidro e sabão, além, é claro, fundição de ferro.

Mas o aumento da demanda fez com que a profundidade das minas de carvão aumentasse e estas apresentassem problemas de inundação. Portanto, houve a necessidade do emprego de equipamentos capazes de retirar a água das minas com segurança. O uso do vapor para este fim começou a ser aplicado nas máquinas térmicas, assunto do próximo capítulo.



**Parece aula de história, não é?
Mas este capítulo mostrou que fatores sociais,
políticos e econômicos afetam diretamente os
avanços tecnológicos e científicos.**

II

AS PRIMEIRAS MÁQUINAS TÉRMICAS

Vimos no capítulo anterior que houve um aumento na produção de carvão mineral na Inglaterra quando este combustível substituiu a madeira em muitas frentes, e até as primeiras décadas do século XVIII a água nas minas era um problema importante a ser resolvido. Neste contexto surgem as máquinas térmicas.

A máquina de Savery

Nascido por volta de 1650, na região de Devon, sudoeste da Inglaterra, Thomas Savery foi o primeiro a produzir um equipamento de uso prático para elevar água utilizando vapor. É referido como Capitão Savery, mas não se sabe exatamente o porquê desta designação, visto que não se tem conhecimento de uma nomeação oficial.

Em julho de 1698, Savery conseguiu a concessão de uma patente de sua máquina a vapor para elevar água. Ele já havia conseguido outras patentes, entre elas, a de um moinho capaz de moer, polir chapas de vidro e polir pedras de mármore. Mas sua grande invenção foi a máquina a vapor para elevar água. Antes da concessão da patente, ele havia exibido um modelo de sua máquina para o rei Guilherme III. Em 1699, o parlamento estendeu o prazo de proteção da patente a ele concedida de 14 para 21 anos. Em junho deste mesmo ano, ele exibiu um modelo em funcionamento para a Royal Society, uma instituição destinada à promoção do conhecimento científico, em Londres.

Não se sabe exatamente quando as atenções de Savery se voltaram para a ideia de se levantar água usando fogo. Há mais de uma versão para este início. Segundo Desaguliers, Savery teve a ideia após ler o livro do Marquês de Worcester, *Século de Invenções*, publicado em 1661. Por esta versão, a descrição da máquina de Savery parece ter sido copiada de uma descrição semelhante do Marquês de Worcester. Savery negou e, supostamente, teria destruído todas as cópias do livro que conseguiu obter. Desaguliers relata também que uma versão atribuída ao próprio Savery era a de que ele tivera a ideia por acaso, após ter bebido vinho em uma taberna e jogado o frasco sobre o fogo. Ao perceber que o resto de vinho que havia ficado no frasco enchia o mesmo com vapor, ele enfiou a boca do frasco sob a superfície da água de uma bacia que usava para lavar as mãos, tendo, então, a água subido no

interior do frasco. Há, ainda, a versão de Switzer, pela qual Savery teria percebido a água subir pelo tubo de um cachimbo que imergira em água para lavá-lo ou resfriá-lo.

Não havendo comprovação de nenhuma das versões, o fato é que ele conseguiu colocar em funcionamento o motor a vapor para elevar água. Na época em que conseguiu sua patente, não se exigia que fossem arquivadas especificações do produto. No entanto, ele forneceu todas as especificações ao publicar, em 1702, *The Miner's Friend (A amiga do mineiro)*. No livro, ele descreve o equipamento e os usos aos quais ele seria aplicável.

A ideia de utilizar o vapor em máquinas não era nova. Em torno do ano 120 A.C. (não há consenso em relação a esta data), Heron de Alexandria construiu um dispositivo movido a vapor. Neste dispositivo, conhecido como eolípila, o vapor era usado para propulsão.



Figura 4 - Máquina de Heron

Água era transformada em vapor num recipiente colocado sobre o fogo. Este vapor seguia por tupos até uma esfera que possuía duas saídas em forma de “L” posicionados em lados opostos da esfera. A saída do vapor fazia com que a esfera girasse.

Em 1690, o francês Denis Papin também descrevera os princípios de funcionamento de uma máquina a vapor.

Em 1702, Savery montou uma fábrica para produzir seus motores. Vários deles foram colocados em funcionamento. Um desses motores, montado em Kensington, perto de Londres, sugou água a uma profundidade de dezoito pés (5,54m),

conseguindo erguê-la a uma altura de quarenta e dois pés (12,9 m). Na figura 5, temos um esquema simplificado da máquina de Savery. A caldeira injetava vapor no receptor. Quando o receptor era resfriado, o vapor condensava e a pressão em seu interior caía muito e a pressão atmosférica, por sua vez, fazia com que a água subisse para o receptor. Havia uma válvula que não deixava a água descer novamente. Então, injetava-se mais vapor no receptor que forçava a água a subir pelo tubo de força (veja figura 6 na próxima página). A máquina necessitava ser operada por uma pessoa.

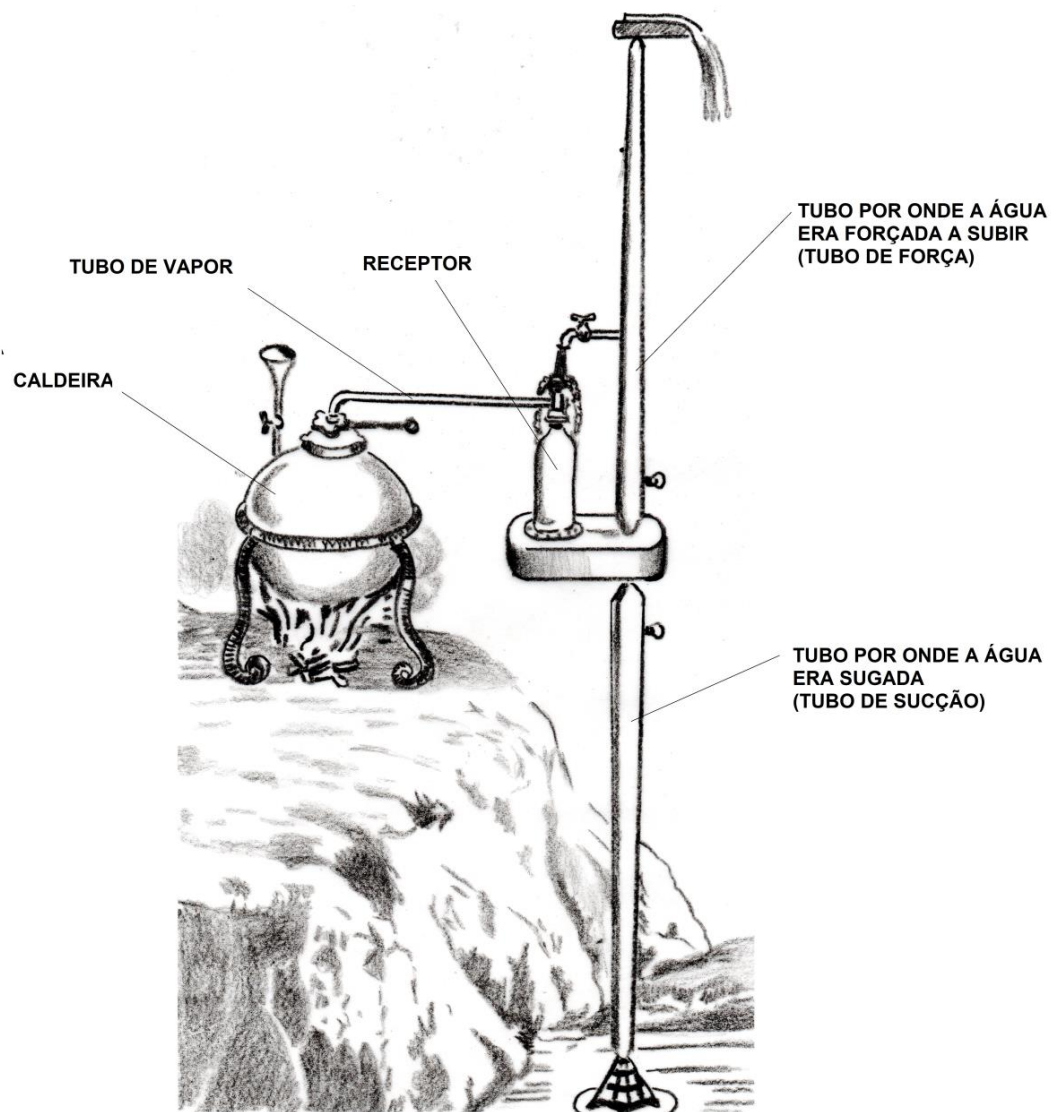


Figura 5 - Motor de Savery montado em Kensington

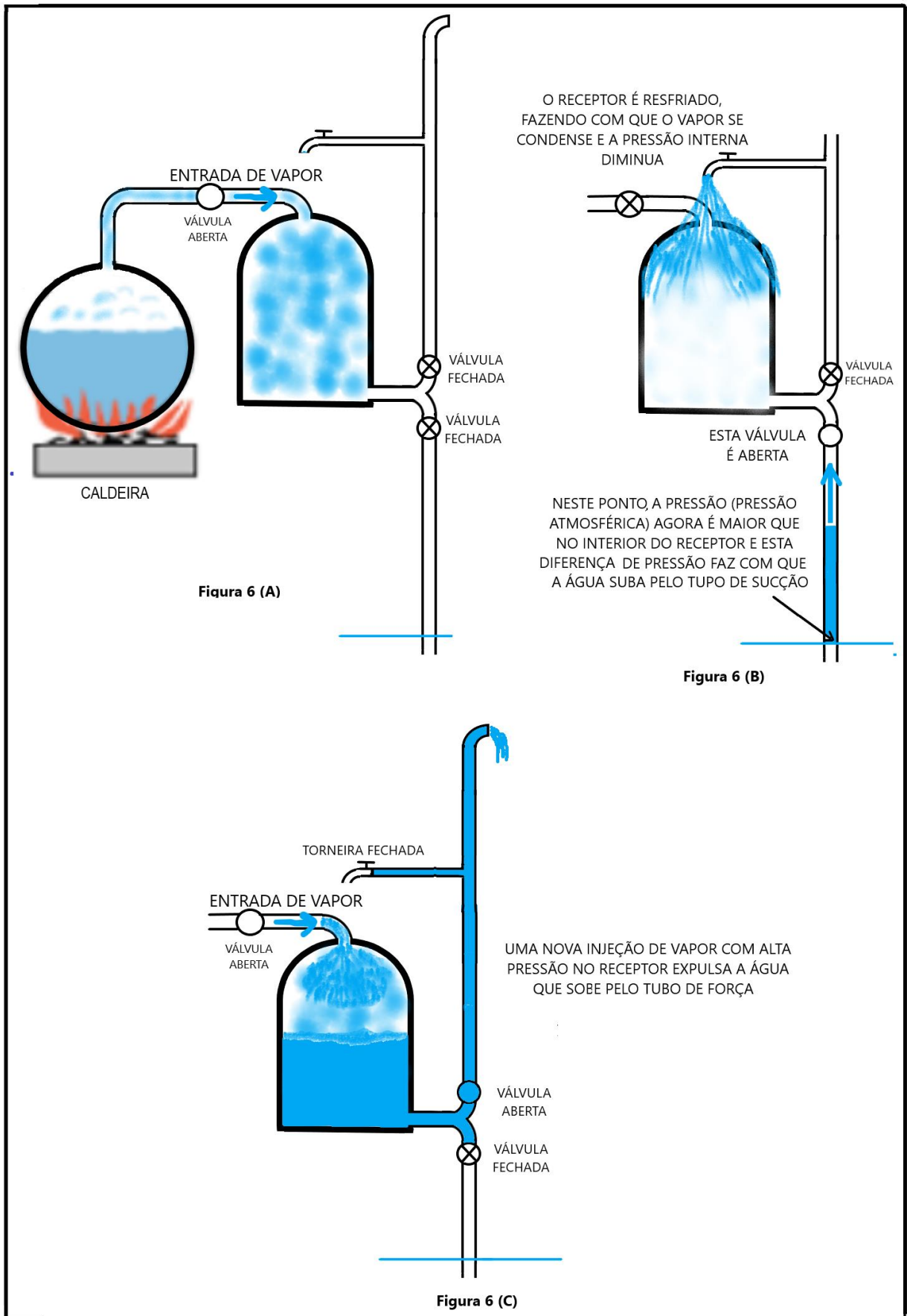


Figura 6 – Esquema simplificado de funcionamento de uma máquina de Savery.

A caldeira, o tubo de vapor e o receptor eram feitos de cobre, os tubos de sucção e força, de madeira. Ele podia sugar 3.120 galões (11.232 litros) de água por hora e custava cinquenta libras.

Savery acreditava que seu motor pudesse sugar água a uma profundidade entre 22 e 26 pés (entre 6,77m e 8,00m) e depois forçá-la a uma altura de até 80 pés (24,64 m). No entanto, suas peças e soldas não aguentavam altas pressões de vapor e, desta forma, seu funcionamento era satisfatório apenas em pequena escala, não tendo sucesso no bombeamento de água em minas. Seu trabalho, porém, pode ter contribuído para que Thomas Newcomen conseguisse produzir uma máquina que realizasse tal trabalho nas minas.

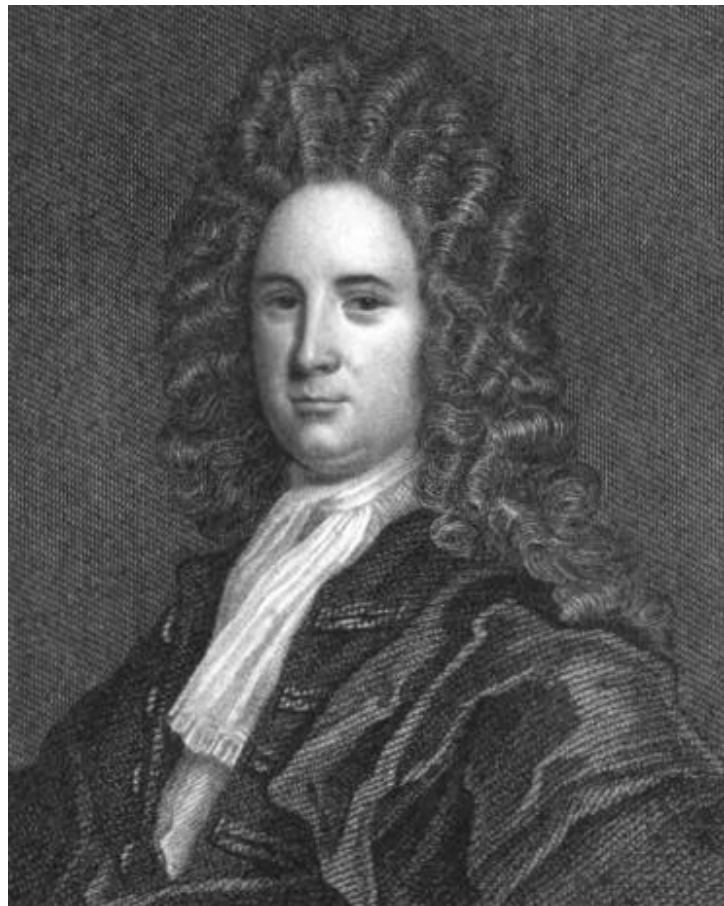


Figura 7 - Retrato de Thomas Savery impresso numa republicação de *The Miner's Friend* de 1829.

A máquina de Newcomen

Thomas Newcomen (1664-1729) também era de Devon, sudoeste da Inglaterra. Era um fabricante e comerciante de ferro e fornecia produtos para minas locais. Sua máquina era bem diferente da de Savery, pois ele utilizou um pistão e uma viga móvel em seu funcionamento. O vapor era condensado abaixo do pistão, com água “fria” injetada dentro do cilindro, criando um vácuo parcial. Desta forma, a pressão atmosférica empurrava o pistão para baixo dentro do cilindro. O cilindro era ligado a uma grande alavanca e na outra extremidade desta se pendurava a haste que bombeava a água. (Ver figura 8)

Acredita-se que Newcomen tenha produzido um ou mais motores experimentais antes da instalação do primeiro, em 1712, em uma mina de carvão. Esses motores eram máquinas grandes, com cerca de 10 m de altura em uma casa de máquinas com a caldeira montada sob o cilindro. O primeiro motor instalado elevou água a 50 metros.

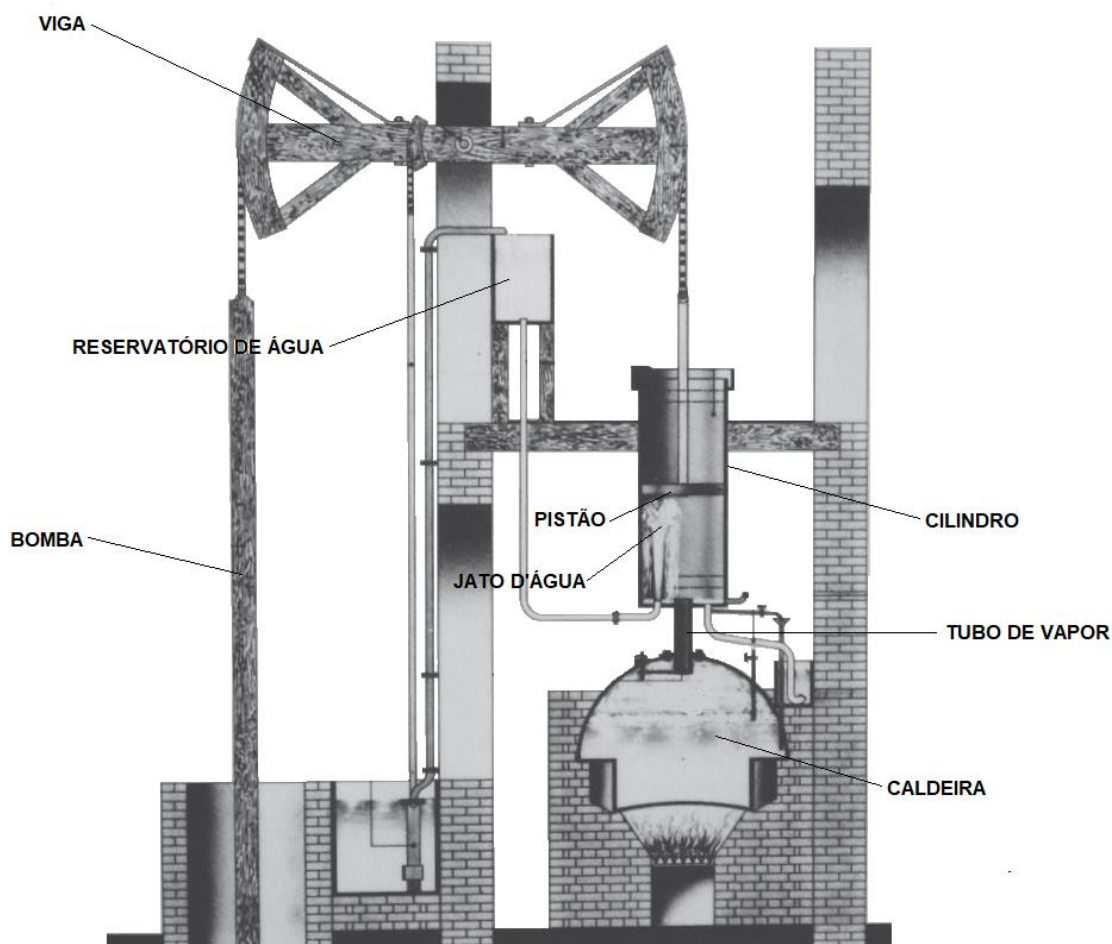


Figura 8 - Esquema de montagem de uma Máquina de Newcomen

Os motores de Newcomen eram pouco potentes e ineficientes em comparação com projetos posteriores, mas eram um avanço com relação à drenagem de minas e foram muito utilizados até que projetos com melhor rendimento os superassem. Os primeiros motores foram instalados em minas de carvão e minério e, apenas em 1726, foram utilizados para abastecimento de água, um em Londres e outro em Paris.

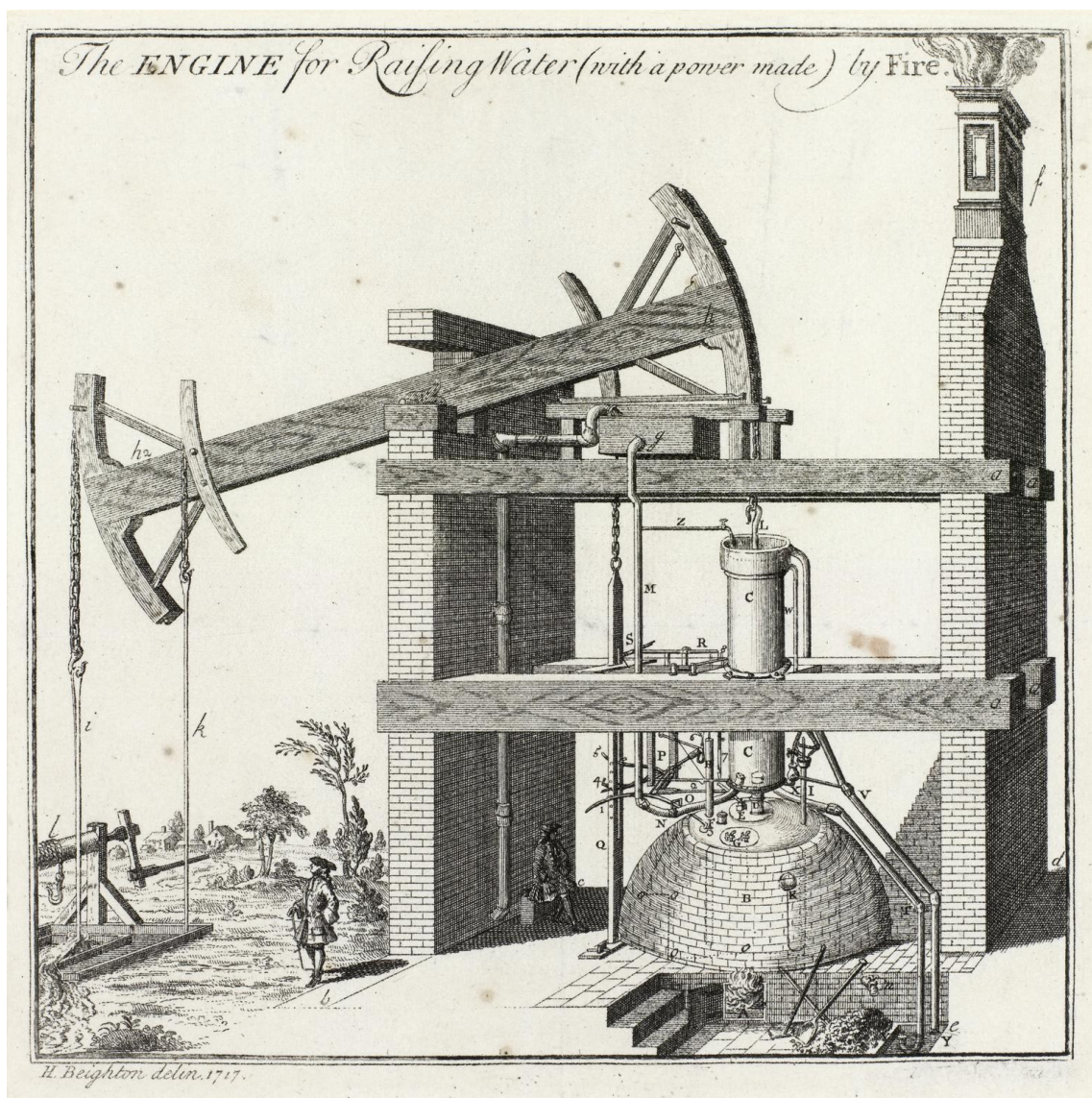
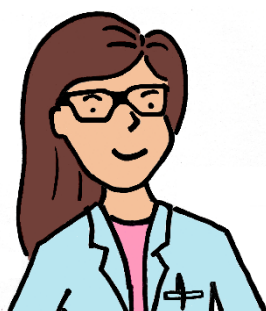


Figura 9 - Gravura de Henry Beighton do motor Newcomen em Griff, 1717.

Fonte: www.sciencemuseum.org.uk/objects-and-stories



Repare, pelo tamanho dos homens na imagem, que as máquinas de Newcomen eram estruturas bem grandes.

Até 1733 foram contruídas 93 destas máquinas. Estavam instaladas não só na Inglaterra, mas também na Bélgica, Hungria, Alemanha, Áustria, Suécia e França.

Thomas Newcomen permaneceu engajado na produção desses motores até sua morte, aos 65 anos, em 1729. Seus motores permaneceram praticamente inalterados até que John Smeaton (1724-1792) melhorou significativamente sua eficiência, mas foi James Watt (1736-1819), trabalhando ao mesmo tempo que Smeaton, quem apresentou a mudança mais significativa – o condensador separado. Essa alteração não apenas aumentou a eficiência das máquinas a vapor, mas abriu o caminho para melhorias nos motores a vapor nos próximos 100 anos.

A máquina de Watt

James Watt nasceu em Greenock, Escócia, em 1736. Era mecânico e trabalhou na Universidade de Glasgow como fabricante e reparador de instrumentos matemáticos. Nesta função, foi procurado pelo professor John Anderson e questionado sobre a possibilidade de consertar um modelo da máquina de Newcomen pertencente à Universidade.

Ao examinar a máquina, Watt percebeu que os inúmeros aquecimentos e resfriamentos do cilindro faziam com que a máquina consumisse muito combustível. De fato, ao resfriar o cilindro, a nova quantidade de vapor que entra nele, para um novo ciclo, acaba por ter uma boa parte condensada apenas pelo contato com as paredes “frias” do cilindro. A ideia de Watt foi, desta forma, a de não resfriar diretamente o vapor no cilindro e sim criar um condensador separado.

Nesta época, Watt estava imerso em um ambiente científico, longe da tecnologia prática e, portanto, não tinha experiência em construir máquinas em tamanho real. Porém, possuía a vantagem de poder construir modelos em escala de laboratório e ter contato com pensadores importantes. O sucesso da ideia de Watt do condensador separado e o conseqüente aumento no rendimento destas máquinas impressionou John Roebuck, um químico industrial que se dispôs a apoiar Watt financeiramente para que pudesse obter sua primeira patente em 1769.

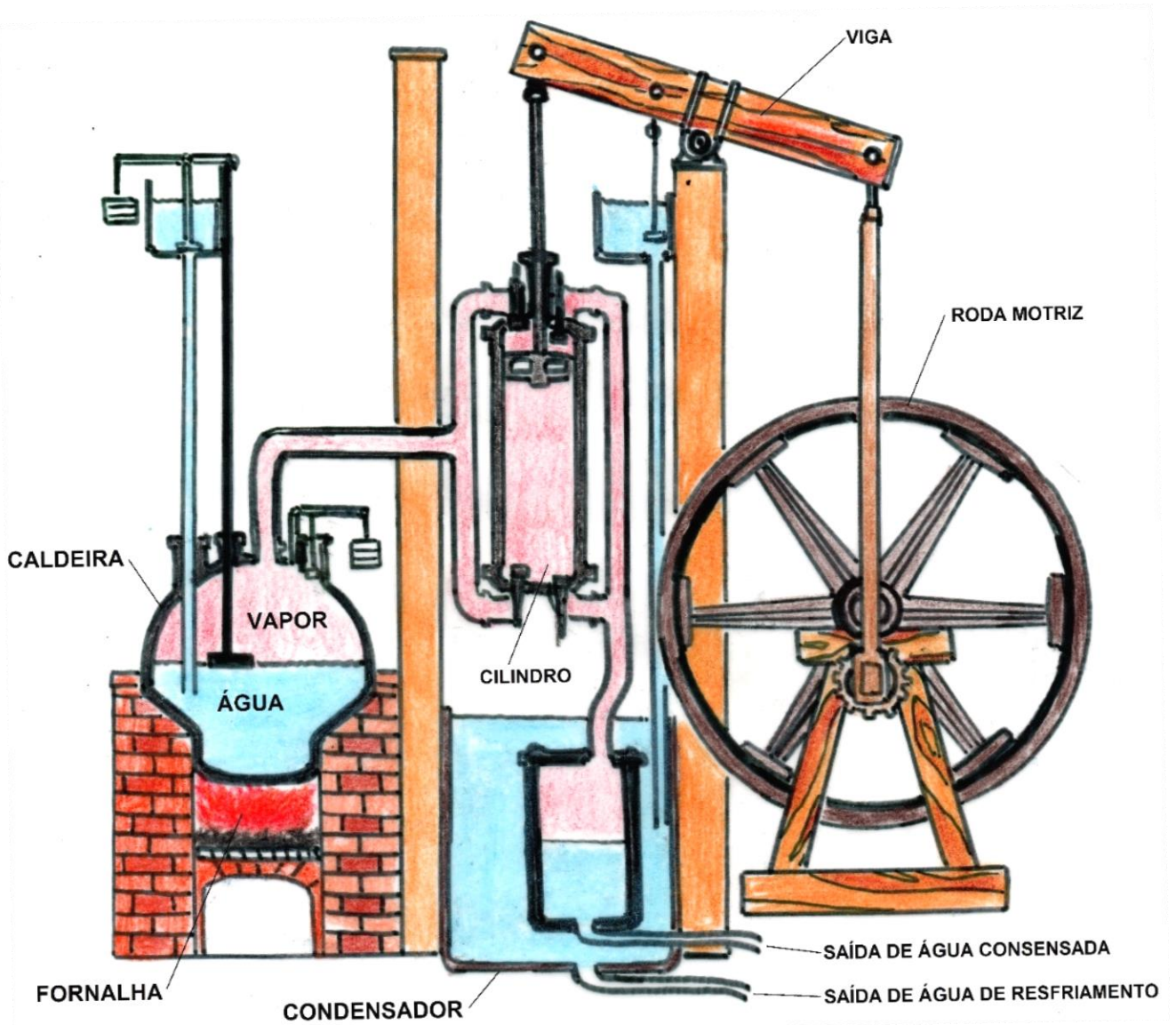


Figura 10 - Esquema de funcionamento de uma Máquina de Watt: o condensador separado evitava o resfriamento do cilindro a cada ciclo, aumentando o rendimento da máquina em relação aos modelos de Newcomen.

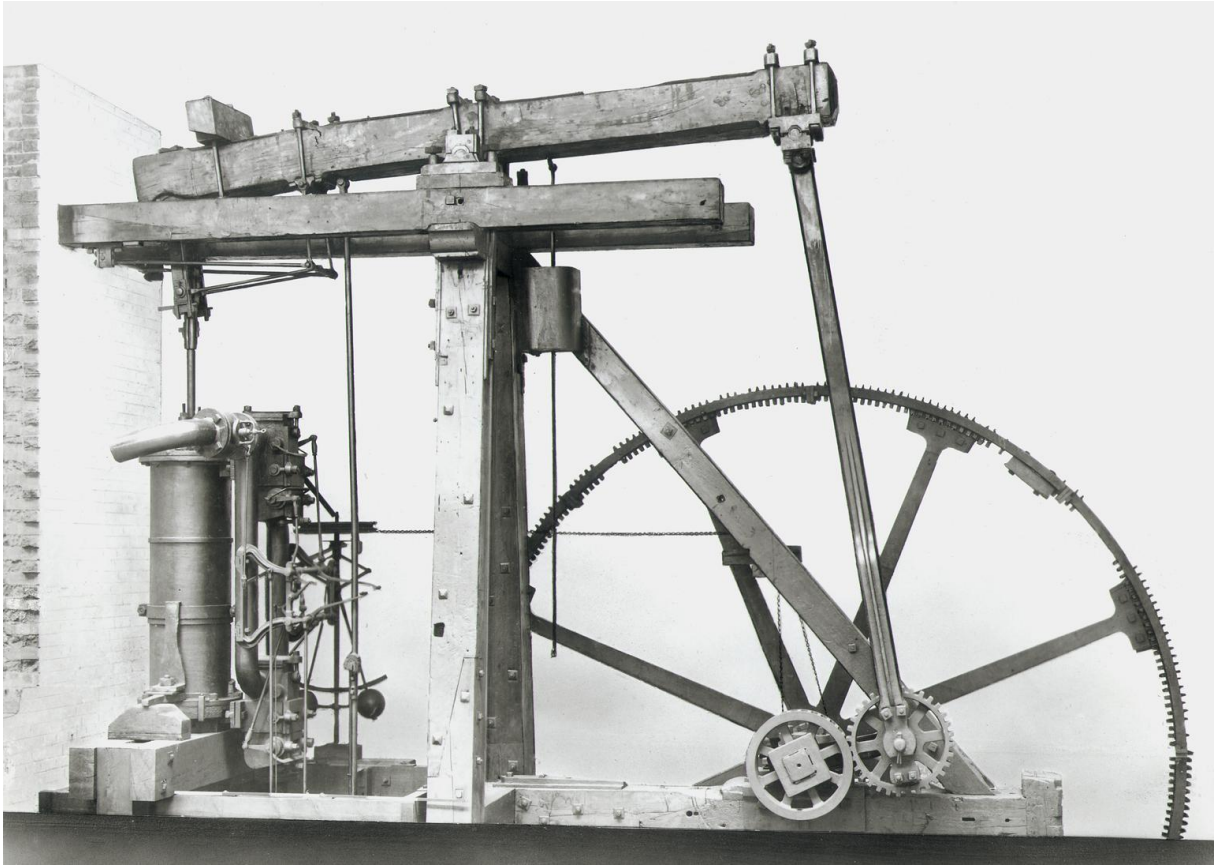


Figura 11 - Motor rotativo Boulton & Watt. Empregado nas obras Soho da Boulton & Watt, esse mecanismo é conhecido como o motor 'Lap', pois acionava várias máquinas de polimento de metais (ou 'lapidação').

Fonte: www.sciencemuseum.org.uk/objects-and-stories

Em contrapartida, Roebuck se tornou dono de dois terços dos lucros que a máquina viesse a gerar.

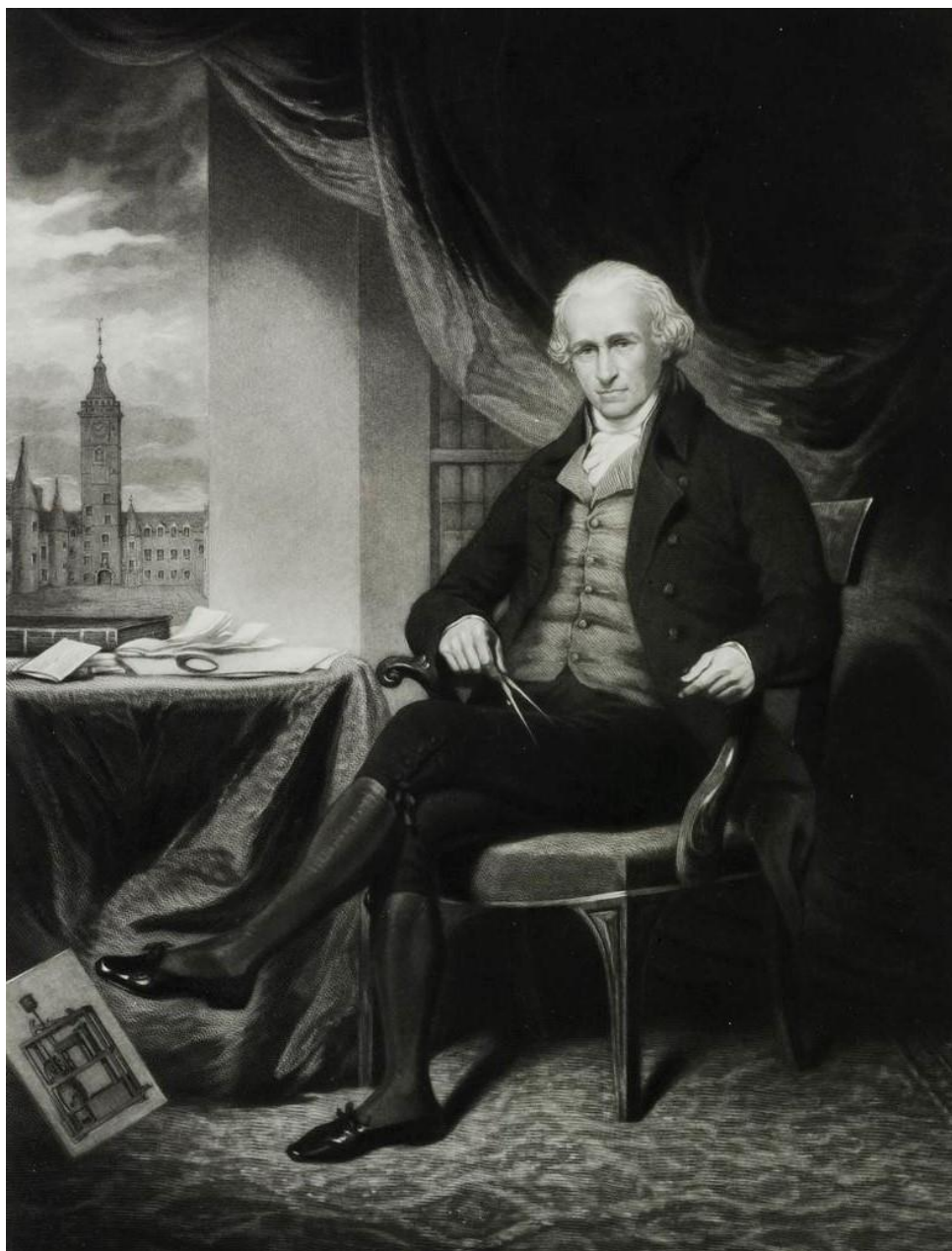
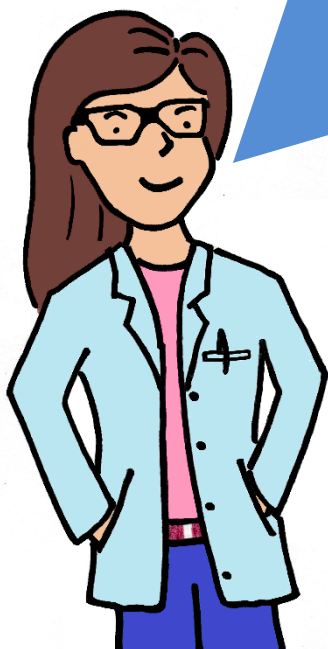


Figura 12 - Retrato de James Watt (1736-1819) por John Le Conte
Fonte: www.sciencemuseum.org.uk/objects-and-stories

Nesta época, Watt conheceu Matthew Boulton, dono de uma fábrica que produzia vários itens em aço. Boulton se interessou muito em fabricar as máquinas de Watt, dizendo que poderia produzi-las para todo o mundo. No entanto Boulton e Watt não conseguiram um acordo com Roebuck, dono de dois terços da patente, e Watt voltou a trabalhar como agrimensor até 1773. Neste ano, desfez sua sociedade com

Roebuck, e Boulton conseguiu adquirir de Roebuck os dois terços da patente das máquinas.

Watt e Boulton tornaram-se sócios estabelecendo a firma Boulton & Watt. A fabricação das máquinas começou em 1775 e Watt aperfeiçoou-as e adaptou-as para vários tipos de usos como moinhos de lã e algodão, fundições de ferro, etc. Nos primeiros dez anos, a empresa vendeu 108 máquinas e, em 1800, Watt já havia instalado quinhentas máquinas no país.



Observe que as máquinas térmicas surgiram da necessidade de se retirar água das minas e foram se tornando cada vez mais presentes na sociedade. No entanto, elas eram construídas por engenheiros e mecânicos práticos. Não havia uma teoria embasando ou explicando seu funcionamento.

O aumento da dependência da sociedade com relação às máquinas gerava a necessidade, cada vez maior, de um aumento de seu rendimento.

A busca, por cientistas, das explicações teóricas para o funcionamento destas máquinas e também pelo aumento de seu rendimento serviu de impulso para o surgimento da Termodinâmica como ciência. Isto é interessante: a teoria impulsionada pela prática no processo de desenvolvimento científico. Assim como a Ciência impacta a tecnologia a tecnologia impacta a Ciência.

As máquinas térmicas transformando a sociedade

Com o aperfeiçoamento das máquinas a vapor, estas passaram a ser utilizadas não apenas para retirar água das minas, mas com diversos outros propósitos, como mover locomotivas, navios e máquinas industriais.

Na indústria têxtil, as máquinas de tecer a vapor chegaram na primeira metade do século XIX. Elas permitiram que as fábricas não mais precisassem se estabelecer obrigatoriamente próximas a rios, com o objetivo de aproveitar a força da água para movimentar seu maquinário, e começaram a se concentrar em cidades próximas a locais com disponibilidade de carvão. Outra consideração é que, com estas máquinas, os industriais passaram a empregar cada vez mais mão de obra feminina e infantil. Para se ter uma ideia, com as máquinas anteriores, um tecelão adulto podia tecer duas peças de pano para camisa por semana, enquanto um adolescente operando um tear a vapor, tecia, no mesmo período, sete peças similares. (Houve neste período muita exploração de mão de obra infantil na indústria têxtil. As crianças e adolescentes recebiam menos que os adultos, muitas vezes apenas alojamento e alimentação, e seus dedos finos eram ideais para a tarefa de atar os fios que se quebravam em meio à trama)

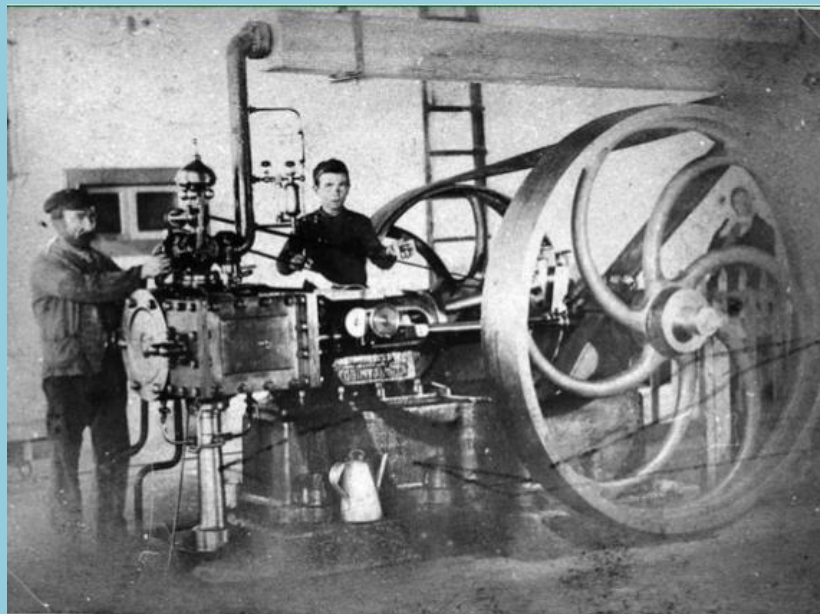


Figura 13 - Tear a vapor. Fonte: es.slideshare.net/rillaryalvesj/a-atividade-industrial/19

O aumento na produção de mercadorias trouxe a necessidade de meios de transporte mais eficientes e rápidos para levá-las aos locais de destino. Neste contexto, as máquinas térmicas permitiram a entrada em operação das locomotivas a vapor. Os trilhos já eram usados desde o século XVI na mineração, mas os vagões eram puxados por cavalos.

Em 1804, o “cavalo mecânico” do inglês Richard Trevithick realizou sua viagem inaugural. Era um projeto rudimentar e poucas pessoas acreditavam no seu sucesso. O inventor foi desafiado pelo proprietário de uma mina, e no dia 13 de fevereiro de 1804 sua máquina mostrou ser capaz e transportar tanto pessoas quanto materiais. No entanto, as locomotivas conquistaram respeito após alguns aperfeiçoamentos implementados pelo também inglês, George Stephenson.

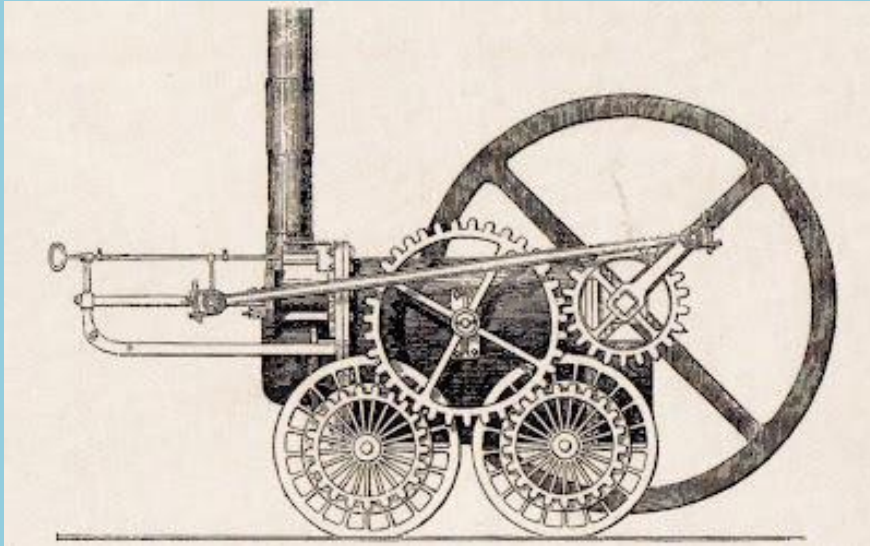


Figura 14 - O "cavallo mecânico" de Trevithick. Fonte: vidademaquinista.blogspot.com



Figura 15 - Locomotiva 'Rocket', projetada por Robert Stephenson e produzida por Robert Stephenson & Co., em 1825. Foi a vencedora nas provas de locomotivas realizadas em Rainhill, em 1825, para decidir a força motriz da Ferrovia Liverpool & Manchester. Chegou a atingir a velocidade de 30 milhas por hora (aproximadamente 48 km/h).

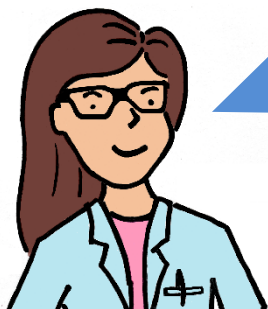
Fonte: www.sciencemuseum.org.uk/objects-and-stories

III

DISCUSSÕES SOBRE A NATUREZA DO CALOR

A invenção do termômetro e seu aperfeiçoamento tornaram possíveis estudos quantitativos sobre o aquecimento e o resfriamento de materiais. Galileu construiu o primeiro termômetro no final do século XVI. O dispositivo apresentava muitas limitações além de não possuir uma escala termométrica, o que o tornava apenas um termoscópio, isto é, indicava a ocorrência de variações de temperatura sem valores numéricos.

Nos séculos XVII e XVIII muitos outros destes dispositivos foram construídos. Para termos uma ideia, em 1772, em um livro chamado *Recherches sur les Modifications de l'atmosphère* (Pesquisas sobre mudanças atmosféricas), o suíço Jean-André Deluc registrou a existência de cerca de sessenta escalas termométricas.



Sessenta escalas, isto mesmo. Aqui podemos notar que muitas pessoas trabalham em torno de um mesmo assunto e o desenvolvimento científico tem este caráter coletivo.

Até meados do século XVIII não havia uma distinção clara entre “quantidade de calor” e “grau de aquecimento”, que era indicado pelo termômetro. Francis Bacon, em 1620, e os membros da Academia Florentina, por volta de 1650, no entanto, mostraram evidências da distinção entre temperatura e calor.

As contribuições de Joseph Black

Joseph Black (1728-1799), afirmou que o calor era uma quantidade física mensurável e diferente daquela indicada pelo termômetro, apesar de serem relacionadas. Black era médico. Havia estudado na Universidade de Glasgow e na Universidade de Edinburgh. Foi professor na Universidade de Glasgow, onde fez suas principais descobertas entre os anos de 1759 e 1762.

Para Black, podia-se perceber que o calor se difundia dos corpos mais quentes para os mais frios até se atingir um estado de equilíbrio. Black toma então como uma das leis mais gerais do calor o fato de que corpos colocados num mesmo ambiente atingem a mesma temperatura após determinado intervalo de tempo.

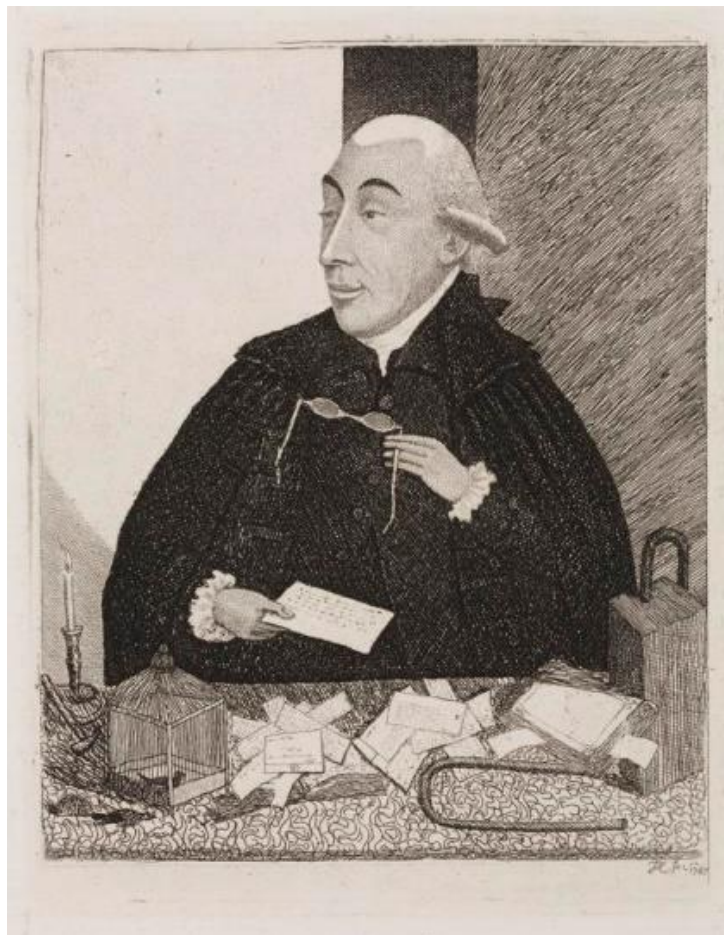


Figura 16 - Gravura de Joseph Black(1728-1799) palestrando. Assinado por JK fect, 1787.
Fonte: www.sciencemuseum.org.uk/objects-and-stories

Alguns estudiosos tentavam explicar este equilíbrio, como o Dr. Hermann Boerhaave, professor de medicina em Leyden, na Holanda. Para ele o equilíbrio indicava que havia uma quantidade igual de calor em cada igual porção de espaço onde estavam os corpos. Pieter Van Musschenbroek, professor de filosofia natural também em Leyden, apresentou sua própria explicação: para ele o calor era distribuído entre os corpos não de forma proporcional a seus pesos, mas proporcional a seus volumes. Observe que, nos dois casos, há claramente a ideia de uma substância “calor”.

Black considerava que estas explicações eram precipitadas e confundiam calor com temperatura. Para ele era claro que se tratavam de coisas diferentes e deviam ser separadas.

Baseando-se em experimentos, realizados por Fahrenheit e descritos pelo Dr. Boerhaave, sobre a mistura de porções de água, bem como de porções de água e mercúrio, Black observou que uma mesma quantidade de calor tinha mais efeito no aquecimento do mercúrio que no aquecimento de um mesmo volume de água. Ele imaginou, então, que o mercúrio tinha menos “capacidade para calor” que a água. Generalizou a ideia para misturas de diferentes líquidos e volumes e concluiu que aquele que possuía a menor “capacity for heat”(capacidade para calor) variava mais sua temperatura. Muitos outros nomes foram dados para esta característica dos materiais por outros cientistas, mas foi o físico sueco Johann Carl Wilcke (1732-1796) que utilizou “specific heat” (calor específico), o mais utilizado hoje em dia.

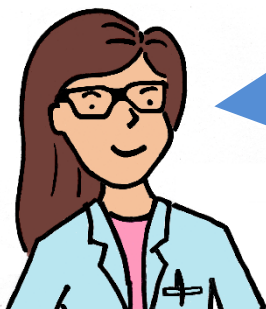
Em suas conclusões sobre experimentos com misturas de líquidos, Black levava em consideração que havia uma conservação do calor, suposição também já feita por Brook Taylor (685-1731) em experimentos envolvendo porções de água quente e fria. Devemos observar que o calor era tratado como uma substância material, o que estava de acordo com o princípio da conservação da matéria aceito na época.

Joseph Black realizou muitas outras experiências, entre elas, várias envolvendo mudanças de estado. Havia uma crença de que se um corpo estava em sua temperatura de fusão, bastava apenas uma pequena quantidade de calor para derretê-lo completamente. Ele concluiu que, ao contrário do que se acreditava, havia uma grande quantidade de calor latente envolvida. Ele é o autor da expressão “calor latente”.

Já existiam outros estudos sobre a natureza do calor e não havia consenso sobre o tema. Francis Bacon, em 1620, Robert Boyle, em 1665 e 1673 e Hermann Boerhaave, em 1732, já haviam se debruçado sobre este tema. Bacon acreditava que calor é movimento e esta ideia foi adotada por vários seguidores.



Figura 17 - Retrato de Sir Francis Bacon, filósofo inglês de destaque nos séculos XVI e XVII, por A. Bannerman. Fonte: www.sciencemuseum.org.uk/objects-and-



Observe que já havia estudos sobre a natureza do calor mais de um século antes dos experimentos de Joseph Black e não havia consenso. Controvérsias fazem parte do desenvolvimento científico.

O calórico e os trabalhos de Benjamin Thompson

A maioria dos filósofos franceses e alemães defendiam que o movimento não era das partículas do próprio corpo, e sim das partículas de um fluido material que estava contido nos poros dos corpos quentes, entre suas partículas. Uma matéria que se imaginava presente por todo o universo.

O termo calorique (**calórico**), para se referir a este fluido, surgiu pela primeira vez em 1787, em "*Méthode de nomenclature chimique*" (Método de Nomenclatura Química) de autoria de Lavoisier e outros cinco autores.

As ideias sobre o calórico variavam entre seus adeptos, mas tinham pontos em comum: era um fluido cujas partículas se repeliam fortemente; suas partículas eram atraídas pelas partículas da matéria comum; podia ser "sensível", espalhando-se nos espaços vazios da matéria, e a temperatura de um corpo era proporcional à quantidade deste calórico sensível; podia ser "latente", combinado com as partículas da matéria comum e, neste caso não era perceptível através de medidas da temperatura do corpo; não podia ser criado ou destruído e possuía peso desprezível.

Uma obra de divulgação científica de grande credibilidade no século XIX, "Conversations on chemistry: in which the elements of that science are familiarly explained and illustrated by experiments" (Conversas sobre química: nas quais os elementos dessa ciência são familiarmente explicados e ilustrados por experimentos), de Jane Marcet, afirmava que o calórico podia ser encontrado em diversas formas, mas as principais eram o "calórico livre" e o "calórico combinado". Explicava vários fenômenos com a teoria. A dilatação dos materiais, por exemplo, era explicada pelo fato de o "calórico livre" permear todos os corpos, forçando um afastamento de suas partículas.

O livro explicava muitos outros fenômenos. O fato de, durante uma mudança de estado, a temperatura de uma porção de neve não se alterar, por exemplo, ocorria porque o calórico se acumulava na forma "combinada" não sendo percebido, pois não estava na forma "livre".

A teoria do calórico possuía um bom poder explicativo para os diversos fenômenos associados à temperatura e ao calor, mas recebia críticas. Entre os críticos estava Benjamin Thompson (1753-1814).

Benjamin Thompson nasceu em Massachusetts, Estados Unidos. Foi espião dos ingleses durante a guerra da independência e deixou os Estados Unidos com as tropas inglesas. Serviu brevemente na Inglaterra como tenente coronel, trabalhando na construção e aperfeiçoamento de armas de fogo. Após deixar a Inglaterra, se estabeleceu em Munique, onde atuou como engenheiro militar, administrador e recebeu o título de Conde. Escolheu o nome Rumford em homenagem à cidade onde sua primeira esposa nasceu.

Trabalhando na perfuração de canhões em Munique, interessou-se em investigar o calor produzido no processo. Realizou experimentos com o objetivo de descobrir a origem daquela grande quantidade de calor. Já se sabia, desde há muito tempo, que o calor podia ser produzido por atrito. No entanto, como isto ocorria ainda era questionado. Havia ou não havia o fluido ígneo (calórico)?

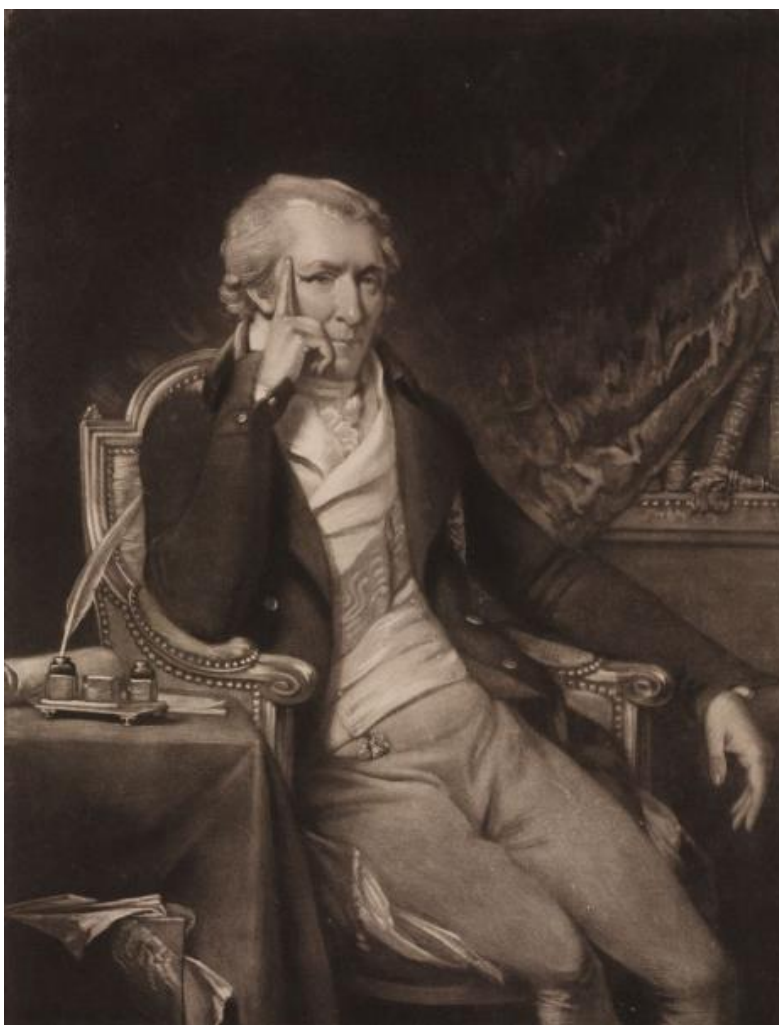


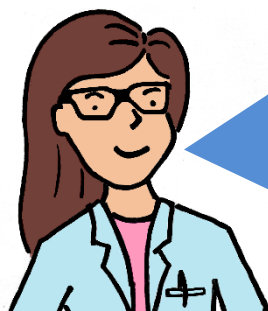
Figura 18 - Gravura do Conde Rumford, (1753-1814) aos 45 anos em 1798.

Fonte: www.sciencemuseum.org.uk/objects-and-stories

Primeiramente, ele pesquisou se o calor produzido durante a perfuração do canhão era devido à retirada de material (lascas) e consequente liberação de calórico. Em outra experiência, utilizou cavalos para fazer girar um cilindro metálico pressionado contra uma broca sem corte, envolvendo o cilindro com flanela para evitar perdas de calor. Realizou o procedimento também retirando o ar da região do contato da broca com o cilindro e, numa quarta experiência, mergulhou o mecanismo em água, que chegou a ferver com a liberação do calor.

Após todas as experiências, Thompson concluiu que a produção de calor pelo atrito parecia ser inesgotável e, desta forma, era pouco provável que se tratasse de uma substância material. Afirmou então que a grande quantidade de calor produzida só podia ser devida ao movimento do próprio material.

Os argumentos do Conde Rumford não colocaram um fim à teoria do calórico. Não há um fato específico que explique seu enfraquecimento e posterior abandono em torno de 1850. No entanto, podemos dizer que fatores como o cálculo do equivalente mecânico do calor e a formulação do princípio da conservação da energia contribuíram fortemente para o fim do calórico.



Você notou neste capítulo que vários pesquisadores realizaram experimentos acerca da natureza do calor. Deve-se salientar que quando se realiza uma observação ou experiência, já existe uma expectativa teórica prévia do pesquisador. Observações significativas partem de concepções teóricas preexistentes. Segundo o filósofo da ciência Thomas Kuhn, estes pressupostos teóricos fazem parte de um paradigma.

IV

A PRIMEIRA LEI DA TERMODINÂMICA

O que tratamos como 1ª Lei da Termodinâmica é uma expressão do Princípio da Conservação da Energia. De maneira aplicada a um sistema - que pode ser uma amostra de gás, por exemplo, como normalmente abordado nos livros didáticos de física - podemos expressá-la como:

$$Q = \tau + \Delta U$$

onde:

Q é o calor trocado pelo sistema com o ambiente externo;

τ é o trabalho realizado pelo sistema;

ΔU é a variação da energia interna do sistema.

No entanto, o que nos parece simples quando abordado no livro, para se consolidar contou com a contribuição de vários cientistas que desenvolveram trabalhos sobre o tema. No livro *A tensão essencial: estudos selecionados sobre tradição e mudança científica*, o filósofo Thomas Kuhn classifica o princípio da conservação da energia como um exemplo de descoberta simultânea, no qual vários pesquisadores desenvolveram trabalhos independentes num período de tempo relativamente curto. Ainda que, na época, alguns destes trabalhos não apresentassem tantas semelhanças, hoje podemos dizer que eles convergiam para a ideia da conservação da energia.

James P. Joule, Robert Julius Mayer, Hermann von Helmholtz e Ludwig A. Colding enunciaram publicamente versões da conservação da energia entre 1842 e 1847. Outros cientistas como Sadi Carnot, Marc Séguin, Karl Holtzmann e Gustave A. Hirn chegaram à conclusão de que calor e trabalho mecânico poderiam ser convertidos um no outro. Karl Mohr, William Grove, Michael Faraday e Justus von Liebig descreviam fenômenos naturais como manifestações da mesma “força”, que podia se apresentar de várias formas, mas não podia ser criada do nada ou destruída. Todas estas ideias ocorreram num período de aproximadamente pouco mais de quinze anos, na primeira metade de século XIX.

Por outro lado, a invenção da pilha por Alessandro Volta, em 1800, possibilitou a realização de vários processos de conversão, como por exemplo, de corrente elétrica em calor, e mais tarde, a produção de efeitos magnéticos a partir da corrente elétrica. O aumento de experimentos envolvendo estes processos de conversão implementado pela invenção da pilha, aliado a vários processos de conversão que já eram observados, como nas máquinas térmicas, onde o calor produzia trabalho mecânico, compõe um dos fatores que podem ter guiado os cientistas na busca pela comprovação de um princípio de conservação.

Outro fator de influência nesta busca, era o interesse pelas próprias máquinas e seu rendimento. Para uma quantificação das conversões, isto é, saber quanto de uma forma de energia se transformava em outra, o interesse pelas máquinas contribuiu principalmente com o conceito de trabalho ou “efeito mecânico”, como era chamado, definido como o produto do peso que uma máquina era capaz de erguer até determinada altura, que era utilizado na avaliação de rendimento das mesmas.

Além destes fatores, há indícios de que pelo menos seis dos doze cientistas citados no início deste capítulo acreditavam, por questões filosóficas, num princípio unificador de fenômenos. A crença de que, nos fenômenos naturais, algo se conservava era um princípio filosófico importante e comum entre os pesquisadores da época, que pode ser observado em vários episódios da História da Ciência.

Entre todos os cientistas que de alguma forma desenvolveram trabalhos relacionados à 1ª lei da Termodinâmica, ou princípio da conservação da energia, vamos relatar a seguir, episódios históricos envolvendo Mayer, Joule, Helmholtz e Colding, aqueles que enunciaram formalmente o princípio.

Mayer, Joule e a controvérsia entre eles

O médico alemão Julius Robert Mayer (1814 – 1878) foi, se não o primeiro, um dos primeiros a enunciar o princípio da conservação da energia. Em viagem num navio holandês no verão de 1840, num porto a noroeste de Java, principal ilha da Indonésia, ao retirar sangue de europeus no navio, impressionou-se com a diferença de cor entre o sangue venoso retirado das pessoas naquela região, com relação ao mesmo sangue retirado na Europa. O sangue venoso retirado na Europa era bem mais escuro. Mayer conhecia os trabalhos de Lavoisier sobre o calor dos corpos dos animais, que seria resultado de combustão ou oxidação, sendo que o sangue arterial transportava

oxigênio para estas reações nas células e o sangue venoso transportava o gás carbônico produzido.

Segundo Mayer, para manter a temperatura corporal constante, a produção de calor corporal é maior nas regiões mais frias o que causa a maior diferença de coloração entre o sangue arterial e o sangue venoso, fato que explicaria esta diferença ser menor nas regiões de clima quente. Continuando a pensar a respeito, Mayer imaginou que existe uma associação entre o alimento ingerido e as quantidades de calor que podem ser produzidas pelo ser vivo, seja como calor corporal ou produzido por esforço mecânico deste mesmo ser.

Em 1841, Mayer enviou suas ideias ao editor de uma revista de divulgação científica, mas seu trabalho não foi aceito para publicação por conter erros em conceitos considerados básicos como queda de corpos e adição vetorial de forças.



Figura 19 - Fotogravura de Julius Robert Mayer (1814-1878)
Fonte: www.sciencemuseum.org.uk/objects-and-stories

Em 1842, após aperfeiçoar seu trabalho, Mayer conseguiu publicá-lo. O artigo era intitulado *Bemerkungen über die Kräfte der unbelebten Natur* (Observações sobre as forças da natureza inanimada) e nele Mayer sugeria a existência de algo que podia assumir diferentes formas, podendo transformar-se de uma forma em outra, e cuja quantidade não variava. Mayer a chamou de “força”, mas, hoje, sabemos que estas “forças” são as várias formas de energia. Ele calculou um valor para a equivalência entre trabalho mecânico e calor, que nas unidades de hoje seria 3,6 J/cal e, já na época, admitia que calor, movimento (energia cinética) e força de queda (energia potencial gravitacional) eram formas diferentes de uma mesma coisa. Algum tempo depois, Mayer enviou um trabalho mais detalhado para publicação, mas não obteve êxito.

Mayer envolveu-se em uma controvérsia com Joule sobre a prioridade da publicação de trabalhos relacionados à conservação da energia. O primeiro trabalho de Joule, associado ao tema, foi publicado em 1843: *On the calorific effects of magneto-electricity and on the mechanical value of heat* (Sobre os efeitos caloríficos da magneto-eletricidade e sobre o valor mecânico do calor). Nele, Joule tratava do calor produzido por bobinas percorridas por uma corrente elétrica. Ele afirmava que o calor gerado é diretamente proporcional ao quadrado da corrente. Em uma primeira medida, obteve para o equivalente mecânico do calor um valor, nas unidades atuais, de 4,8 J/cal. Ele apresentou, ainda, valores obtidos em outras medidas, que variavam de 3,2 J a 5,5 J/cal e citou os trabalhos de Benjamin Thompson sobre a produção de calor por atrito para fortalecer a relação entre calor e movimento. Segundo o próprio Joule, o trabalho publicado não despertou muito interesse.

Dois anos mais tarde, Joule descreveu sua famosa experiência do aquecimento de água utilizando pás, mas, ainda, com resultados variando muito. Apenas em 1847 ele obteve resultados consistentes. Joule então apresentou este novo trabalho (*Sobre o equivalente mecânico do calor, conforme determinado pelo calor desenvolvido pela fricção de fluidos*) na reunião da Associação Britânica para o avanço da Ciência, em Oxford, e impressionou os presentes, inclusive William Thomson (Lorde Kelvin).

A partir deste período entra em cena a controvérsia entre Mayer e Joule. Mayer pleiteava a prioridade das descobertas sobre as transformações entre trabalho e calor. Há trocas de acusações entre ambos e a controvérsia se estende por muitos anos. A

falta de reconhecimento por seu trabalho e as controvérsias deprimiram Mayer, que chegou a tentar suicídio. Ele morreu em 1878, esquecido pela comunidade científica.

É interessante observar que Joule, filho do dono de uma cervejaria, tinha em comum com Mayer o fato de serem cientistas “amadores” e por isso terem dificuldade em apresentar seus trabalhos na Academia de Ciências.

Apesar de Robert Mayer ter publicado sua formulação do princípio da conservação da energia mais de um ano antes de Joule, este último foi eternizado como unidade de energia no Sistema Internacional de Unidades. Pesaram neste fato, o longo e meticuloso trabalho experimental realizado por ele na determinação do equivalente mecânico do calor e também o apoio de William Thomson (Lord Kelvin) às suas ideias.

Contribuições de Helmholtz e Colding

Hermann von Helmholtz nasceu em Postdam, Alemanha, em 31 de agosto de 1821. Desde cedo interessou-se em estudar física, mas seu pai convenceu-o a estudar medicina. Em 1837, conseguiu uma bolsa de cinco anos para estudar no *Koniglich Medizinisch-chirurgische Friedrich Wilhelms Institute*, em Berlim, onde teve oportunidade de cursar várias cadeiras como química, fisiologia, matemática e também estudar as obras filosóficas de Kant.

Em 1847, escreveu seu trabalho sobre a conservação da energia. Ele já tinha conhecimento de trabalhos de outros pesquisadores e se refere aos trabalhos de Joule, mas não se refere a Mayer. Seu trabalho aprofundava e detalhava vários processos de conversão: mecânicos, térmicos e eletromagnéticos; buscava estabelecer a generalidade da lei para todos os processos, além de tratar quantitativamente problemas físicos específicos.

Helmholtz se baseava na impossibilidade de existência de uma máquina de movimento perpétuo (moto-perpétuo), isto é, uma máquina capaz de funcionar eternamente sem receber energia de uma fonte externa, e, de outro ponto de vista, na ideia de que nenhum conjunto de corpos poderia criar força do nada. Para tanto, a quantidade de trabalho ganha para que um sistema mude de um estado inicial para um outro estado é a mesma que ele deve perder para voltar ao estado inicial.

Nas palavras de Helmholtz: “ *Em todos os casos de movimento de pontos materiais livres sob a influência de suas forças atrativas e repulsivas, cujas intensidades dependem apenas da distância, a perda na quantidade de força potencial é sempre igual ao ganho de força viva, e o ganho do primeiro é a perda do segundo. Assim, a soma das forças vivas e potenciais existentes é sempre constante.*”

Ele aplicou sua lei a processos mecânicos, térmicos, elétricos e magnéticos e no fim do texto levantou a possibilidade de aplicá-la a organismos vivos. Repare que ele utiliza os termos “força potencial” e “força viva”. Apenas mais tarde, entre 1850 e 1862, estes termos se tornariam conhecidos como energia potencial e energia cinética, respectivamente.

Helmholtz pediu ajuda a Gustav Magnus para tentar publicar seu artigo no jornal *Annalen der Physik*, de Johann Christian Poggendorff, o principal jornal de física da Alemanha. Poggendorff se recusou a publicá-lo, alegando não ser adequado para seu jornal, por ser muito longo e não ser dedicado a resultados experimentais. Helmholtz então pediu ajuda a um conhecido editor chamado Georg Reimer, que publicou seu manuscrito intitulado *Über die Erhaltung der Kraft: eine physikalische Abhandlung* (Sobre a preservação da força: um tratado de física). Nos quatro anos que se seguiram, seu artigo foi ignorado na Alemanha, mas em 1851 foi redescoberto por um grupo de físicos e engenheiros britânicos.

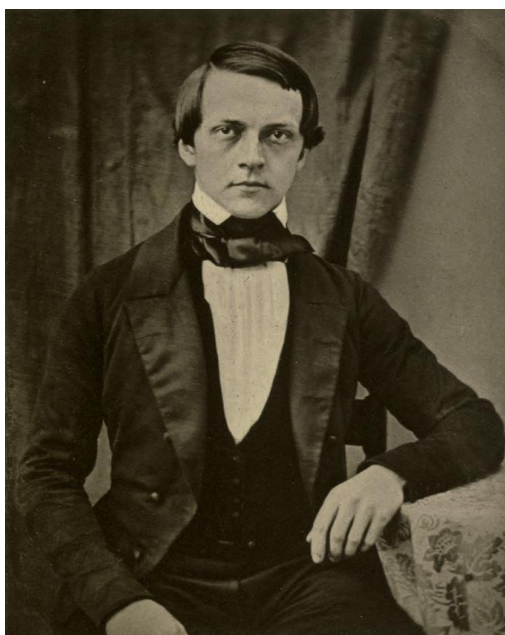


Figura 20 - Hermann von Helmholtz em 1848.
Fonte: www.commonswiki.org.

Ludvig August Colding nasceu em 1815 em Brandbysster, na Dinamarca. Seu pai conhecia Hans C. Oersted, com quem se aconselhou sobre a educação do filho. Inicialmente, Ludvig dedicou-se à carpintaria; mais tarde, a conselho de Oersted, ingressou no Instituto Politécnico. Colding manteve contato com Oersted durante seus anos como aluno e chegou a ajudá-lo com uma série de experimentos sobre a compressão da água, iniciados durante o inverno de 1839. É interessante que ele tenha ajudado Oersted com esses experimentos, pois eles podem ter influenciado suas investigações, quatro anos depois, quando realizou experimentos sobre a relação entre a energia mecânica e o calor.

Em 1843, Colding apresentou à Academia Dinamarquesa de Ciências um livro de memórias com ideias parecidas com as de Mayer sobre conservação e conversões de energia, juntamente com resultados de experimentos de produção de calor por atrito. Ele teve suas ideias iniciais em 1839 e em 1840 começou a elaborar um princípio de conservação da energia. Sua abordagem inicial pode parecer, para você leitor, pouco científica. Nas palavras de Colding: *“Como as forças da natureza são algo espiritual e imaterial, entidades das quais nós temos consciência apenas por seu domínio sobre a natureza, essas entidades devem, é claro, ser muito superiores a tudo o que é material no mundo; e como é óbvio que é através e apenas através delas que a sabedoria que percebemos e admiramos na natureza se expressa, estes poderes devem ter relação com o poder espiritual, imaterial e intelectual que guia a natureza em seu progresso; mas se for esse o caso, é totalmente impossível conceber essas forças como qualquer coisa naturalmente mortal ou perecível. Certamente, portanto, as forças devem ser consideradas como absolutamente imperecíveis.”*

Aconselhado por Oersted, Colding esperou obter resultados experimentais antes de apresentar seu trabalho em público.

No trabalho apresentado à Real Sociedade Dinamarquesa de Ciências, em 1843, um tratado intitulado *Teses a respeito das Forças*, ele utilizou suas ideias para explicar

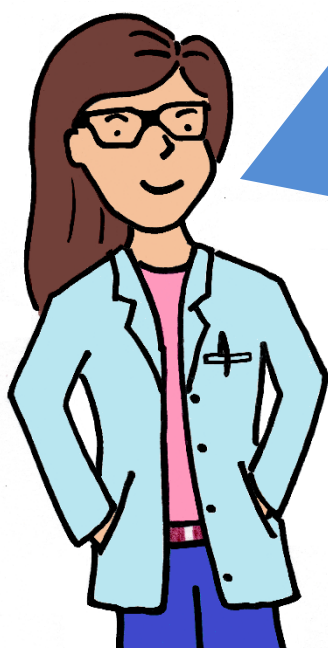


Figura 21 - Ludvig August Colding
Fonte: www.commonswikimedia.org.

qualitativamente o calor produzido na compressão de gases, líquidos e sólidos. Ele citou ainda os trabalhos de outros pesquisadores sobre a produção de calor por atrito, além de seus próprios resultados experimentais, nos quais obteve um valor para a relação entre o trabalho mecânico e o calor produzido. O trabalho de Colding foi bem aceito e ele conseguiu suporte financeiro da Sociedade Real de Copenhague para a realização de experimentos mais precisos.

Na realidade, o trabalho de Colding era muito parecido com o de Mayer e foi apresentado quase ao mesmo tempo. No entanto, ele não é citado nos livros didáticos na mesma proporção que Mayer e Joule. Isto pode se dever à barreira do idioma e ao fato de a Dinamarca não ser, à época, um dos principais centros culturais da Europa.

Notamos que um dos desafios a serem vencidos pelos cientistas que desenvolviam trabalhos sobre a conservação da energia era encontrar uma relação entre as quantidades convertidas, por exemplo, o equivalente mecânico do calor, assunto da próxima seção.



O caminho até a consolidação da 1ª Lei da Termodinâmica mostra como o processo de desenvolvimento científico é longo, coletivo e repleto de disputas e controvérsias entre pesquisadores. Este princípio pode ser considerado como devido à comunidade científica apesar de apenas uns poucos nomes aparecerem nos livros didáticos.

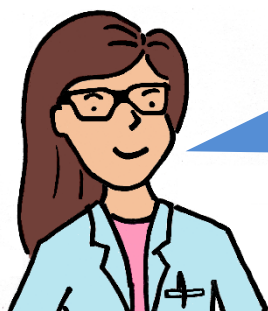
O equivalente mecânico do calor

Atualmente, ao estudarmos termodinâmica, não temos a oportunidade de compreender a importância da descoberta do equivalente mecânico do calor. Seu papel foi muito maior do que uma simples determinação de um valor de conversão entre unidades, sendo crucial para o desenvolvimento do princípio da conservação da energia.

Com a utilização da unidade Joule pelo Sistema Internacional de Unidades para todas as formas de energia, inclusive as de origem térmica, a importância deste fator tem ficado cada vez mais esquecida. No entanto, entre o final do século XVIII e boa parte do século XIX, vários pensadores se ocuparam em determinar o equivalente mecânico do calor, apesar de, muitas vezes, encontrarmos referências apenas ao valor obtido por Joule.

Em 1788, Benjamin Thompson, com cilindros metálicos mergulhados em água produzindo calor por atrito, encontrou o valor $560,65 \text{ kgf m/kcal}$ (**5,5 J/cal**); entre 1824 e 1832, Sadi Carnot obteve o valor de $377,17 \text{ kgf m/kcal}$ (**3,7 J/cal**); em 1842, Julius Robert Mayer obteve, por meio de cálculo para o ar, o equivalente mecânico de 365 kgf m/kcal (**3,6 J/cal**); em 1854, Gustave Adolphe Hirn, utilizando um cilindro girante no interior de outro cilindro, com o espaço entre eles preenchido por um líquido em escoamento, encontrou os valores de 370 kgf m/kcal (**3,6 J/cal**) e 432 kgf m/kcal (**4,2 J/cal**); em 1843, Ludvig A. Colding apresentou, a partir de experimentos de produção de calor por atrito, o valor equivalente a **3,4 J/cal**.

James Prescott Joule, de quem já falamos e que teve seu nome imortalizado como unidade de energia, realizou várias contribuições para a termodinâmica, sendo seu cálculo do equivalente mecânico do calor o mais relevante. Joule aperfeiçoou seus métodos durante 35 anos para conseguir maior precisão.



Isto mesmo, 35 anos! Em muitos casos, um pesquisador dedica vários anos de sua vida trabalhando e defendendo uma ideia, que pode, ou não, ser aceita pela comunidade científica.

Como a precisão do valor do equivalente mecânico do calor dependia da exatidão dos valores dos calores específicos dos materiais envolvidos, Joule analisou diferentes métodos de determinação dos calores específicos. Utilizou um novo método no qual utilizava fios de platina percorridos por correntes elétricas, imersos nos materiais, dissipando calor.

Os trabalhos de Joule eram muito bem fundamentados experimentalmente. Este pode ser um dos motivos de seu nome ser o mais associado ao equivalente mecânico do calor, além do fato de William Thomson (Lord Kelvin), muito conceituado na época, ter defendido suas ideias.

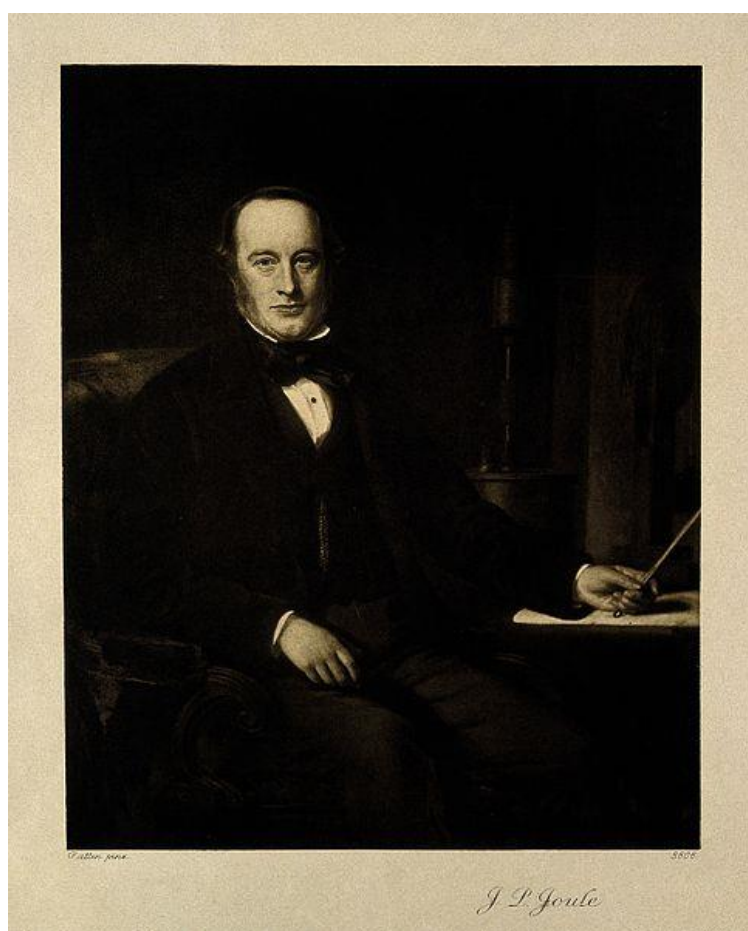


Figura 22 - James Prescott Joule (1818-1889). Fotogravura segundo G. Patten. Fonte: www.commons.wikimedia.org.

Joule realizou um meticuloso trabalho experimental utilizando um calorímetro de latão em forma de vaso cilíndrico contendo em seu interior placas fixas e agitadores ligados a um eixo. A queda de pesos ligados ao eixo girava os agitadores e aquecia o líquido no interior do calorímetro. Para conseguir maior precisão, Joule construiu um aparato para determinar o calor específico do latão, material do calorímetro, não

confiando nos valores da época. Além disso, ele precisou que seu aparato experimental fosse detalhadamente construído para minimizar as perdas de energia por atrito (nos eixos das roldanas, por exemplo) na queda das massas, para que fosse possível realizar o cálculo da energia cinética (energia de movimento) adquirida pelas massas durante a queda e realizar as medições das pequenas variações de temperatura que ocorriam no líquido. Para que você tenha uma ideia, Joule precisou usar um termômetro longo com muitas divisões na escala e protegê-lo com um anteparo para que sua própria respiração não interferisse nas medidas. Com este experimento Joule obteve o valor de $424,77 \text{ kgf m/kcal}$ (**$4,16 \text{ J/cal}$**), valor bem próximo do aceito hoje, que é **$4,186 \text{ J/cal}$** . Mas é importante observar que ele obteve vários valores diferentes realizando outros experimentos, utilizando outras formas de energia, além da mecânica, como o calor dissipado por uma resistência elétrica em uma experiência realizada em 1867.

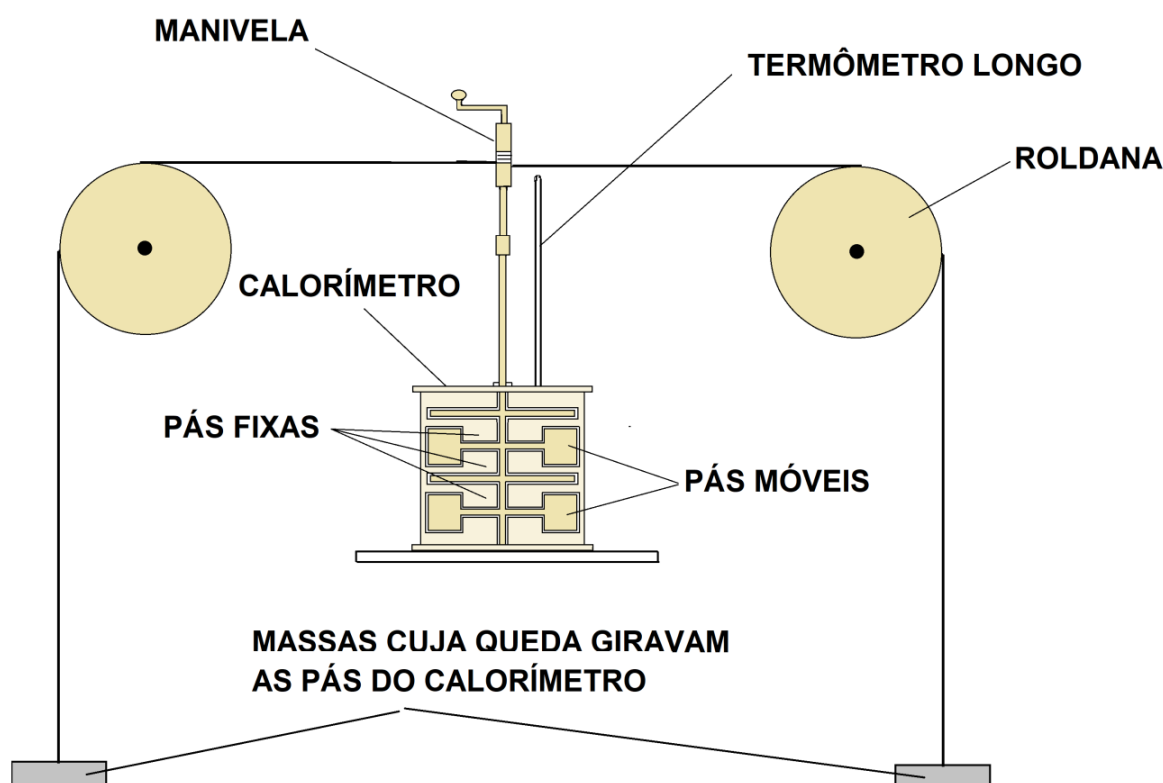


Figura 23 - Esquema simplificado do aparato experimental de Joule. Com a queda das massas parte da energia era transferida para a água no calorímetro, provocando um aumento na temperatura.



Figura 24 - Réplica do calorímetro de Joule. Science Museum de Londres

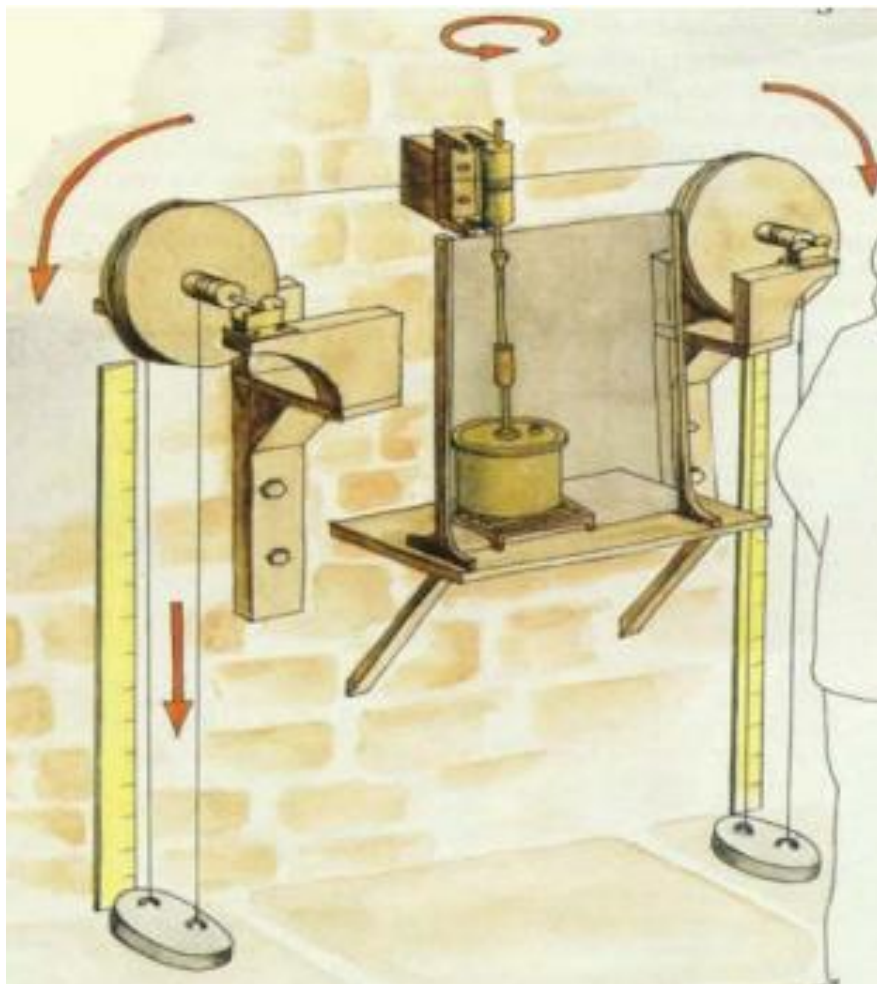


Figura 25 - Ilustração do experimento de Joule (aqui mostrado sem o termômetro). Note a presença de réguas laterais para medir a distância percorrida pelas massas, permitindo o cálculo das velocidades das mesmas, e o acoplamento dos eixos das roldanas a duas roldanas menores, para diminuir o atrito.

Fonte: Distorções Conceituais em Imagens de Livros Textos: O Caso do experimento de Joule com o Calorímetro de Pás. Disponível em https://www.if.ufrgs.br/~lang/Textos/AlexMed/Exp_Joule.pdf

Joule teve dificuldades para obter reconhecimento de seu trabalho. Em 1845, pode expor oralmente um artigo sobre o equivalente mecânico do calor na Associação Britânica para o Avanço da Ciência, sem despertar interesse. Em 1847, em outra reunião da Associação, em Oxford, Joule apareceu novamente e lhe foi permitido fazer uma breve descrição de seus experimentos. Ele teria passado despercebido novamente, não fossem observações feitas por William Thomson, que despertaram a atenção para seus trabalhos.

V

A SEGUNDA LEI DA TERMODINÂMICA

Nos livros didáticos de física, encontramos os seguintes enunciados para a segunda lei da termodinâmica:

Enunciado de **Kelvin-Planck**.

É impossível construir uma máquina que, operando em ciclos, tenha como único efeito transformar completamente em trabalho o calor recebido de uma fonte quente.

Enunciado de **Clausius**.

É impossível uma máquina, sem ajuda de um agente externo, conduzir calor de um sistema para outro que esteja a uma temperatura maior.

Mas o que querem dizer exatamente estes enunciados?

Ao estudarmos as máquinas térmicas, chegará o momento em que, além de se comentar que elas convertem calor em trabalho mecânico, será abordado seu rendimento: quanto do calor recebido é transformado em trabalho mecânico?

O esquema a seguir representa de maneira simplificada o que ocorre em uma máquina térmica.

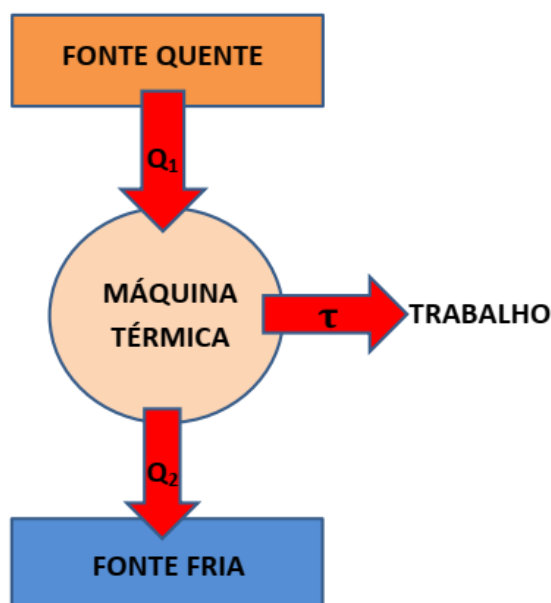
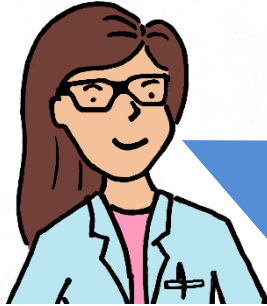


Figura 26 – Esquema representativo de uma máquina térmica

Nesse esquema, Q_1 é o calor recebido pela máquina de uma fonte de maior temperatura (Fonte Quente), Q_2 é o calor cedido pela máquina a uma fonte que está a uma temperatura menor (Fonte Fria) e τ é o trabalho realizado pela máquina térmica.



Para que você entenda melhor, fonte quente é o local, por exemplo, onde se está queimando um combustível, como carvão, gás, óleo, etc. O calor dessa combustão está sendo cedido à máquina. A fonte fria é um local com temperatura mais baixa para onde, flui, numa máquina a vapor, o vapor d'água utilizado para ser resfriado. Pode ser uma tubulação mergulhada nas águas de um rio, por exemplo.

Notamos então que uma parcela do calor recebido pela máquina é convertido em trabalho mecânico, enquanto outra parcela é transferida para um outro corpo, cuja a temperatura é menor.

O rendimento (η) da máquina é calculado como $\eta = 1 - \frac{|Q_2|}{|Q_1|}$

A segunda lei da termodinâmica estabelece que não é possível que a máquina transforme todo o calor recebido em trabalho, o que corresponderia a um rendimento de 100%, e também que o calor flui espontaneamente do reservatório de maior temperatura para o reservatório de menor temperatura (da fonte quente para a fonte fria). A seguir veremos como essa lei de consolidou.

As ideias de Sadi Carnot

Podemos dizer que a primeira formulação da segunda lei da termodinâmica apareceu em 1824, no único livro escrito pelo francês Nicolas Léonard Sadi Carnot, do qual foram publicados apenas 600 exemplares. Eram 119 páginas com o título *Réflexions sur la puissance motrice du feu et sur les machines propres à développer*

cette puissance (Reflexões sobre a potência motriz do fogo e sobre as máquinas adequadas ao desenvolvimento dessa potência).

Como vimos no capítulo II, no final do século XVIII os motores a vapor (máquinas térmicas) estavam em evidência e despertaram o interesse teórico dos cientistas. Em 1793, a Academia Francesa de Ciências propôs um título para um artigo a ser premiado: “A Análise Teórica da Operação de Motores a Vapor”. Nenhum artigo apresentado foi considerado digno de ser premiado. Repetiram a oferta em 1795, sem sucesso. Carnot nasceu um ano depois, em 1º de junho de 1796, filho de Nazare Nicolas Marguerite Carnot, que foi ministro da guerra de Napoleão e cientista respeitado. Estudou na prestigiosa École Polytechnique, de 1812 a 1814, e depois estudou engenharia militar na École du Génie, em Metz. Em 1819, foi licenciado do exército e passou um período em Paris, dedicado a estudos e pesquisas



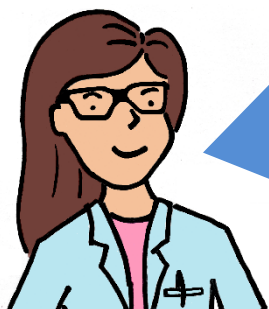
Figura 27 - Sadi Carnot (1796-1832) em 1813. Quadro de Louis-Léopold Boilly. *Fonte:www.commons.wikimedia.org*

No início do século XIX, as melhorias técnicas introduzidas nas máquinas térmicas, por Watt e outros fabricantes, trouxeram junto com elas a necessidade de se pensar teoricamente sobre o desempenho daquelas máquinas. Carnot percebeu que deveria abordar o problema de maneira geral e não analisar máquinas específicas. Há quem diga que ele herdou a capacidade de generalizar de seu pai, uma capacidade de ver processos fundamentais por trás de mecanismos mais

complexos. Acredita-se, também, que ele foi influenciado por trabalhos de Nicolas Clément e Charles-Bernard Désormes, dois químicos que escreveram vários artigos juntos. Clément teria sido amigo de Carnot e especialmente um de seus trabalhos em parceria com Désormes, publicado em 1819, pode ter influenciado particularmente o pensamento de Carnot sobre as ideias publicadas, mais tarde, por ele, no “Refléxions”.

Carnot justificou seu interesse em estudar a teoria da produção de movimento pelo fogo (pelo calor), logo no início do seu livro, quando enfatizou a importância prática dos motores térmicos e que o uso dos mesmos aumentava continuamente no sentido de produzir uma grande revolução no mundo civilizado. No entanto, apesar dos elogios àquelas máquinas, logo a seguir ele afirmou que a produção de movimento pelo calor não estava sendo considerada de um modo mais geral. Havia a necessidade de se estabelecerem princípios aplicáveis não somente às máquinas a vapor, mas a qualquer máquina térmica, independente da substância de trabalho (vapor, ar ou outra) ou dos modos de operação.

Carnot estabeleceu que a passagem de calórico de um reservatório mais quente para um mais frio seria o princípio básico de funcionamento de um motor térmico. Sim, calórico! Nesta época, Carnot era adepto da teoria do calórico, pensado como um fluido material contínuo. Ele concluiu que um motor térmico não pode produzir trabalho sem o uso de duas fontes de calor a temperaturas diferentes. Uma fonte quente (caldeira) e uma fonte fria (condensador). Aqui temos uma primeira formulação da Segunda Lei da Termodinâmica.



Veja como a Ciência é interessante: Carnot realizou o trabalho mais importante para a consolidação da Termodinâmica utilizando uma ideia sobre o calor que hoje já foi superada - o calórico.

Uma ideia não deixa de ser científica porque foi superada. Por um período, o calórico explicou vários fenômenos de forma satisfatória, mas a Ciência é dinâmica e este conceito foi substituído.

É interessante observar que Carnot entendeu corretamente que a diferença de temperatura entre as fontes era necessária para a produção de trabalho. No entanto, ele errou ao considerar que todo o calórico seria transportado para a fonte fria, não havendo consumo de uma quantidade na produção do trabalho.

Carnot chega a comparar a “queda do calórico” entre duas temperaturas com uma queda d’água que pode girar uma roda e ter sua quantidade conservada. Assim, por esta analogia, todo o calórico também seria conservado.

Ainda em seu livro, ele estabeleceu que a eficiência da máquina não depende do agente utilizado, vapor ou outro, e sim das temperaturas dos reservatórios quente e frio e ainda descreveu um ciclo de operação reversível de uma máquina térmica ideal.

O ciclo de Carnot

O ciclo proposto por Carnot era formado por transformações reversíveis: duas isotérmicas e duas adiabáticas. Um processo é reversível quando é possível realizá-lo em sentido contrário, sempre passando por estados de equilíbrio e para isto, ele deve atender às seguintes condições:

1. Não pode haver trabalho de forças de atrito produzindo calor.
2. As trocas de calor só podem ocorrer isotermicamente.
3. O processo deve ser lento, quase estático, de forma que o sistema esteja sempre num estado de equilíbrio.

Nenhuma máquina real pode atender a todas estas condições, de forma que ele concluiu que nenhuma máquina, que opere em ciclo entre dois reservatórios, poderia ser mais eficiente que seu motor teórico.

É interessante notar que o diagrama pressão-volume que aparece atualmente nos livros didáticos, representando o ciclo termodinâmico descrito por Carnot, não consta no “Refléxions”! Uma primeira representação do ciclo num gráfico pressão-volume foi apresentada por Clapeyron somente dez anos depois, em 1834.

A seguir, apresentamos a descrição do ciclo teórico feita por Carnot.

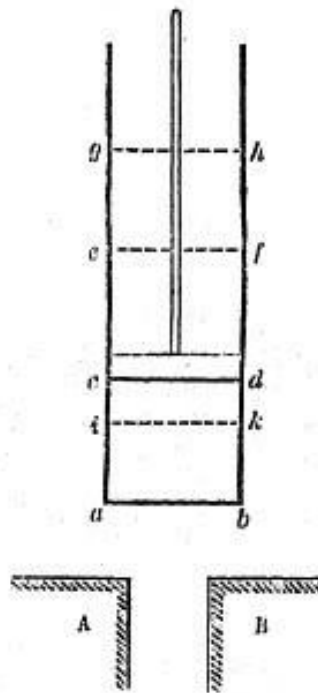


Figura 28 - Diagrama apresentado por Carnot no “Refléxions”, em 1824, para descrever seu ciclo reversível: um fluido elástico, ar atmosférico, por exemplo, contido em um recipiente cilíndrico, provido de um diafragma ou pistão móvel cd ; além disso, os dois corpos A, B, cada um mantido a uma temperatura constante, sendo A maior que o de B. As operações descritas por Carnot eram as seguintes:

1° - Contato do corpo A com o ar contido no espaço $abcd$, em contato com a extremidade inferior do cilindro, supondo que a parede do cilindro seja uma boa condutora de calor. Por este contato, o ar adquire a temperatura do corpo A e cd é a atual posição do pistão.

2° - O pistão sobe lentamente e chega à posição ef . O ar permanece em contato com o corpo A, e é mantido a temperatura constante durante a expansão. O corpo A fornece o calor necessário para manter sua temperatura constante.

3° - O corpo A é removido e o ar não está mais em contato com qualquer corpo capaz de lhe fornecer calor, o pistão continua subindo e passa da posição ef para a gh . O ar se expande sem receber calor e sua temperatura cai. Imaginemos que caia até atingir a temperatura do corpo B. Nesse instante o pistão para na posição gh .

4° - O ar é colocado em contato com o corpo B; é comprimido e o pistão vai retornando da posição gh até a posição cd . No entanto, este ar permanece a uma temperatura constante devido ao seu contato com o corpo B, ao qual cede calor.

5° - O corpo B é removido e a compressão do ar continua, porém, sua temperatura volta a subir. A compressão continua até que sua temperatura atinja a temperatura do corpo A. O pistão passa da posição cd para ik .

6° - O ar é recolocado em contato com o corpo A, e o pistão retorna da posição ik para a posição ef , com a temperatura permanecendo invariável.

O livro de Carnot passou despercebido pela comunidade científica na época de sua publicação. Talvez porque ele não estivesse inserido no meio acadêmico, afinal, tratava-se de um engenheiro militar, alguém que não despertava interesse dos cientistas renomados.

Carnot continuou seus estudos após a publicação do “Refléxions”, mas morreu com apenas 36 anos, em 24 de agosto de 1832, vítima de cólera. Por isso, teve seus pertences pessoais queimados, incluindo manuscritos. De seu trabalho restaram, além do livro, apenas algumas anotações.

O trabalho de Carnot estava sendo esquecido até que, em 1834, o engenheiro francês Paul Émile Clapeyron publicou um artigo onde reformulou a linguagem textual do livro de Carnot, expressando-a através de um formalismo matemático e representando o ciclo termodinâmico da máquina teórica de Carnot em um diagrama pressão-volume. Clapeyron enfatizou a afirmativa de Carnot de que a eficiência de um motor reversível depende apenas das temperaturas das fontes quente e fria.

Na figura a seguir, representamos o ciclo de Carnot como é apresentado nos livros didáticos e identificamos os pontos do diagrama para que possa relacioná-lo com a descrição feita por Carnot.

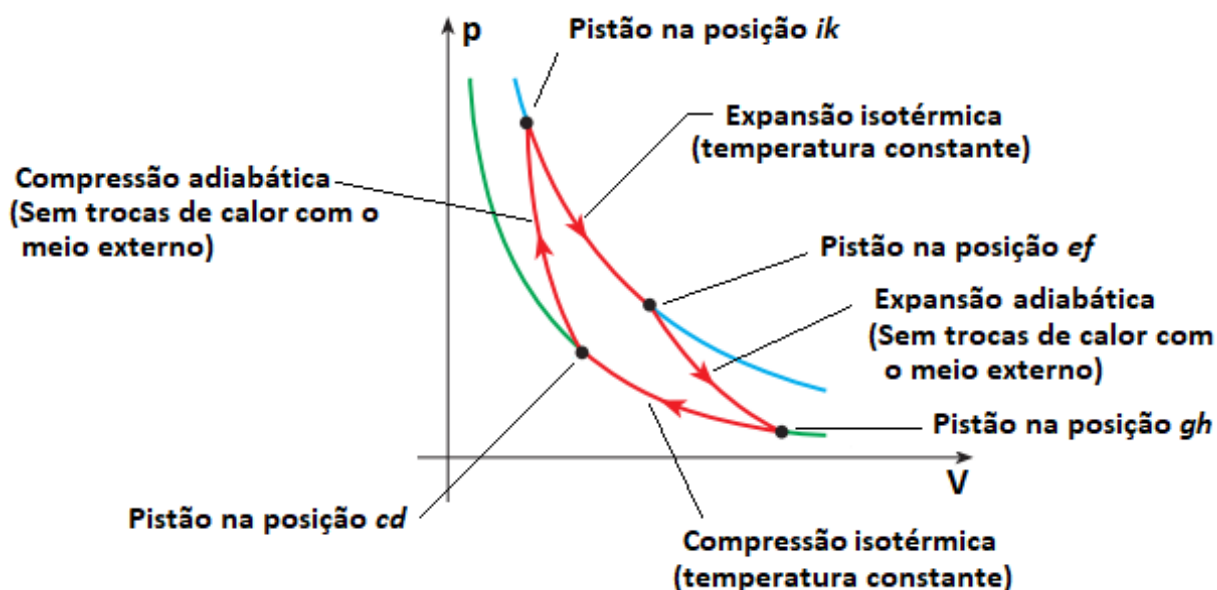


Figura 29 – Representação do ciclo de Carnot no diagrama pressão x volume

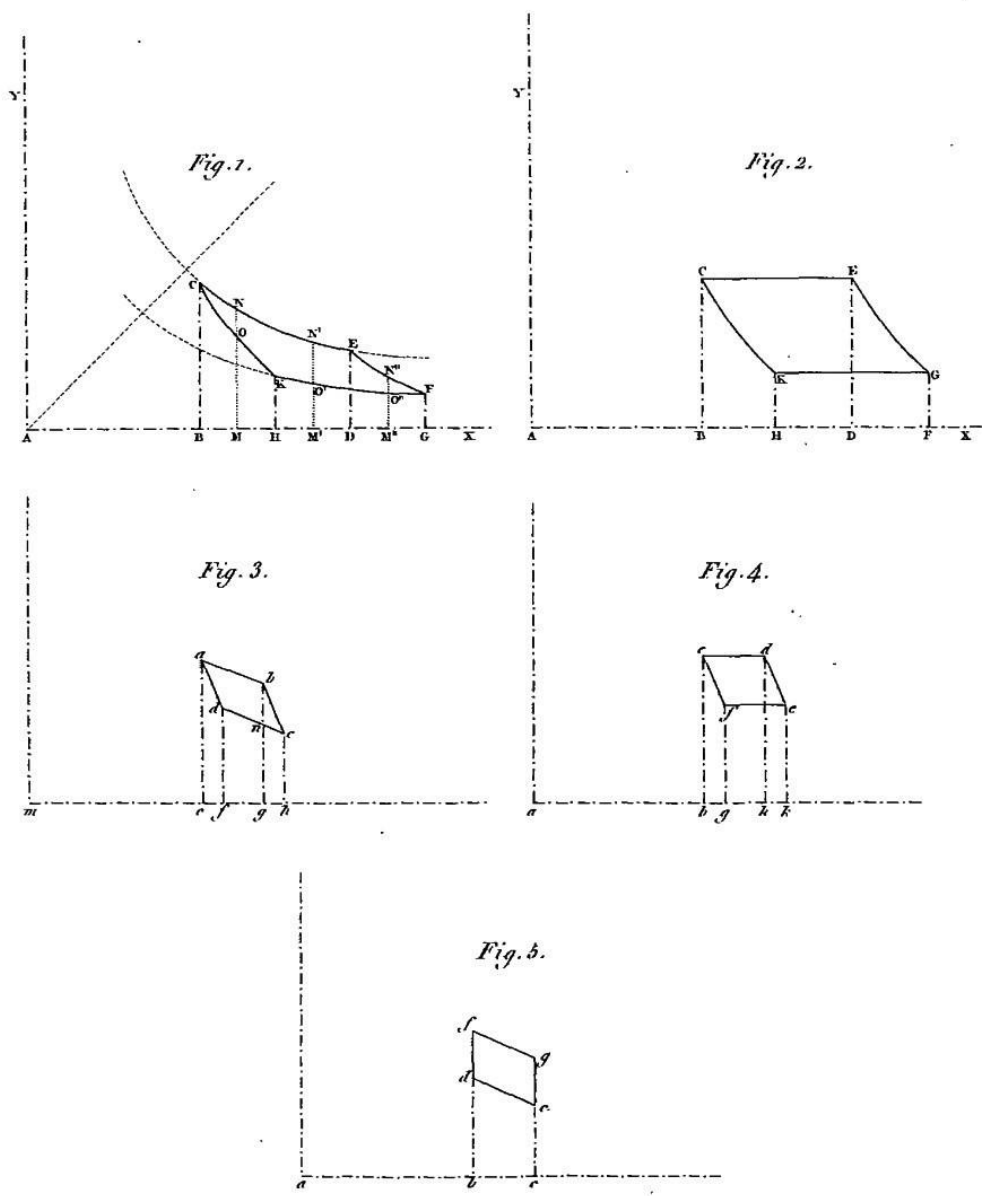


Figura 30 - Diagramas apresentados por Clapeyron em seu trabalho *Mémoire sur la puissance motrice de la chaleur*, de 1834, quando introduziu uma linguagem matemática às ideias de Carnot contidas no "Refléxions".

As dúvidas de Kelvin e a visão esclarecedora de Clausius

Curiosamente, no ano em que o livro de Carnot foi publicado nasceu William Thomson (Lorde Kelvin), que desempenhou um papel relevante ao trazer ao conhecimento da comunidade científica a importância da publicação de Carnot.

Após concluir sua graduação em Cambridge, em 1845, William Thomson foi a Paris fazer um estágio no laboratório de Henri Regnault. Nesse período, trocou diversas correspondências com seu irmão J. Thomson sobre o poder do fogo em gerar movimento. Ambos se interessavam pelo assunto e há indicações de que William Thomson já conhecia as ideias de Carnot através do trabalho publicado por Clapeyron. Neste período em Paris ele buscou conseguir um exemplar do livro de Carnot, mas não encontrou.

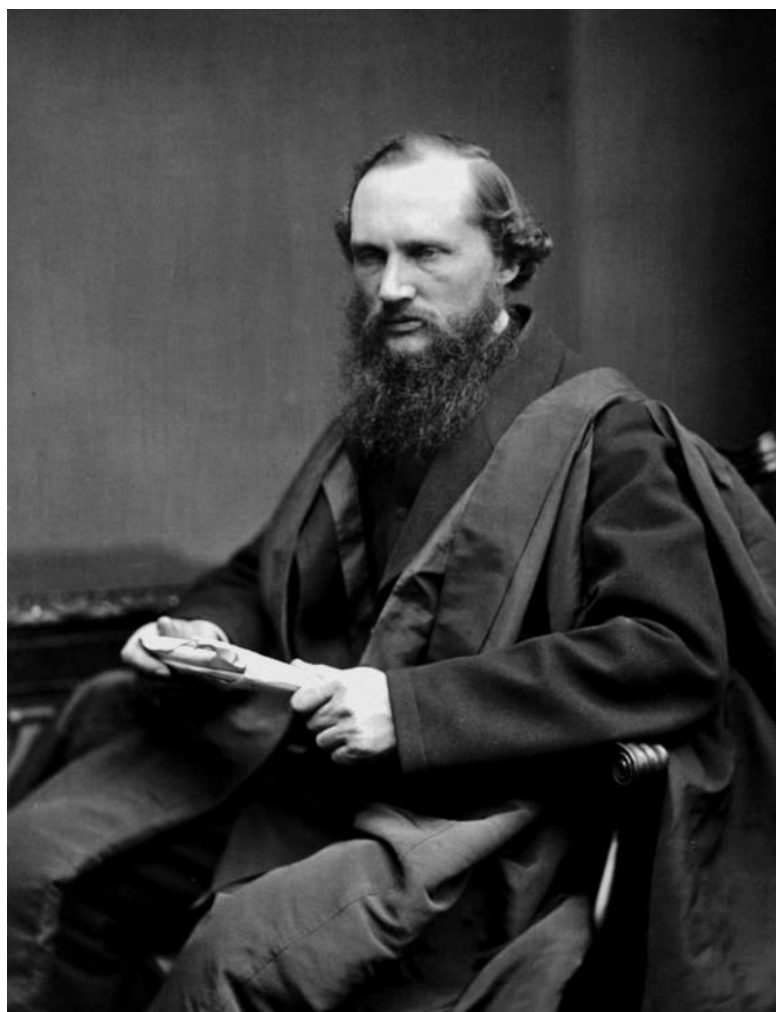


Figura 31 - William Thomson (1824-1907) em 1860.
Fonte: www.commonswiki.org

Em 1847, ao assistir uma apresentação de Joule na reunião anual da Associação Britânica para o Avanço da Ciência, em Oxford, Thomson mostrou interesse em seus trabalhos de investigação sobre calor e trabalho. Os dois passaram a trocar cartas sobre o assunto.

Thomson tinha algumas incertezas que o incomodavam. Para Joule, calor e trabalho podiam ser convertidos um no outro e isto contrariava as ideias de Carnot de que o calor se conservava ao passar da fonte quente para a fonte fria numa máquina térmica. O conhecimento dos trabalhos de Joule aumentava as dúvidas de Thomson sobre a real natureza do calor: ele aceitava as ideias de Carnot, que tratavam o calor como uma substância que se conservava, no entanto, os trabalhos de Joule indicavam que parte do calor era convertido em trabalho numa máquina térmica. Thomson não via como conciliar estes argumentos.

Em 1848, Thomson publicou um artigo chamado “On an Absolute Thermometric Scale” (Sobre uma escala absoluta de temperatura) onde estabelecia uma escala termométrica absoluta utilizando as ideias de Carnot contidas no trabalho de Clapeyron. Em 1849, após conseguir uma cópia do livro de Carnot, publicou um artigo onde expunha suas dúvidas sobre a produção de movimento pelo calor. Thomson tinha muitas incertezas e não via como solucioná-las, mas em 1850, Rudolf Emanuel Clausius, físico alemão, publicou um trabalho onde conciliava os princípios de Carnot e Joule.

Rudolf Clausius nasceu em Cöslin, uma cidade da Pomerânia¹, em 1822. Em 1840, iniciou seus estudos na Universidade de Berlim. Lá, Clausius aprendeu sobre as teorias do calor em uma palestra no período de inverno entre 1842 e 1843, onde o professor dissera que a física do calor estava numa fase de transição. De fato, era uma dúvida se o calor era uma substância ou movimento.

Clausius participou de um grupo de estudos onde eram realizados seminários sobre publicações recentes. Ele apresentou o trabalho de Clapeyron (que trazia as ideias de Carnot) sobre a conversão de calor em trabalho mecânico, publicado em francês em 1834, mas publicado novamente em alemão em 1843.

¹ A Pomerânia foi uma província da Prússia entre 1815 e 1945, tornando-se parte do Império Alemão em 1871. Após a Segunda Guerra Mundial seu território foi dividido entre a Polônia e a Alemanha.



Figura 32 - Fotografia de Rudolf Julius Emmanuel Clausius (1822-1888) por J. Keller, com data aproximada de 1865.
Fonte: www.commons.wikimedia.org

Em 1850, em uma publicação de mais de cinquenta páginas intitulada *Ueber die bewegende Kraft der Wärme und die Gesetze, welche sich daraus für die Wärmelehre selbst ableiten lassen* (Sobre a força motriz do calor e as leis que podem ser derivadas dela para a própria teoria do calor), Clausius tratou da conversão de calor em trabalho. Ele descartou que o calor fosse uma substância, declarando expressamente que “o calor não é uma substância, mas consiste em um movimento das menores partes dos corpos.” Clausius afirmou que Carnot estava certo ao considerar a produção de trabalho como resultado da transferência de calor de uma fonte quente para uma fonte fria. No entanto, Carnot estava errado em afirmar que todo o calor era transferido de uma fonte para outra. Parte deste calor era

transformado em trabalho, como afirmava Joule, e apenas o restante era transportado para a fonte de temperatura mais baixa. Clausius mencionou os experimentos de Joule e citou o cálculo do equivalente mecânico do calor realizado por Mayer.

Desta forma, Clausius enunciou a 2ª Lei da Termodinâmica a partir da tendência universal do calor se transferir do mais quente para o mais frio: “*É impossível para uma máquina auto-atuante, sem auxílio de um agente externo, transferir calor de um determinado corpo a outro de maior temperatura.*” Nessa formulação, a expressão auto-atuante quer dizer um processo cíclico. Note que o enunciado original é bem semelhante ao que encontramos hoje, atribuído a Clausius, nos livros didáticos

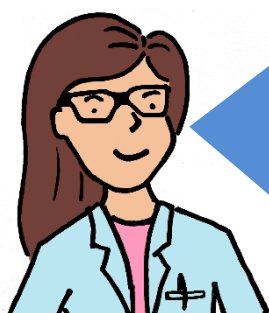
Um ano depois, ao tomar conhecimento do artigo de Clausius, Thomson (Kelvin) publicou *On the dynamical theory of heat* (Sobre a teoria dinâmica do calor), um trabalho no qual concordava com as ideias publicadas por Clausius, que colocavam um fim às suas incertezas. Não era preciso abandonar nem o princípio de Carnot nem o de Joule, bastava conciliá-los. Neste trabalho, Thomson enunciou a 2ª Lei da Termodinâmica originalmente da seguinte forma: “*é impossível, por meio de um agente material inanimado, derivar efeito mecânico de uma porção de matéria resfriando-a abaixo da temperatura do mais frio dos objetos adjacentes*”. Mas você sabe que não é este enunciado que aparece nos livros didáticos associado ao nome de Kelvin. O enunciado que normalmente aparece é mais próximo do enunciado escrito por Planck em seu livro de 1897, chamado *Tratado sobre termodinâmica*.

Planck, mais conhecido por seus trabalhos relacionados à física quântica, já havia feito uma revisão das leis da termodinâmica em sua tese de doutorado em 1879. Era uma autoridade em termodinâmica clássica quando escreveu *Tratado sobre termodinâmica*, em 1897. Neste livro, ele formula um enunciado mais genérico que o de Kelvin para a segunda lei da termodinâmica: “*É impossível construir uma máquina que trabalhe em um ciclo completo, cujos únicos efeitos sejam o levantamento do peso e o resfriamento de um reservatório térmico*”.

Nós não faremos aqui, mas é possível demonstrar que os enunciados de Clausius e Kelvin são equivalentes, utilizando um método a partir do qual a negação de um deles torna o outro também falso.

Clausius continuou trabalhando matematicamente na segunda lei, incluindo também processos irreversíveis. Ele introduziu uma nova quantidade física que chamou inicialmente de “*Verwandlung*” (transformação). Em 1865, ele o substituiu pela palavra grega para “*Umkehr*” (reversão) que é “entropia”.

Talvez você leitor não tenha familiaridade com o termo entropia. No próximo capítulo vamos esclarecer um pouco sobre esta grandeza.



Note como a 2ª Lei da Termodinâmica vai se consolidando. Inicialmente, a partir das ideias originais de Sadi Carnot, em 1824. Depois com os questionamentos de William Thomson (Lorde Kelvin), de 1847 a 1850, e por fim, com a visão perspicaz de Rudolf Clausius. Novamente, percebemos o caráter coletivo do desenvolvimento científico.

Mas ainda tem mais sobre a segunda lei.
Continue a leitura!

VI

ENTROPIA

Inicialmente, vamos buscar entender os conceitos de processos reversíveis e irreversíveis.

Processos reversíveis, irreversíveis e a flecha do tempo

Comentamos no capítulo anterior que um processo é reversível quando é possível realizá-lo em sentido contrário, sempre passando por estados de equilíbrio. Num processo deste tipo, não seria possível distinguir o que vem antes e o que vem depois.

Calma! Observe a figura:

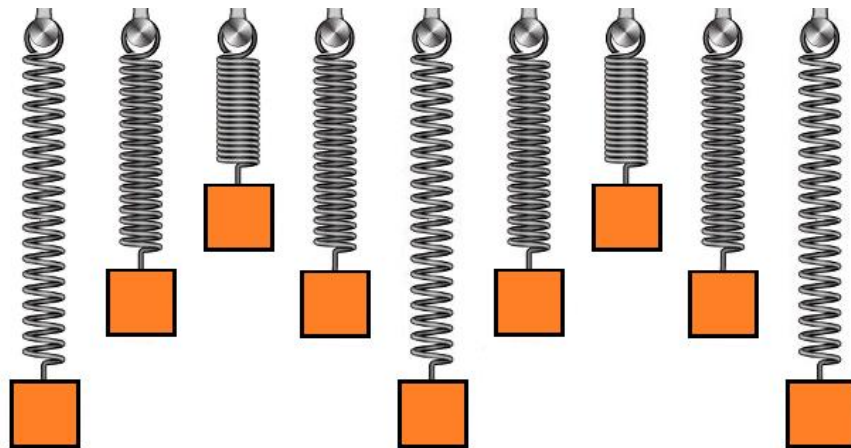


Figura 33 – Sistema massa-mola

Na sequência temporal do sistema oscilante, desconsiderando as dissipações de energia mecânica, não conseguimos definir se a sequência vai da esquerda para a direita ou da direita para a esquerda, ou seja, não sabemos dizer, apenas observando as imagens, o que aconteceu primeiro, pois estamos diante de fenômenos reversíveis. No entanto, na natureza todos os processos são irreversíveis. Processos reversíveis são idealizações.

Para ilustrar, observe a situação da figura 34 a seguir:

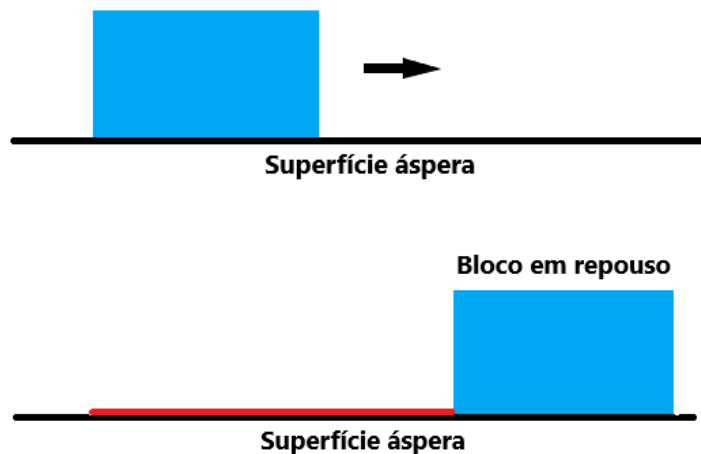


Figura 34 – Bloco deslizando sobre uma superfície áspera.

O bloco se desloca sobre uma superfície áspera. A energia cinética associada ao seu movimento se transforma em calor por atrito.

Nesta situação, sabemos exatamente quem vem primeiro. A energia cinética foi convertida em calor e o bloco parou. O princípio da conservação da energia não proíbe que a energia térmica se transforme em energia cinética e o bloco volte a estar em movimento. No entanto, sabemos que esta reversão não ocorre espontaneamente na natureza. O processo aqui descrito é irreversível

Da mesma forma, quando colocamos uma pedra de gelo num copo com água, sabemos que a água cede calor para o gelo. Mas novamente, pela 1ª lei da Termodinâmica (princípio da conservação da energia) não há uma proibição de o gelo ceder calor para a água e ficar mais gelado e a água receber calor e ficar mais quente. Mas isto não acontece.

Em ambos os casos, a proibição da reversão mencionada está associada à Segunda Lei da Termodinâmica. No segundo exemplo, a impossibilidade decorre imediatamente do enunciado de Clausius, em 1850, considerando que o calor flui do “mais quente” para o “mais frio”. A natureza, portanto, tem um sentido privilegiado para as transformações, que nos fornece a “flecha do tempo”, que diferencia passado e futuro.

Desenvolvimento do conceito de entropia

Suponha duas porções de água com temperaturas diferentes que irão ser misturadas. Após algum tempo de a mistura ser realizada, este sistema irá atingir uma condição de equilíbrio térmico, ficando com a mesma temperatura em todos os pontos.

Mas observe que, antes de realizada a mistura, possuíamos duas porções com temperaturas diferentes, digamos, uma quente e outra fria, o que possibilitaria a construção de uma máquina térmica em que estas massas funcionariam como fonte quente e fonte fria e a energia transferida de uma para outra poderia ser usada para realizar trabalho.

Embora a energia citada não tenha desaparecido, a transformação ocorrida nos tirou a possibilidade de utilizá-la para a realização de trabalho e sabemos que, espontaneamente, as massas de água não irão retornar à condição que tínhamos inicialmente. Desta forma, visando quantificar esta característica das transformações naturais, Clausius estabeleceu uma grandeza chamada entropia (representada pela letra S) que, nos processos irreversíveis, está associada com a disponibilidade do emprego útil da energia. Quando ocorre uma transformação, fazendo que um sistema passe de um estado para outro, ocorre uma variação da entropia. Esta variação é o que realmente importa.

Clausius estabeleceu que num sistema isolado, isto é, que não troca energia com o exterior, seja na forma de trabalho ou de calor, a variação da entropia é nula nos processos reversíveis e positiva nos processos irreversíveis.

Não vamos detalhar neste livro toda a matemática envolvida. Vamos apenas apresentar uma expressão para a variação da entropia, com validade restrita à temperatura constante:

$$\Delta S = \frac{Q}{T}$$

Onde:

Q é o calor trocado pelo sistema

T é a temperatura do sistema

Mas como Clausius chegou a estas afirmações?

Em um artigo de 1850, Clausius já havia conciliado as ideias de Carnot com os resultados de Joule, afirmando que a produção de trabalho nas máquinas térmicas não era resultado da passagem integral do calor da fonte quente para a fonte fria, como afirmava Carnot, mas parte do calor era convertido em trabalho. A partir de então, num artigo de 1854 - *On a modified form of the second fundamental theorem in*

the mechanical theory of heat (Sobre uma forma modificada da segunda lei na teoria mecânica do calor) - ele busca quantificar as relações entre as quantidades de calor envolvidas e as temperaturas utilizadas na produção de trabalho utilizando calor. Ao analisar o ciclo de Carnot, ele identifica dois tipos de transformações: a primeira é a conversão de calor em trabalho e a segunda é a passagem do calor de um corpo de maior temperatura para um de menor temperatura.

Ele pensa que estas transformações são equivalentes e propõe que a passagem do calor de um corpo quente para um corpo frio, com produção de trabalho, deveria ser compensada pela conversão de trabalho em calor, com o calor passando de um corpo mais frio para um corpo mais quente.

Ele então enuncia o teorema da equivalência das transformações estabelecendo o valor de equivalência das mesmas:

Se uma quantidade de calor Q à temperatura T é produzida a partir de trabalho, seu valor equivalente é $\frac{Q}{T}$;

Se uma quantidade de calor Q passa de um corpo com temperatura T_1 para um corpo com temperatura T_2 , seu valor equivalente é $\frac{Q}{T_2} - \frac{Q}{T_1}$.

Clausius, arbitrariamente, assumiu que nas transformações de trabalho em calor o valor de equivalência era positivo e, conseqüentemente, nas transformações de calor em trabalho, negativo.

Da mesma forma, nas transformações em que o calor passa de um corpo mais quente para um mais frio, o valor de equivalência era positivo, no contrário, negativo.

Até aqui, Clausius está tratando de transformações cíclicas e, usando o princípio de que o calor não flui espontaneamente do mais frio para o mais quente, ele conclui que nos processos reversíveis o valor do equivalente das transformações deve ser "zero", porque as transformações se cancelam, e nos processos irreversíveis a soma dos valores só pode ser positiva, porque as transformações negativas não podem ocorrer sem compensação.

Num artigo de 1862 - *On the application of the theorem of the equivalence of transformations to the internal work of mass of matter* (Sobre a aplicação do teorema da equivalência das transformações ao trabalho interno da massa da matéria) -

Clausius expande seu trabalho para processos não cíclicos e, nesta fase, introduz em seus cálculos um novo conceito, o de desagregação, referindo-se à dispersão dos constituintes das substâncias. Apenas em 1865 propõe o termo entropia substituindo valor de equivalência e enuncia as leis da Termodinâmica da seguinte forma:

1ª Lei: A energia do universo é constante.

2ª Lei: A entropia do universo visa se aproximar de um máximo.

Vamos mostrar agora um exemplo simples para esclarecer um pouco mais sobre o que falamos:

Observe a situação em que uma quantidade de calor Q flui a cada segundo, de uma fonte quente, à temperatura T_Q , para uma fonte fria a uma temperatura T_F . Este é um processo irreversível e, portanto, a variação da entropia do sistema deve ser positiva.

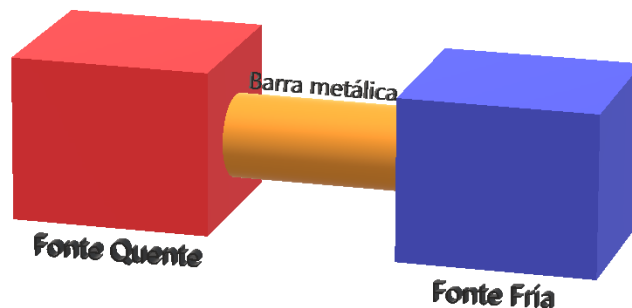


Figura 35 – Calor fluindo de uma fonte quente para uma fonte fria.

A cada segundo, a fonte fria absorve uma quantidade de calor Q e sua entropia aumenta tendo uma variação $+\frac{Q}{T_F}$, enquanto a fonte quente cede a mesma quantidade de calor Q e sua entropia diminui, tendo uma variação $\frac{-Q}{T_Q}$.

A variação de entropia total é então $\Delta S = \frac{+Q}{T_F} - \frac{Q}{T_Q}$. Como T_F é menor que T_Q , o primeiro termo da soma é maior e, portanto, a variação de entropia total é positiva, como esperávamos.

A morte térmica do Universo e o Demônio de Maxwell

O fato de o calor passar do “mais quente” para o “mais frio” espontaneamente, conforme previsto pela 2ª lei da Termodinâmica, levou William Thomson (Lorde Kelvin) a formular, em 1852, uma generalização da desta lei, assumindo que, por causa das trocas de calor, a tendência é o universo chegar a uma situação de equilíbrio térmico, na qual todos os corpos terão a mesma temperatura. Nesta condição, não haverá como produzir trabalho a partir do calor. Será a morte térmica do universo.

James Clerk Maxwell, físico e matemático escocês, em uma carta enviada, em dezembro de 1867, ao físico inglês Peter Guthrie Tait, descreve uma experiência de pensamento com uma possibilidade de evitar o trágico fim previsto por Thomson.

Ele imagina um recipiente contendo um gás em equilíbrio térmico. Neste recipiente há uma divisória central com uma janela controlada por um “porteiro muito inteligente e que tem olhos microscópicos e extremamente rápidos”. O porteiro deixa passar para um dos lados do recipiente apenas as moléculas mais rápidas e para o outro apenas as moléculas mais lentas (pela distribuição de velocidades proposta por Maxwell, em 1860, no gás haverá moléculas com velocidades maiores e menores). Após certo tempo, o gás num dos compartimentos do recipiente terá temperatura maior que o gás no outro compartimento, invertendo o sentido natural do fluxo de calor. Do equilíbrio térmico, passamos para a ter um lado mais quente e outro mais frio.

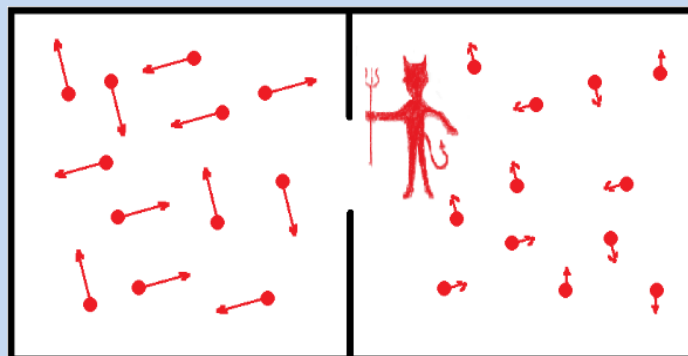


Figura 36 – Representação do experimento de pensamento de Maxwell.

Tait mostrou a carta a Kelvin, que chamou o porteiro proposto por Maxwell de “demônio de Maxwell”. Convém esclarecer que aqui, o termo demônio pertence a uma tradição (daemon) que remonta à Grécia, como um ser dotado de poderes superiores e capaz de ser comunicar com o homem, mas não necessariamente maligno.

Entropia e desordem

Vimos que a entropia aumenta em transformações irreversíveis ainda que, devido à 1ª lei da Termodinâmica, a energia total do sistema e vizinhança se conserve. O que ocorre é uma distribuição mais dispersa da energia.

Tomemos como exemplo novamente a situação na qual temos uma porção de água quente separada de uma porção de água fria e que são misturadas. Podemos pensar que inicialmente tínhamos uma situação mais organizada, com as moléculas de maior energia cinética média (água quente) separadas das moléculas de menor energia cinética média (água fria). Após a mistura, as moléculas trocam energia entre si e perdemos aquela “ordem” inicial. O sistema agora está mais desordenado em termos de energia. A entropia é entendida então como uma medida da dispersão da energia, o que leva à interpretação de que a variação da entropia é um aumento na desordem.

Esta interpretação do aumento da entropia como a mudança de um estado mais ordenado para um estado de maior desordem, uma tendência ao caos, fez com que muitos autores usassem o conceito de entropia em problemas relativos às ciências sociais. Mas que tendência é esta? Vamos ver uma nova ideia agora.

Ludwig Edward Boltzmann, físico austríaco, nasceu em Viena, em 20 de fevereiro de 1844. Estudou na Universidade de Viena e interagiu, e também colaborou, com alguns dos cientistas mais notáveis da época, como Josef Stefan, Robert W. von Bunsen, Gustav Kirchhoff, Leo Königsberger, Josef Loschmidt, Lord Rayleigh, Hendrik A. Lorentz, Wilhelm Ostwald e Hermann L. F. Helmholtz. Coube a Boltzmann apresentar, formalmente, uma interpretação probabilística para a 2ª lei da Termodinâmica.

Em 1866, Boltzmann descreveu um modelo baseado nas leis da mecânica, no qual as partículas de um gás descreviam



Figura 37 - Boltzmann em 1875. Fonte: researchgate.net

movimentos periódicos e formulou uma expressão para a entropia baseada neste modelo, que foi muito criticado. Entre os críticos, estava Clausius. Boltzmann tentou um novo modelo em 1868, também baseado nas leis da mecânica, e percebeu que este não explicava o chamado “paradoxo da reversibilidade”, segundo o qual, as leis da mecânica sendo reversíveis no tempo não poderiam explicar os processos irreversíveis descritos pela entropia.

O paradoxo da reversibilidade

O chamado paradoxo da reversibilidade foi formulado primeiramente por Kelvin em 1874 e depois aparece em 1876 em trabalhos do físico austríaco Josef Loschmidt, amigo de Boltzmann.

O paradoxo consiste no fato de que ao aplicar as Leis da dinâmica de Newton para explicar o comportamento das partículas microscópicas (num gás, por exemplo, utilizando um modelo onde este seria composto de inúmeras pequenas esferas realizando colisões elásticas entre si) seria possível inverter instantaneamente a velocidade das partículas e permitir que o sistema evoluísse “de trás para a frente”, retornando a uma situação inicial (Lembre-se que usamos na seção sobre fenômenos reversíveis e irreversíveis o exemplo do sistema massa-mola no qual não era possível indicar o que vinha antes e o que vinha depois). No entanto, na natureza, os fenômenos macroscópicos apresentam-se como irreversíveis. Desta forma, como as Leis da dinâmica de Newton, que não permitiam distinguir o passado do futuro, poderiam servir de fundamento para uma lei que define o sentido da passagem do tempo, como a 2ª Lei da termodinâmica?

Então, em 1877, Boltzmann publicou o trabalho intitulado *Acerca da relação entre a segunda lei da teoria mecânica do calor e do cálculo de probabilidades com respeito a leis do equilíbrio termodinâmico*, onde introduz um caráter probabilístico em seus estudos. Ele adota uma perspectiva na qual a entropia passa a ser entendida como uma medida da probabilidade da ocorrência de um estado. Vamos usar um exemplo para tentar ilustrar esta ideia.

No exemplo, um recipiente contém dois gases diferentes separados por uma parede que será removida, permitindo a mistura dos gases.

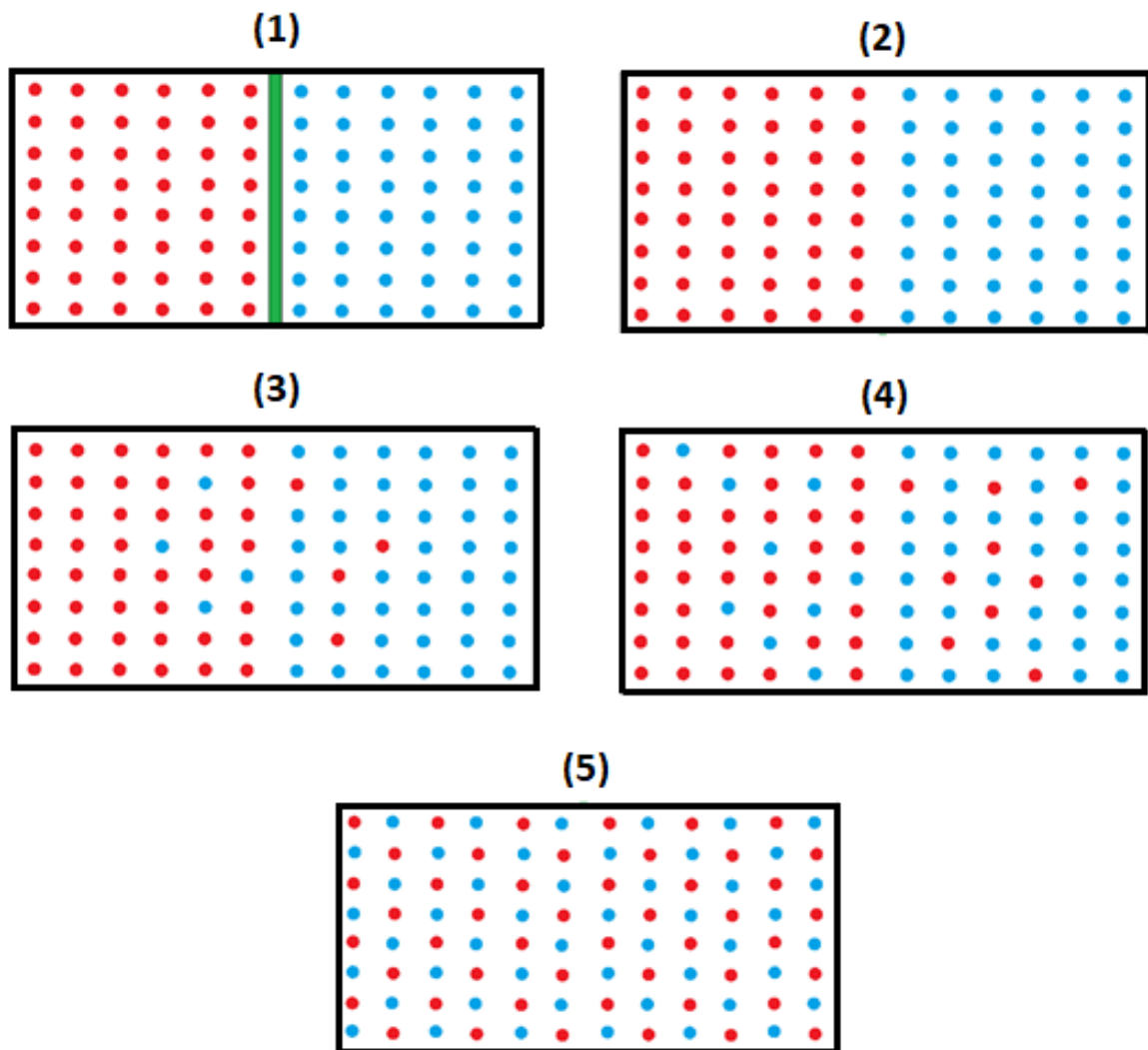


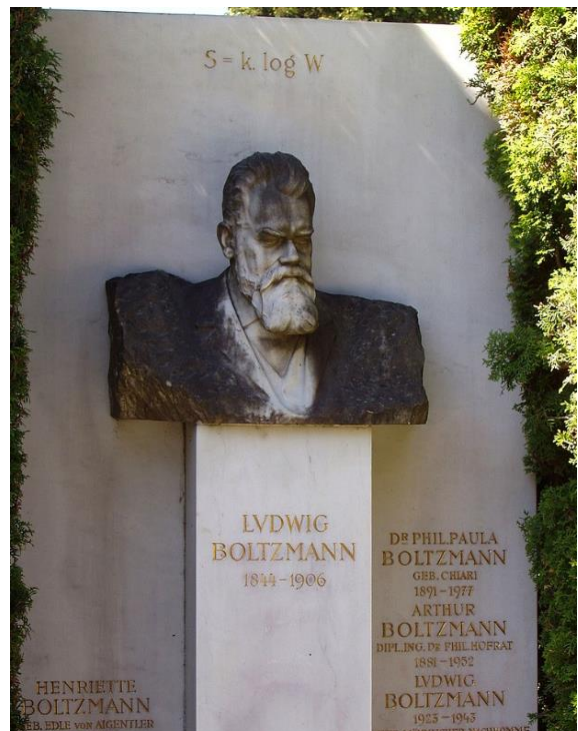
Figura 38 – Expansão de dois gases num recipiente

Em (1) temos dois gases mantidos separados por uma parede removível. Em (2) a parede é removida e os gases poderão se expandir e ocupar todo volume disponível. Como o movimento das moléculas é aleatório, existe a probabilidade de que eles permaneçam separados, mas não é difícil calcular esta probabilidade e ela é muito pequena. Em (3) e (4) temos configurações nas quais os gases estão se misturando e em (5) eles se misturam por todo recipiente. Esta mistura ocorre de forma espontânea e a configuração mostrada em (5), com as moléculas de cada gás ocupando todo o recipiente de forma homogênea, é a de maior probabilidade de ocorrência, bem como é também a de maior entropia, onde há maior dispersão da energia total.

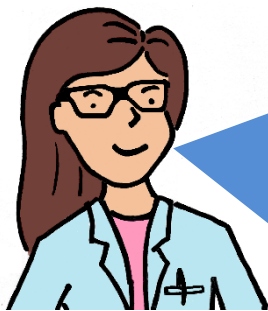
O que ocorre então é que as transformações espontâneas levam para estados de maior probabilidade, que são aqueles com maior dispersão da energia, maior

desordem, maior entropia. Os estados mais ordenados são sempre probabilisticamente menos prováveis, mas não impossíveis.

Filósofos e cientistas que não acreditavam na existência do átomo, como Ernst Mach e Ostwald, Georg F. Helm, criticaram as ideias de Boltzmann. Ele suicidou-se em 1906, talvez por causa da rejeição de suas ideias por cientistas respeitados por ele. Na lápide do túmulo de Boltzmann, em Viena, está gravada a expressão $S = k \log W$ que expressa a relação entre a entropia de um estado (S) e a probabilidade associada ao mesmo (W), onde k é uma constante que leva seu nome.

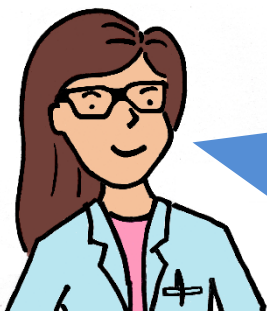


Túmulo de Boltzmann em Zentralfriedhof (Cemitério Central), Viena, Áustria.



Neste último capítulo, ao acompanharmos o desenvolvimento do conceito de entropia, notamos um caráter predominantemente teórico, ao contrário, por exemplo, dos trabalhos desenvolvidos por Rumford e Joule. Isto mostra que há várias formas de se fazer ciência.

As controvérsias neste capítulo mostraram-se com um desenrolar trágico, se consideramos a veracidade de que Boltzmann deixou-se levar pelas críticas, ao ponto de tirar a própria vida.



Vou me despedir agora e espero que tenham gostado da leitura. A História da Ciência é muito rica e aqui foram narrados apenas alguns poucos episódios, mostrando aspectos desta maravilhosa construção humana que é a Ciência

REFERÊNCIAS

- ALVES, A.; OLIVEIRA, L.F. **Conexões com a história**. 2ª ed. São Paulo: Editora Moderna, 2013.
- ANDREW, J. **Thomas Newcomen (1664–1729) and the first recorded steam engine**. *Transport*. v. 168, p. 570-578, 2015.
- AURANI, K. M. **As ideias iniciais de Clausius sobre entropia e suas possíveis contribuições à formação de professores**. *Revista Brasileira de História da Ciência*, Rio de Janeiro, v. 11, n. 1, p. 155-163, jan. / jun. 2018.
- BASSALO, J. M. F.; FARIAS, R. F. **Clausius: pequena história da entropia**. *Revista Brasileira de Ensino de química*, V. 10, n. 02, jul./dez. 2015.
- CAHAN, D. **Helmholtz and the british scientific elite: from force conservation to energy conservation**. *Notes & Records of Royal Society* (2012) 66, p. 55–68.
- CAVALCANTI, H. L. B.; FERREIRA, E. A.; ABRANTES, P.G.; CAVALCANTI, G. N. **As muitas interpretações da entropia e a criação de um material didático para o ensino da interpretação probabilística da entropia**. *Revista Química nova na escola*. v. 40, n. 3, p. 169-177, agosto 2018.
- CIPOLLA, Carlo M. – **História Económica da Europa Pré-Industrial**, Lisboa, Edições 70, s.d. [1974].
- DAHL, P. F. **Ludvig A. Colding and the Conservation of Energy**. *Centaurus 1963: vol. 8: p. 174-188*.
- GASPAR, Alberto. **Compreendendo a Física**. 1ª ed. São Paulo: Editora Ática, 2011.
- GOMES, L. C. **A ascensão e queda da teoria do calórico**. *Caderno Brasileiro de Ensino de Física*, v. 29, n. 3: p. 1030-1073, 2012.
- JENKINS, R. (1922) **Savery, Newcomen and the Early History of The Steam Engine**, *Transactions of the Newcomen Society*, 3:1, p. 96-118, DOI: 10.1179/tns.1922.009
- KUHN, T. S. **A conservação da energia como exemplo de descoberta simultânea**. In: KUHN, T. S. (Org.). *A tensão essencial: estudos selecionados sobre tradição e mudança científica*. São Paulo: Unesp, p. 89-126, 2011.
- MARRO, J. **Mi Clasico Favorito**. *Revista Española de Física*. n. 28-1, p. 61-67, Janeiro-março, 2014.
- MARTINS, R. A. **Mayer e a conservação da energia**. *Cadernos de História e Filosofia da Ciência*, v. 6, p. 63-84, 1984.
- NUNES, I. B. **Trabalho infantil na revolução industrial inglesa: uma contribuição ao trabalho docente na sétima série**. Curitiba. 2009.

PASSOS, J. C. **Os experimentos de Joule e a primeira lei da termodinâmica.** Revista Brasileira de Ensino de Física, v. 31, n. 3, 3603, 2009.

SPEAR, B. **James Watt: The steam engine and the commercialization of patents.** World Patent Information. V. 30, p. 53–58, 2008.

TAVARES, L.A. **A trajetória que levou ao desenvolvimento da máquina a vapor vista por seus biógrafos e homens de ciências.** 2008. 74f. Dissertação (Mestrado em História da Ciência) – Pontifícia Universidade Católica de São Paulo, São Paulo.

RAMAN, V. V. **Evolution of the Second Law of Thermodynamics.** Journal of Chemical Education. v. 47, n. 5, 1970.

CIMBLERIS, B. **Carnot e a evolução das máquinas térmicas.** Revista da SBHC, n. 6, p.39-44, 1991.

NÓBREGA, M.L. **Segunda Lei Da Termodinâmica: Os Caminhos Percorridos Por William Thomson.** 2009. 81f. Dissertação de Mestrado – Universidade Federal da Bahia.

NÓBREGA, M.L.; FREIRE JR., O; PINHO, S.T.R. **Max Planck e os enunciados da segunda lei da termodinâmica.** Revista Brasileira de Ensino de Física, v. 35, n. 2, 3601, 2013.

DIAS, P.M.C. **Sadi Carnot: pré-história e histórias.** Revista USP, n.7, p. 61-78, 1990.

WOLFF S. L. **Rudolph Clausius - A pioneer of the modern theory of heat.** Vacuum n. 90, p. 102 - 108, 2013.