# Termodinâmica, suas leis e história

A.M.F. Palayra a e C.A. Nieto Castro

## Âmbito

A Termodinâmica é hoje um dos ramos interdisciplinares da Ciência e constitui um instrumento fundamental na interpretação e previsão dos fenómenos da Física, da Química, da Bioquímica e da Engenharia.

Tendo sido iniciada com uma componente essencialmente macroscópica (a que muitas vezes se chama Termodinâmica Clássica), engloba hoje um corpo de conhecimentos integrados totalmente individualizados das ciências mãe (a Física e a Química), graças ao desenvolvimento da teoria atómica e molecular.

James Clerk Maxwell (1831-1879) escreveu (1) um dia que a Termodinâmica Clássica era

«A Science with the secure foundations, clear definitions and distinct boundaries».

No entanto, para se atingir tal estádio, muito trabalho experimental foi realizado, muitos conceitos foram introduzidos, muita polémica surgiu. É um pouco sobre a história desses acontecimentos, que os autores pretenderam escrever esta série de artigos. Longe de ser uma obra acabada, é, no entanto, uma primeira contribuição para a abordagem desta evolução.

### I — Das origens a Sadi Carnot

#### I.1. Termometria

Desde a antiguidade que o homem se preocupa em quantificar a realidade que o rodeia. Tal necessidade levou-o à construção do termómetro (2).

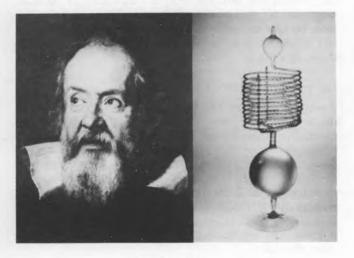


Fig. 1 Galileu Galilei (1597-1681) e um dos termómetros da Academia del Cimento. A forma em espiral na parte superior permitia a existência de uma escala com 420 divisões, o que se reflectia na sua sensibilidade

Graças a experiências realizadas por Gallileu no início do século XVII, desenvolvimentos significativos foram efectuados neste instrumento. Deste modo, foram construídos novos modelos do termómetro da Academia del Cimento, os quais podem hoje ser admirados no Museu da Ciência da cidade de Florença.

Estes instrumentos de medida utilizavam como líquidos termométricos álcool, ou misturas desta substância com água. Tais líquidos não só limitavam o intervalo de temperatura que era possível medir, como criavam problemas de reprodutibilidade nas medidas.

Progressos significativos neste domínio foram realizados posteriormente por Daniel Fahrenheit (1686-1736), graças à utilização do mercúrio, para o qual descobriu um método especial de purificação. Com este líquido termométrico conseguiu ultrapassar as duas limitações anteriormente focadas e estabelecer a escala de temperatura, que tem hoje o seu nome. Para tal usou como pontos de referência as temperaturas de fusão do gelo (32° F) e de ebulição da água (212° F) à pressão atmosférica e dividiu este intervalo (212-32) em 180 partes (grau Fahrenheit).

Em 1743 Anders Celsius introduziu uma nova escala de temperatura, usando os mesmos pontos de referência, aos quais atribuiu respectivamente o valor 0° C e 100° C. Dividindo este intervalo em 100 partes iguais obteve o grau centígrado, actualmente designado por Celsius.



Fig. 2 Anders Celsius (1701-1744)

a Departamento de Engenharia Química, Instituto Superior Técnico, 1096 Lisboa Codex.

<sup>&</sup>lt;sup>b</sup> Departamento de Química, Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa, Rua Dr. Ernesto Vasconcelos, Bloco C1, 1700 Lisboa.

Este domínio continuou a ser objecto de estudo até ao fim do século XVIII.

Pode afirmar-se que, no âmbito da Termodinâmica, o período de 1600 a 1800 se caracterizou por estudos no domínio da termometria, os quais tiveram várias consequências. Assim, permitiram chegar à conclusão que quando se colocam em contacto dois corpos, a temperaturas diferentes, o sistema evolui espontaneamente para uma situação de equilíbrio. Este estado de equilíbrio térmico significa que um termómetro, em contacto com ambos os corpos, indicará a mesma temperatura. Esta conclusão é extremamente importante e exprime aquilo que hoje se designa por lei zero da Termodinâmica, canonizada, graças aos esforços de Fowler (≅1920), após a 1.ª, 2.ª e 3.ª leis terem sido formuladas. Como do ponto de vista conceptual é muito mais simples que as outras, tomou a designação de lei zero.

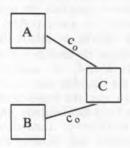


Fig. 3 Lei zero da Termodinâmica: 2 corpos (A e B) em equilíbrio térmico \* com um terceiro (C) estão em equilíbrio térmico entre si

Por outro lado, esses estudos permitiram também uma clarificação da distinção entre calor e temperatura. Para tal constribuiu, de uma forma significativa, o trabalho realizado por J. Black. Com efeito, as suas experiências, baseadas na simples mistura de água quente com fria, levaram-no a proferir numa das suas lições na Universidade de Edimburgo (3):

«Heat may be considered, either in respect of its quantity or of its intensity. Thus two lbs. of water, equally heated, must contain double the quantity that one of them does, though the thermometer applied to them separately, or together, stands at precisely the same point, because it requires double the time of heat two lbs. as it does to heat one.»



Fig. 4 Joseph Black (1728-1799)

As suas experiências levaram-no ainda a introduzir o conceito de calor latente de transição (hoje designado por entalpia de transição), para o qual inventou um método de medida. Finalmente, realizou estudos sistemáticos sobre calores específicos de diferentes substâncias. Estes estudos experimentais sugeriram que substâncias diferentes apresentavam calores específicos diferentes.

Apesar dos estudos de Black sobre o calor específico das substâncias, este conceito só foi convenientemente clarificado graças a um trabalho realizado por A. Lavoisier (4) e P. Laplace (1749-1827) apresentado à Academia das Ciências em 18 de Junho de 1783: «Mémoire Sur la Chaleur» (5)

O calorímetro por eles construído encontra-se representado na figura 5:



Fig. 5

Antoine-Laurent Lavoisier (1743-1794) e o seu calorímetro.

O seu funcionamento baseava-se no facto de o calor libertado no processo, que nele ocorre, ser determina-do a partir da quantidade de água produzida por fusão de gelo (6).

Este aparelho foi usado na determinação dos calores específicos de várias substâncias e dos calores de formação de diferentes compostos. No entanto, do ponto de vista experimental, o grande sucesso na sua utilização residiu nos estudos sobre a respiração de cobaias. Com eles foi possível concluir, pela 1.ª vez, que a respiração não era mais do que um processo de combustão muito lento e que o calor animal era o resultado desse fenómeno.

#### I.2 - Da natureza do calor

As experiências de Lavoisier e Black conduziram a um maior interesse na interpretação da natureza do calor. Em finais do séc. XVIII existiam 2 teorias sobre o assunto:

1 — A primeira baseava-se no facto bem conhecido desde a antiguidade de que o calor podia ser produzido pela fricção de 2 corpos. Esta ideia foi suportada por Robert Boyle (1627-1691), John Locke (1632-1701) e Daniel Bernoulli (1700-1792), os quais afirmavam que o calor era um modo de movimento, possivelmente uma vibração.

<sup>\*</sup> Os dois corpos A e C ligados pelo condutor de calor co estão em equilíbrio térmico entre si se as temperaturas de ambos são iguais, pelo que não existe fluxo de energia sob a forma de calor entre eles.

2 — A segunda apoiava-se no fenómeno de mistura de 2 substâncias, que se encontram a temperaturas diferentes. Tal fenómeno podia ser interpretado facilmente se se considerasse que o calor era um fluido elástico, indestrutível e imponderável, designado por calórico (7). Foi William Clenghorn que na sua dissertação na Universidade de Edimburgo (1779) publicou o que é considerada a 1.ª exposição detalhada desta teoria.

Perante a existência destas duas teorias, cujos adeptos se degladiavam, havia a necessidade de realização de novas medidas experimentais, que permitissem tirar conclusões mais correctas sobre a natureza do calor. Tal situação tinha sido já exposta por Joseph Black numa das suas lições (3).

«Boerhave, Robert Boyle and Sir Isaac Newton followed Lord Bacon in believing that heat is caused by motion, and French thought heat to be vibration of an imponderable, elastic fluid...

The way to acquire a just idea of heat is to study the

Ora, uma análise mais profunda dos factos foi realizada através das experiências de Benjamin Thompson no Arsenal de Munique, do qual foi responsável como ministro da guerra do Eleitor da Baviera, Karl Theodor. O valor dos seus serviços nesta função levaram o Eleitor a distingui-lo com o título de conde Rumford, designação com que é habitualmente conhecido.



Fig. 6
Benjamin Thompson (1753-1814)

A ideia de realizar estas experiências foi sugerida pela verificação da grande quantidade de calor gerado no processo de fabrico de um canhão com uma broca. Esse calor podia determinar-se com base no tempo necessário a que uma certa quantidade de água, em que o cilindro metálico a ser brocado estava mergulhado, levava a ferver. Estas medidas experimentais levaram Thompson a escrever (8):

«And, in reasoning on this subject, we must not forget to consider that most remarkable circunstance, that the source of the heat generated by friction, in these experiments, appeared evidently to be inexhaustible.

It is hardly necessary to add, that anything which any insulated body or system of bodies, can continue to furnish without limitation, cannot possibly be a material substance; and it appears to me to be extremely difficult, if not quite impossible, to form any distinct idea of anything capable of being excited, and communicated in the manner the heat was excited and communicated in these experiments, except it be motion.»

Os resultados destas experiências foram apresentados à Royal Society em 1798 sob a designação de:

«Experimental Inquiry Concerning the Source of Heat Excited by Friction»,

e eles sugeriram que se podia gerar calor sem limites, o que estava em contradição com a teoria do calórico, uma vez que um dos seus postulados estabelece a sua conservação. Deste modo, estas experiências representavam um suporte importante de que a causa do calor era o movimento. A idêntica conclusão chegou Humphrey Davy nos seus estudos sobre a fricção de dois bocados de gelo um contra o outro. O calor gerado no processo permitia a sua fusão.



Fig. 7 Humphrey Davy (1775-1820)

O suporte dado por Humphrey Davy e Benjamin Thompson à teoria da origem mecânica do calor não foi suficiente para a impor definitivamente. Com efeito, a teoria do calórico continuava a ter defensores importantes, nos quais se incluiam J. Fourier.



Fig. 8 Jean Fourier (1768-1830)

Este cientista escreveu um livro importante, «Théorie Analytique de la Chaleur», que publicou em 1822, no qual interpretou o fenómeno da condução do calor com base nesta teoria.

Apesar da sua importância os estudos de Benjamin Thompson e de Humphrey Davy foram praticamente ignorados.

## I.3 - A contribuição de Sadi Carnot

Idêntica atitude da comunidade científica da época sofreu inicialmente o trabalho de Sadi Carnot (9) «Reflexions sur la puissance motrice du feu» publicado em 1824 (10). Com efeito, na reunião da Academia das Ciências de Paris em que o trabalho foi apresentado, este não suscitou a mínima curiosidade, apesar de na assistência se encontrarem alguns dos cientistas franceses mais brilhantes da época: André Ampere (1775-1836), Pierre Dulong (1785-1883), Pierre Laplace (1749-1827) e Andrien Legendre (1752-1833).



Fig. 9 Sadi Carnot (1791-1832)

Este estudo de 118 páginas constitui hoje uma das obras-primas da História das Ciências.

O aparecimento deste trabalho resultou do facto de Carnot ser um engenheiro militar com interesses no domínio do desenvolvimento industrial. Por esse facto, apercebeu-se que a posição de hegemonia da Inglaterra, à época, resultava da utilização da máquina a vapor, como elemento essencial da Revolução Industrial (11). Para a sua utilização eficiente muito tinha contribuído os estudos de engenheiros ingleses, nomeadamente James Watt. Este colaborador de Joseph Black na Universidade de Edimburgo partiu dos modelos rudimentares de Thomas Newcomen (1663-1729), utilizados nas minas de cobre e estanho da Cornualha, e introduziu-lhes modificações de molde a aumentar significativamente o seu rendimento.

O interesse de Carnot pela máquina a vapor foi despertado por seu pai. Com efeito, Lázaro Carnot era um homem de ciência com um interesse especial pelos aspectos desta máquina, sugerindo mesmo modificações, de molde a melhorar o seu funcionamento.

Por outro lado, o ambiente político em que Carnot viveu teve uma acção importante no seu trabalho. Com efeito, enquanto estudante, ofereceu-se como voluntário para lutar contra os exércitos aliados. Por sua vez, seu pai foi ministro do interior de Napoleão durante o

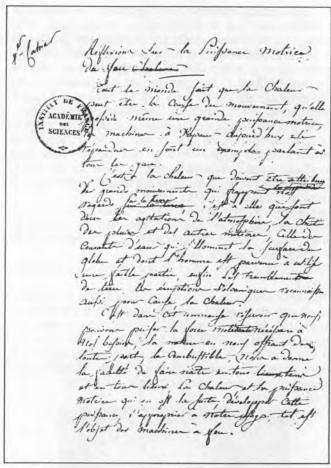


Fig. 10 Primeira página do trabalho de Carnot

governo de 100 dias, tendo sido exilado para Magdeburgo após o regresso da monarquia. O trauma psicológico provocado por estes acontecimentos deve ter afectado uma personalidade sensível como a de Carnot, gerando nele um profundo sentimento de revolta. Foi possivelmente debaixo deste espírito que um dia sentiu que a posição dominante da Inglaterra podia ser alterada, desde que ele construisse máquinas a vapor mais eficientes.

Com o objectivo de melhorar o seu rendimento, Carnot tentou interpretar o seu funcionamento numa base teórica. Para tal serviu-se da analogia entre a máquina a vapor e o moinho de água. Assim, tal como a queda de água de um nível superior para um inferior faz mo-

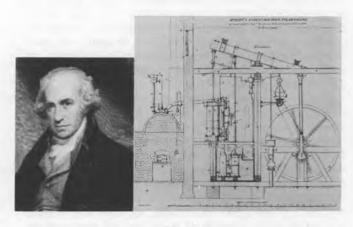


Fig. 11 James Watt (1736-1819) e o diagrama de uma máquina a vapor por ele desenvolvida

ver a roda do moinho \* (trabalho), também a máquina a vapor realiza trabalho quando o calor passa da fonte quente (caldeira) para a fonte fria (condensador) (12). No seu estudo Carnot admitiu como correcta a teoria do calórico, o que implicava que no processo que ocorre na máquina a vapor haja conservação de calor. Simplesmente, como se provaria mais tarde, tal permissa não era verdadeira. Com efeito, o calor, ao contrário da quantidade de água que passa no moinho, não se conserva, transformando-se parcialmente em trabalho. Para além de admitir a validade da teoria do calórico, considerou também a impossibilidade do movimento perpétuo. Com base em ambos os postulados ele deduziu o chamado teorema de Carnot, que numa linguagem actual pode ser enunciado da seguinte maneira: «Máquinas térmicas reversíveis apresentam a mesma eficiência, desde que sejam iguais as temperaturas das fontes quente e fria, a qual é máxima nessa situação (reversibilidade)».

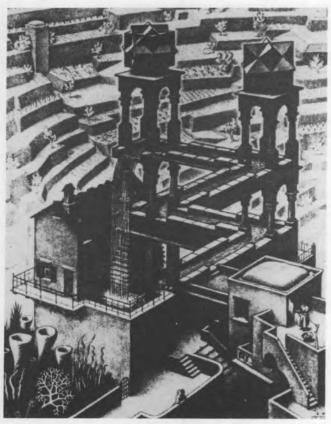


Fig. 12 A queda de água de Maurits Escher simbolizando o movimento perpétuo

Carnot morreu em 1832 durante uma epidemia de cólera. De acordo com o costume da época os seus objectos pessoais foram queimados ou colocados de quarentena. O mesmo aconteceu naturalmente com o que havia escrito após a publicação em 1824 da «Puissance motrice du feu». O que restou foi publicado em 1878 (13) por seu irmão Hippolyte.

Uma análise destes seus estudos permite concluir que ele tinha posto de lado a teoria da calórico e sugeria que o que havia era conservação de energia e não de calor. No entanto, esta conclusão já tinha sido estabelecida anteriormente graças aos trabalhos de J. Mayer e J. Joule e H. Van Helmoltz.

Uma das questões que hoje se põe aos historiadores da Ciência são as razões que terão levado Carnot a não publicar esses estudos antes da sua morte. Será que tal é uma consequência do desapontamento que sofreu por o seu trabalho publicado em 1824 ter sido praticamente ignorado?

Ou será que ele não tinha confiança nas novas conclusões a que tinha chegado?

A resposta a estas interrogações só poderia ser dada por esse génio da Ciência, hoje justamente considerado o Pai da Termodinâmica como ramo autónomo da Física, Sadi Carnot.

### II. - De Sadi Carnot a Josiah Gibbs

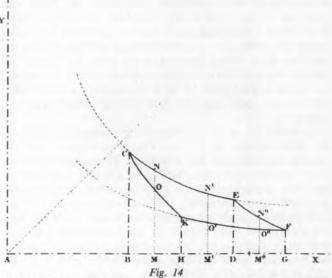
# II.1. — Algumas consequências das ideias de Carnot

A pouca atenção que os engenheiros da época dedicaram ao «Puissance motrice du feu» de Carnot deve-se possivelmente à sua natureza abstracta. No entanto. em 1834, Emile Clapeyron torna-o mais acessível através do artigo (14) «Mémoire sur la puissance motrice de la chaleur».



Fig. 13 Emile Clapeyron (1799-1864)

no qual dá uma expressão matemática às ideias de Carnot. Simultaneamente, apresenta no mesmo trabalho o chamado ciclo de Carnot numa forma a que os engenheiros estavam habituados — o diagrama de Watt.



O ciclo de Carnot tal como aparece no artigo de Clapeyron. Neste diagrama de Watt a ordenada representa a pressão, enquanto que a abcissa o volume

<sup>\*</sup> Transformação de energia potencial em trabalho. No tempo de Carnot o trabalho era designado por potência motriz.

Apesar do esforço de Clapeyron para reformular as ideias de Carnot, o trabalho deste continuou a merecer pouca atenção. Com efeito, foi só em 1845 que William Thompson toma conhecimento dele através do artigo atrás citado.

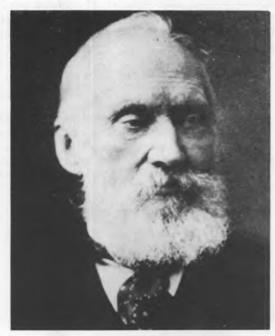


Fig. 15 William Thompson (1824-1907)

A leitura do artigo de Clapeyron levou William Thompson a aperceber-se da importância do trabalho de Carnot e da injustiça de as suas ideias terem sido votadas ao esquecimento. Consequentemente, decidiu escrever vários trabalhos sobre o assunto, num dos quais (15) em 1849 e sob o título «An Account of Carnot's Theory of the Motive Power of Heat, With Numerical Results Deduced from Regnault's Experiments on Steam» aparece pela primeira vez a palavra TERMODINÂMICA.

Uma outra consequência importante do efeito das ideias de Carnot sobre Thompson manifesta-se no primeiro artigo desse conjunto, publicado em 1848, no qual ele define uma escala absoluta de temperatura. Esta tinha a particularidade de, ao contrário das existentes até então, ser independente da substância termométrica. Esta escala baseava-se na ideia de Carnot de que no seu ciclo havia conservação de calor. No entanto, como se verá mais tarde, o que existe é conservação de energia, pelo que ela teve de ser posteriormente adaptada.

Para além de se ter interessado por aspectos teóricos de vários ramos da Ciência (Termodinâmica, Electricidade, Magnetismo, etc.) William Thompson apresentava também dons especiais para aspectos experimentais (16). Assim colaborou activamente no projecto do primeiro cabo submarino entre a Inglaterra e os Estados Unidos e ainda na construção de vários instrumentos científicos. Isso trouxe-lhe evidentemente a fama. Por outro lado, o seu interesse pela política levou-o a ser nomeado para a Câmara dos Lordes com o título de Lord Kelvin (17). Ora é com esta designação que é hoje habitualmente relembrado em Ciência.

Como reflexo das suas qualidades ele pode considerar--se como o «leader» das Ciências Físicas em Inglaterra no século XIX. Isso fez com que os contemporâneos, à data da sua morte, o colocassem num túmulo na Westminster Abbey à direita de Isaac Newton. Que melhor companhia poderia um cientista desejar!...

## II. 2. - Entropia e 2.ª lei da Termodinâmica

Foi também através do mesmo artigo de Clapeyron que Rudolf Clausius (18) toma conhecimento da importância das ideias de Carnot.

Possuidor duma intuição física notável, refina e desenvolve essas ideias num trabalho importante sobre a teoria do calor (19): «Ueher die bewegende Kraft der Warme und die Gesetze Welche sich daraus für die wär Urelehre selbst ableiten lassen» no qual nega pela 1.ª vez que na máquina a vapor haja conservação de calor.

Para ele a chamada potência motriz, a que Carnot se referia, resultava da transformação de parte do calor que ia da fonte quente para a fonte fria, pelo que não podia haver conservação de calor. Deste modo, conciliava as ideias de Carnot com as experiências rigorosas de J. Joule, como se verá adiante.

É também através deste trabalho que ele clarifica muitos dos conceitos da Termodinâmica dando-lhes a forma actual.

A capacidade de dedução de Clausius, baseada em análises matemáticas relativamente simples, permitiu-lhe chegar à relação

$$\phi \frac{dQ}{T} = 0$$
[1]

para um ciclo de Carnot reversível. A função S, que num processo reversível satisfaz à expressão

$$dS = \frac{dQ}{T} \text{ (reversivel)}$$
 [2]

designou-a no seu artigo (20) publicado em 1865 «Ueber Verschiedenefür die Anwendung hegueme Formen der Hauptgleichungen der mechanischen Warmtheorie» por entropia, que significa transformação.



Fig. 16 Rudolf Clausius (1822-1888)

Se o processo que ocorre for irreversível a equação [2] transforma-se numa desigualdade

$$dS > \frac{dQ}{T} \text{ (irreversivel)}$$
 [3]

As expressões [2] e [3] são no fundo um desenvolvimento do teorema de Carnot e permitem concluir que: «Um sistema isolado evolui espontaneamente para um estado de equilíbrio, que corresponde a um máximo da função entropia».

Esta é uma das formas de exprimir actualmente a chamada 2.º Lei da Termodinâmica, a qual foi o resultado dos esforços de dois cientistas — Sadi Carnot e Rudolf Clausius. Apesar de ser designada por 2.ª Lei, ela é considerada habitualmente a primeira a ter sido formulada. Tal é compreensível se se admitir o teorema de Carnot como uma forma menos elaborada de a exprimir. Por sua vez a 1.ª Lei, que está implícita também no trabalho de Carnot, foi estabelecida posteriormente.

## II.3. - A 1.ª lei da Termodinâmica

Esta lei é essencialmente um princípio de conservação de energia. O trabalho experimental que conduziu à sua formulação iniciou-se com o conde Rumford (21). Com efeito, as suas experiências permitiram tirar conclusões sobre a existência de uma relação quantitativa entre o trabalho efectuado na agitação de uma vareta contra uma base de bronze e o correspondente calor libertado.

A relação quantitativa entre o trabalho e o calor é habitualmente expressa pela relação

$$W = JQ [4]$$

em que J é designado por equivalente mecânico do calor. O valor actualmente aceite para J é 4.1858 Joule/caloria.

Atendendo à pouca precisão com que as medidas podiam ser realizadas no tempo do conde Rumford é evidente que o valor de J determinado a partir das suas experiências não pode deixar de ser pouco correcto. Um valor mais aproximado foi deduzido por Julius Mayer a partir da diferença de calores específicos de um gás perfeito a pressão e volumes constantes — J = 3.56 Joule/cal.



Fig. 17
Julius Mayer (1814-1878)

O interesse deste cientista em relacionar o calor e o trabalho surgiu durante uma viagem que efectuou como médico de bordo de um navio às ilhas holandesas de Java (22). Em Jacarta teve de realizar uma sangria a um dos marinheiros, que supunha afectado de uma doença pulmonar. Durante a operação verificou que o sangue venoso do doente tinha um tom vermelho vivo, bastante diferente da cor a que estava habituado a observar nos climas mais frios. Discutindo com médicos locais tal «anomalia» verificou que essa tonalidade era típica dos trópicos. Isso devia-se ao facto de a temperatura ambiente dessa zona do globo ser elevada, pelo que os seus habitantes necessitavam de usar menos oxigénio para manter a temperatura dos seus corpos. Reflectindo no facto de o calor gerado por oxidação dos alimentos servir não apenas para manter a temperatura dos seres vivos, mas também para permitir o seu trabalho manual, estimou um primeiro valor de J.

Consciente da importância das conclusões a que chegara, Mayer tentou publicá-las no «Annalen der Physik und Chemie». No entanto, Johann Poggendorf (1796-1877), que era reponsável pela revista, recusou-lhe o artigo em virtude de ser pouco claro e de apresentar incorrecções no ponto de vista físico. Finalmente, o trabalho com várias modificações foi publicado em 1842 na revista dirigida por Justus Liebig (1803-1873) (23) com o título «Bermerkungem über die Kräufte der unbeleten Natur \*».

Posteriormente, Mayer dedicou o resto da sua vida à clarificação da relação entre o calor e o trabalho. Assim, verificou que essa relação existia também entre outras formas de energia, como sejam a química, a eléctrica, etc.

Uma determinação mais correcta do valor de J foi realizada por J.P. Joule. Dotado de fortuna pessoal pode dedicar-se à ciência sem ter de depender do suporte económico de instituições científicas ou de departamentos governamentais. Que felizardo!...



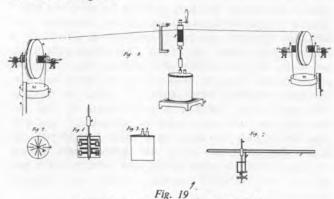
Fig. 18 James Prescott Joule (1818-1889)

A experiência adquirida na tentativa frustrada de construir máquinas de movimento perpétuo com baterias eléctricas revelou-se importante em trabalhos posteriores. Esses estudos envolveram a investigação sobre os efeitos caloríficos da corrente eléctrica (1840) e sensibi-

<sup>\*</sup> Tradução — Considerações sobre Natureza Inanimada.

lizaram-no para a determinação da relação entre trabalho e calor (24).

Um dos processos utilizado por Joule para a determinação de J consistia na utilização do aparelho representado na figura



O trabalho mecânico correspondente à queda do peso de massa m duma altura h<sub>1</sub> para h<sub>2</sub>, [mg (h<sub>1</sub>-h<sub>2</sub>) = variação de energia potencial], era transformado em calor através do movimento das pás no banho de água em que se encontram. Este calor pode ser determinado com base na variação da temperatura do mesmo.

Aparelho de determinação de J (1850)

Joule tentou publicar os resultados que obteve neste domínio até 1843. No entanto, o artigo não foi aceite pelos jornais científicos, pelo que teve de se satisfazer com a divulgação dada pelo jornal de Manchester. Tal atitude pode ser interpretada pelo facto de ele não ser um académico e por conseguinte porem em causa a sua capacidade de realização de um trabalho que levantava problemas experimentais de difícil resolução, como eram as medidas de pequenas diferenças de temperaturas. Apesar deste desapontamento, a estrela deste cientista começaria a brilhar em 1847, durante a conferência em Oxford da British Association for the Advancement of Science. Com efeito, assistindo à sua comunicação encontrava-se Lord Kelvin, que mais tarde comentaria:

«I can never forget the British Association at Oxford in 1847, when in one of the sections I heard the paper read by a very unassuming young man, who betrayed no consciousness in his manner that he had a great idea to unfold. I was tremendously struck with the paper. I at first thought it could not be true, because it was different from Carnot theory».

De facto, o trabalho de Joule punha em causa as ideias de Carnot sobre a conservação de calor (teoria do calórico). No entanto, esta aparente contradição seria posteriormente ultrapassada, como já foi referido, por Clausius (19), uma vez que o que existe é conservação de energia.

Em 1849 Joule apresentou os seus estudos experimentais à Royal Society com o título «The Mechanical Equivalent of Heat». O valor de J por ele determinado com base nas suas experiências foi de

## J = 4,154 Joule/cal.

o qual é próximo do valor actualmente estabelecido. Atendendo às limitações experimentais da época, há que reconhecer que ele era um experimentalista brilhante. Joule era também um espírito extremamente modesto, que pouco tempo antes de morrer confessava para seu irmão: «I have done two or three little things, ...»

Em 1847 Herman von Helmholtz publica um artigo baseado nos trabalhos de Carnot, Clapeyron e Joule, com o título \* (25) «Uber die Erhaltung der Kraft». Com ele expõe as bases científicas e filosóficas do princípio da conservação de energia.

O seu interesse por este assunto resultou do facto de, após a sua tese de doutoramento sobre fibras nervosas em 1842, se ter dedicado a estudos sobre o calor animal. No entanto, ao contrário dos seus colegas de medicina, teve a ideia de explicar os fenómenos fisiológicos com base nos conceitos da Química e da Física. Influenciado pelas concepções Kantianas sobre Ciência sente necessidade de explicar os fenómenos através de princípios universais.

Idêntica influência sofreu Mayer, embora à data de publicação do artigo anteriormente focado, Helmholtz desconhecesse o trabalho do seu colega. Neste estudo ele consegue provar que a primeira lei tem uma validade universal.

O que Helmholtz fez de verdadeiramente inovador em relação aos trabalhos de Joule e de Mayer foi o de ter estabelecido a 1.ª lei com base num formalismo matemático.

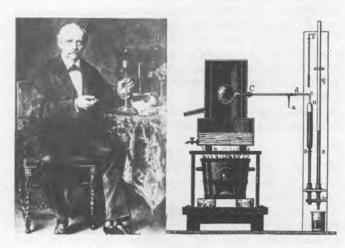


Fig. 20
Herman von Helmholtz (1821-1894) e o aparelho por ele usado para mostrar a relação entre o trabalho (W) e o calor (Q). Por aquecimento (Q) o ar contido no balão C sofre um processo de expansão que faz deslocar o líquido na coluna (W)

Apesar de expôr os temas das suas lições de uma forma pouco estimulante para os alunos, compensava tal limitação com as suas qualidades humanas e científicas. Por este facto era considerado a figura dominante da escola de Física alemã do séc. XIX. Tinha, por assim dizer, um estatuto semelhante a Lord Kelvin em Inglaterra, a quem o ligava uma profunda amizade. Essa importância foi reconhecida pelo imperador alemão, que lhe atribuiu o título de von. Daí a designação de von Helmholtz, com que é actualmente conhecido.

Do exposto pode concluir-se que a 1.ª lei da termodinâmica se deve a três cientistas: Mayer, Joule e von Helmholtz. No entanto, se tal era pacífico para as escolas alemã e inglesa de Física do século passado, o mesmo não se verificava em relação à prioridade na sua formulação (26). O nacionalismo acérrimo da época provocou discussões amargas entre elementos de ambos os países. Posição particularmente difícil era a do irlandês John Tyndall (1820-1893), que defendia a posição alemã. Essa atitude devia-se ao facto de ter

<sup>\*</sup> tradução — «Sobre a conservação da Força».

sido informado do trabalho de Mayer por Clausius, que era o principal defensor da tese alemã.

A escola inglesa argumentava que o trabalho de Joule tinha sido realizado sem o conhecimento do de Mayer e era suportado em excelentes medidas experimentais. Por sua vez, o de Mayer baseava-se em especulações filosóficas, embora tivesse deduzido um valor de J, que aliás não era muito rigoroso. O principal defensor desta tese foi Peter Tait (1831-1901), que era um polemista terrível. A discussão atingiu um nível tal que afectou uma personalidade sensível como a de Mayer. Daí resultou uma tentativa de suicídio, em virtude de o seu trabalho não ser convenientemente reconhecido. Quem disse que em Ciência as coisas são diferentes!... Nos seus esforços de sistematização dos conceitos da Termodinâmica, Clausius apresentou pela primeira vez a 1.ª lei numa forma diferencial

$$dQ = dU + dW ag{5}$$

Nesta relação aparece a função U, designada por energia interna, cujo verdadeiro significado só mais tarde foi possível clarificar.

Clausius adoptou o critério que dQ é positivo se o calor for absorvido pelo sistema, enquanto que dW o é se for o trabalho realizado pelo mesmo. Esta norma deve estar associada ao facto de a máquina a vapor «receber» calor para produzir trabalho. De acordo com o critério adoptado actualmente pela IUPAC, dW será negativo nestas condições, pelo que a relação anterior se deve escrever na forma

$$dU = dQ + dW ag{6}$$

Se no sistema em estudo existirem outras trocas de energia além das de calor Q e de trabalho W, novos termos diferenciais devem aparecer no lado direito da relação anterior.

A equação [6] pode ser escrita numa forma mais correcta

$$dE = dQ + dW ag{7}$$

sendo E a energia total do sistema, a qual se relaciona com U através da relação

$$E = E_c + E_p + U$$
 [8]

Nesta expressão E<sub>c</sub> e E<sub>p</sub> são as energias cinéticas e potencial do sistema.

A energia interna U tem hoje o significado físico de representar a soma das energias translacionais, rotacionais, vibracionais electrónicas e nucleares das moléculas que constituem o mesmo.

Como para a maior parte dos processos que ocorrem num sistema  $E_c$  e  $E_p$  são constantes

$$dE = dU [9]$$

pelo que a equação [7] se reduz à [6], que é a forma habitual de representar actualmente a 1.ª lei da Termodinâmica.

#### II.4. — A Termodinâmica e o Universo

No fim do século passado a Termodinâmica tinha atingido uma fase de certa maturidade. Muitos dos conceitos introduzidos tinham sido clarificados graças aos esforços de Clausius e Lord Kelvin, sobretudo do primeiro. Por sua vez, a 1.ª e a 2.ª leis tinham já sido canonizadas numa forma cosmológica \*

2. a lei — «Die Entropie der Welt Strebt einem Maximum»

como aparece num trabalho de Clausius (27).

Estas leis exprimiam no fundo duas características da energia — a sua indestrutibilidade e a sua dissipação. No entanto, há compatibilidade entre ambas, pois quando a energia é dissipada, o que existe é a transformação de formas de energia umas nas outras, de molde a que a energia total se mantenha constante. Estas duas características da energia estavam de acordo com as concepções religiosas de Lord Kelvin. Assim, para ele, quando Deus criou o mundo forneceu-lhe uma certa reserva de energia. Em todos os processos naturais, que nele ocorram, a energia mantem-se constante. Tais concepções são evidentes quando afirmava em 1852 (28)

«As it is most certain that Creative Power alone can either call into existence or annihilate mechanical energy, dissipated energy cannot be annihilated, only transformed. The creation of energy and the restoration of energy dissipated in irreversible processes are thus acts which can only be performed by divine agency».

# II.5. — A Termodinâmica e a Química

A primeira aplicação da Termodinâmica a sistemas químicos foi realizada por August Horstmann em 1869 (29). Até aí ela era considerada um ramo da Física. Com efeito, ele verificou que o fenómeno de sublimação do cloreto de amónio podia ser interpretado através da equação de Clausius-Clapeyron (30)

$$\frac{\mathrm{dP}}{\mathrm{dT}} = \frac{\Delta s}{\Delta v} \tag{11}$$

tal como era o da vaporização de um líquido. Um passo decisivo na interpretação do comportamento de sistemas com interesse em Química foi realizado por Josiah Gibbs (31)

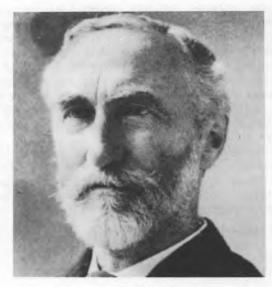


Fig. 21 Josiah Willard Gibbs (1839-1903)

Embora só aos 34 anos tenha publicado o seu primeiro artigo científico (32) «Graphical Methods in the Thermodynamics of Fluids» já revela nele a sua brilhante visão científica. Neste estudo põe em destaque a im-

<sup>\*</sup> tradução — 1.º lei — A energia do Universo é constante. 2.º lei — A entropia do Universo tendo para um máximo.

<sup>1.</sup> a lei — «Die Energie der Welt ist Konstant».

portância do conceito de entropia na interpretação de sistemas termodinâmicos.

Combinando as equações [2] e [6] com a relação

$$dW = PdV [12]$$

correspondente ao trabalho das forças de pressão, obteve uma nova expressão

$$dU = TdS - PdV$$
 [13]

válida para uma transformação reversível.

Esta equação exprime simultaneamente as 2 primeiras leis da Termodinâmica pela primeira vez. Ela contém somente variáveis de estado do sistema (S e V), eliminando Q e W, que o não são.

Finalmente, Gibbs mostrou que outros diagramas, como o de temperatura - entropia, podiam ser mais convenientes na interpretação do funcionamento das máquinas térmicas, que o já referido diagrama de Watt (Pressão-Volume).

Esta visão geométrica da Termodinâmica é desenvolvida num espaço tridimensional num outro artigo, que publica em 1873 (32) «A Method of Geometrical Representation of the Thermodynamic Properties of Substances by Means of Surfaces».

Atendendo à relação [13], as propriedades da superficie termodinâmica de uma substância podem ser analisadas com base nas três coordenadas ortogonais - energia, entropia e volume. Usando tal representação, ele demonstrou a sua importância nos estudos sobre a coexistência de fases de uma substância pura e na estabilidade das mesmas em condições particulares de pressão e temperatura.

A sua maior contribuição no domínio da Termodinâmica apareceu em 1878 (32) com a publicação da sua célebre memória (300 páginas) «On the Equilibrium of Heterogeneous Sbustances».

De acordo com o resumo, deste estudo, que publicou no American Journal of Science (33), Gibbs baseou-se na ideia:

«It is an inference naturally suggested by the general increase of entropy which accompanies the changes occuring in any isolated material system that when the entropy of the system has reached a maximum, the system will be in a state of equilibrium. Although this principle has by no means escaped the attention of physicists, its importance does not appear to have been duly appreciated. Little has been done to develop the principle as a foundation for the general theory of thermodynamic equilibrium».

Na tentativa de interpretar o equilíbrio químico, Gibbs considerou o caso mais simples duma fase homogénea, cujas massas m1, m2, ..., mn de n espécies químicas independentes podiam variar. A equação [13] foi então por ele modificada, tomando uma nova forma

$$dU = TdS - PdV + \sum_{i} \mu_{i} dm_{i}$$
 [14]

em que

$$\mu_i = (\frac{\delta U}{\delta m_i})$$
 s, v,  $m_j \neq m_i$ 

é o potencial químico do constituinte i.

Ao introduzir neste trabalho o conceito de potencial químico do constituinte i, como taxa de variação de energia interna do sistema com a massa do mesmo na mistura, Gibbs conseguiu interpretar a coexistência de várias fases em sistemas de multicomponentes (Regra de Fases), a imiscibilidade de fases e o equilíbrio reaccional (29).

Gibbs publicou os seus três trabalhos sobre Termodinâmica no «Transactions of Connecticut Academy of Science». Como este jornal era praticamente desconhecido os seus dois primeiros estudos tiveram pouco impacto, até que James Maxwell (1831-1879), a quem tinha enviado cópias, reparou na importância do segundo. Por isso decidiu escrever ao seu amigo Tait sugerindo a sua leitura. A impressão que o génio de Gibbs lhe deve ter causado foi tal que comentou na sua carta (34)

«He has more sense than any German».

Não há dúvida que a polémica sobre a 1.ª lei da Termodinâmica tinha deixado as suas cicatrizes!...

No continente europeu o grande divulgador das suas ideias foi Johannes Van der Walls (1837-1923). O valor do 3.º trabalho foi de tal forma reconhecido, que Wilhelm Ostwald (1853-1932) o traduz para alemão em 1892 e Henry Le Chatelier (1850-1936) para francês 7 anos depois.

Em conclusão pode afirmar-se que a importância dos estudos de Gibbs se reflecte na possibilidade de compreensão do comportamento dos sistemas químicos com base num tratamento termodinâmico. O sucesso de tal abordagem manifestou-se, por exemplo, na interpretação de várias sínteses orgânicas, em especial a do amoníaco.

Para além da genialidade das suas ideias, Gibbs era um homem extremamente simples. A fama dos seus estudos não alterou a sua humildade. Como se esta qualidade não fosse um dom dos homens superiores!...

Os autores agradecem ao Prof. J.C.C. Calado, que os iniciou no estudo da Termodinâmica Química, as inúmeras sugestões que permitiram melhorar a versão original deste trabalho.

### **BIBLIOGRAFIA**

1 - J.C. Maxwell, Scientific Papers, Vol. 2, pag. 662, Dover, New York (1965).

2 — W.E.K. Middleton «A History of the Thermometer and its uses in Meteorology» John Hopkins Press, Maryland, U.S.A. (1966). - Law, «Notes of Doctor Black's Lectures on Chemistry», University of Edinburg Library.

4 — H. Guerlac, «Antoine-Laurent Lavoisier, Chemist and Revolutionary» Charles Scrigner's Sons, New York (1975).

5 — «Histoire et Mémories», Academie des Sciences Paris (1784).
6 — A. Brotas, Bol. Soc. Port. Quím., 26, 11 (1986).

7 - R. Fox, «The Caloric Theory of Gases from Lavoisier to Regnault», Oxford Univ. Press (1971).

8 — B. Thompson, Phil Trans. Soc., pg 80 (1798).
 9 — P. Mendoza, Arch. int. Hist. Sci., 12, 377 (1959).

10 - S. Carnot, «Reflections on the Motive Power of Fire», E. Mendoza Edition, Dover, New York (1960).

11 - T.K. Derry e T. Williams, «A Short History of Technology», Oxford Univ. Press (1960).

12 - D.S. Cardwell, «From Watt to Clausius: The Rise of Ther-modynamics in the Early Industrial Age», Cornell Univ. Press

(1971). 13 — S. Carnot, «Reflexions sur la puissance motrice du feu», Gauthier-Villars, Paris (1878).

14 - E. Clapeyron, Journal de l'Ecole Polytechnique, 14, 153 (1834).

15 - W. Thompson, Transactions of the Royal Society of Edimburg, 16, 541 (1849).

16 - G. Green e J.L. Lloyd, «Kelvin's Instruments and Kelvin Museum», University of Glasgow (1970). 17 — S.P. Thompson, «The Life of Lord Kelvin», London, 2 vols,

MacMillan (1901).

18 - F. Folie, «R. Clausius, sa vie, ses travaux et leur métaphysique», Revue des Questions Scientifiques, 24, 419 (1890). 19 — R. Clausius, Annalen der Physik, 79, 368 (1850).

20 — R. Clausius, Annalen der Physik, 125, 353 (1865). 21 — Ver primeira parte deste artigo.

22 - S. Friedländer, «Julius Robert Mayer», Leipzig, T. Thomas (1905).

 23 — J.R. Mayer, Annalen der Chemie (1842).
 24 — «The Scientific Papers of James Prescott Joule», 2 vols, Taylor & Francis, London (1884-7).

25 — R. Kahl, «Selected Writing of Hermann von Helmholtz»,
Univ. Press, Middletown, Conn. (1971).
26 — J.T. Lloyd, «Background to the Joule-Mayer controversy»,

Notes and Records of the Royal Society, 25, 211 (1970). 27 — R. Clausius, Annalen der Physik, 125, 400 (1865).

28 - «Mathematical and Physical Papers», Cambridge (1911).

29 - A.F. Horstmann, Ber., 2, 137 (1869).

30 - K. Denbigh, «The Principles of Chemical Equilibrium», 3th ed., Cambridge Univ. Press (1971).

31 - L.P. Wheeler, «Josiah Willard Gibbs. The History of a Great Mind». New Heaven (1951).

32 - H.A. Bumstead e R.G. Van Name «The Scientific Papers of J. Willard Gibbs», Vol. I, Dover, New York (1961).

33 — J.W. Gibbs, American J. of Science, 16, 441 (1878).

34 — Carta de James Maxwell a Peter Tait, 13 de Outubro de 1874.

# As duas Ciências

A Ciência viva tem duas faces, a que podemos chamar ciência diurna e ciência nocturna.

A ciência diurna é a dos raciocínios que se encadeiam e interligam como peças de um maquinismo perfeito. Admiramos a sua ordem majestosa como se admira uma pintura de da Vinci ou uma fuga de Bach. Percorrê-la é passear por um jardim bem cuidado e de tracado geométrico. Segura de si, orgulhosa do seu passado, sem medo do futuro, a ciência diurna avança banhada na luz e aureolada de glória. A ciência nocturna, pelo contrário, tacteia na escuridão numa marcha errante. Hesita, duvida, recua, transpira, tem sobressaltos frequentes. Questiona tudo, procura continuamente, interroga-se sem cessar. É uma espécie de oficina do possível, onde se elabora aquilo que será a matéria-prima da ciência. Para a ciência nocturna, as hipóteses são apenas vagos pressentimentos, sensações nebulosas, e os fenómenos casos isolados sem ligação entre si. E um mundo onde os programas sistemáticos ainda mal começaram, onde o pensamento vagueia por vielas sinuosas quantas vezes sem saída. À mercê do acaso, o espírito agita-se num labi-

rinto, sob um dilúvio de ideias desencontradas, em busca de um sinal, de um chamamento, de uma saída não antevista. Como um prisioneiro encarcerado, procura freneticamente uma abertura, uma aragem. A ciência nocturna passa sem descanso da esperança ao desespero, da exaltação à melancolia. A sua metamorfose em ciência diurna não é certa. O prisioneiro pode estar condenado ao negrume perpétuo. Se chega a ver luz, isso acontece fortuitamente, por um capricho da sorte. Nesse clarão súbito, o espírito não é guiado pela lógica, mas sim pela intuição, pelo instinto. É o impeto vital de ver claramente, é o apego à razão. Durante o interminável diálogo interior, no meio de infinitas suposições, ligações, combinações e associações que vêm à mente, há por vezes lampejos que tudo iluminam com uma luz ofuscante. Após o choque, começa o combate contra o pensamento habitual. O conflito entre a nova hipótese e o universo conceptual estabelecido. Nada permite dizer se a ideia recém-forjada ultrapassará o estádio do esboço. Se virá a aperfeiçoar-se. Se conseguirá resistir ao escrutínio da lógica. Se virá enfim a ser ciência diurna.

La Statue Interieure, François Jacob (pp. 330-331)