

A natureza do calor: passados dois séculos, será que a teoria do calórico ainda é de alguma forma uma idéia atraente ou, até mesmo, útil?

The nature of heat: after two centuries, will it be that the caloric theory is still in some way an attractive idea or, even, useful?

Antonio Braz de Pádua¹; Cléia Guiotti de Pádua² ; Ricardo Spagnuolo Martins³

Resumo

No início do século XIX, havia duas teorias absolutamente distintas acerca da natureza do calor: a *Teoria Mecânica do Calor* e a *Teoria do Calórico*. Na primeira, o calor era considerado ‘uma vibração’ dos átomos constituintes da matéria. Assim, a temperatura representava a intensidade dessas vibrações e uma transferência de calor de um corpo para outro era uma propagação das mesmas. Quando dois corpos a temperaturas diferentes eram colocados em contato, os átomos do corpo mais quente comunicavam parte de suas vibrações aos do corpo mais frio por meio de colisões e, esse processo continuava até que os átomos dos dois corpos vivessem com intensidades iguais; na segunda, o calor era considerado como um fluido sutil que preenchia o interior dos corpos materiais. Espalhado por toda a natureza, esse fluido era propagado ou conservado nos corpos, de acordo com suas propriedades e temperaturas. A teoria do calórico, antes de ser substituída pela concepção do calor como uma forma de energia, em meados do século XIX, alcançou grandes sucessos com os trabalhos de Jean-Baptiste Fourier (1768 – 1830) em 1822, Sadi Carnot (1796 – 1832), em 1824 e Émile Clapeyron (1799 – 1864) em 1834. Neste trabalho propomos, por meio de uma revisão criteriosa dos resultados analíticos de Clapeyron, desenvolvidos com base na teoria do calórico, readequá-los e compará-los com teorias e dados experimentais atuais e, mostrar que ainda podemos compreender algumas características dos fenômenos térmicos, sem considerar o calor como uma forma de energia. Em especial, no estudo dos gases, obtivemos informações objetivas bastantes precisas sobre a absorção e liberação de calor nos processos isotérmicos, rendimento da máquina térmica de Carnot e a relação entre os calores específicos.

Palavras-chave: Natureza do calor. Calórico. Calórico sensível. Calórico latente. Calórico absoluto. Absorção e liberação do calor. Processo isotérmico. Processo adiabático. Máquina térmica de Carnot. Calores específicos.

Abstract

In the beginning of the 19th Century, there were two theories absolutely different on the nature of the heat: the Mechanical Theory of the Heat and the Caloric Theory. For the first theory, heat was considered as ‘a vibration’ of the atoms that compose the matter. Thus, the temperature represented the intensity of those vibrations and their propagation was a transfer of heat. When two bodies of different temperatures were put in contact, the atoms of the hottest body communicated part of its vibrations to

¹ Doutor em Física, Professor Associado C, Departamento de Física, Centro de Ciências Exatas, Universidade Estadual de Londrina, Caixa Postal 6001, Londrina, PR, Brasil, CEP 86051 – 990. padua@uel.br

² Mestre em Física, Professor Adjunto D, Departamento de Física, Centro de Ciências Exatas, Universidade Estadual de Londrina, Caixa Postal 6001, Londrina, PR, Brasil, CEP 86051 – 990. guiotti@uel.br

³ Aluno de Pós-Graduação em Física, Departamento de Física, Centro de Ciências Exatas, Universidade Estadual de Londrina, Caixa Postal 6001, Londrina, PR, Brasil, CEP 86051 – 990. rick.741@gmail.com

that of the coldest body by means of collisions until the atoms of both bodies vibrated with the same intensities. For the second theory, the heat was considered a subtle fluid that filled the interior of the bodies. Spread all over the nature, that fluid was propagated or conserved by the bodies according to their properties and temperatures. Before being replaced by the conception of heat as a form of energy, in the middle of the 19th Century, the Caloric Theory reached great successes with the works of Jean-Baptiste Fourier (1768 – 1830) in 1822, Sadi Carnot (1796 – 1832), in 1824 and Émile Clapeyron (1799 – 1864) in 1834. By means of a careful revision of the analytic results of Clapeyron, developed under the basis of the Caloric Theory, we propose in this work to re-adapt these results and to compare them with current experimental data and theories, and to show that we can still understand some characteristics of the thermal phenomena, without considering heat as a form of energy. Especially in the study of the gases, we could obtain objective and precise information about absorption and liberation of heat in the isothermal processes, efficiency of the thermal machine of Carnot and the relationship among specific heats.

Key words: Nature of the heat. Caloric. Perceptible caloric. Latent caloric. Absolute caloric. Absorption and liberation of the heat. Isothermal process. Adiabatic process. Thermal machine of Carnot. Specific heats.

Introdução

No século XIX, por meio do estudo dos fenômenos ligados ao calor, surgiu uma nova abordagem científica fundamentada em princípios gerais que permitiram estudar os sistemas físicos macroscópicos em sua totalidade.

A teoria física resultante desta abordagem é chamada Termodinâmica, denominação esta que significa literalmente ‘movimento do calor’. No entanto, o que é o calor?

Até o início do século XIX, havia duas teorias que se contrapunham a este respeito: *A Teoria Mecânica do Calor* e *A Teoria do Calórico* (MENDOZA, 1960; PÁDUA; PÁDUA; SILVA, 2009).

A primeira afirmava que o calor era uma ‘vibração’ dos átomos que constituíam a matéria. Foi proposta em 1620, pelo filósofo inglês Francis Bacon (1561 – 1626). Ele observou um fato conhecido de todo ferreiro: fortes e freqüentes marteladas produzem o aquecimento de um pedaço de ferro. Conhecia-se, igualmente, o método de obtenção do fogo pelo atrito. Bacon concluiu que o calor é um movimento interno das pequeníssimas partículas que compunham o corpo, onde a temperatura deste corpo dependia da velocidade de movimento dessas partículas. Esta hipótese recebeu o nome de teoria mecânica do calor e, foi, em grande parte, discutida e desenvolvida no período de 1711 a 1765.

Benjamin Thomson (depois Conde de Rumford) fez vários experimentos quantitativos da conversão de trabalho em calor e sugeriu, em 1798, que o calor desenvolvido em uma operação com um canhão, deveria provir da energia mecânica gasta neste processo. Ele avaliou o trabalho produzido por um cavalo em uma hora.

Atualmente uma definição mais precisa de calor em Termodinâmica seria: o calor é uma forma de energia que escoar através das fronteiras de um sistema durante uma mudança de estado ou em virtude de uma diferença de temperatura entre o sistema e suas vizinhanças, fluindo de um ponto à temperatura mais alta para outro à temperatura mais baixa. Em termos moleculares, *calor* é a transferência de energia associada ao movimento caótico das moléculas.

A segunda teoria era de natureza completamente distinta. Não fazia nenhuma menção a átomos e considerava o calor como um fluido sutil, batizado de *calórico*, que preenchia o interior dos corpos materiais (sólidos, líquidos e gases). Galileu foi adepto desta hipótese. De acordo com tal conceito, o calor é constituído por uma substância extraordinária capaz de se penetrar em todos os corpos e abandoná-los facilmente. A teoria do calórico foi estabelecida em definitivo pelo químico britânico Joseph Black (1728 – 1799) em 1760, que é considerado o *fundador da ciência da calorimetria*.

Black fez a seguinte afirmação, 63 anos após Stahl ter apresentado a teoria do flogístico (PÁDUA; PÁDUA; SILVA, 2009, p. 40):

... o calor é evidentemente não passivo; ele é um fluido expansivo que dilata em consequência da repulsão subsistente entre suas próprias partículas.

De forma mais precisa, a teoria do calórico se baseava nos seguintes pressupostos ou postulados:

- O calórico é um *fluido elástico* que permeia as substâncias, sendo que suas partículas constituintes se repelem mutuamente e são atraídas pelos constituintes de outras substâncias.
- Durante um processo físico, o calórico não pode ser criado nem destruído sendo, portanto, *conservado*. Isto mostra que o calórico tem massa e que esta se conserva durante um processo físico.
- Existem dois tipos de calórico: *sensível* e *latente*. O calórico sensível (livre ou perceptível) é a espécie de calórico cuja transformação está associada à variação da temperatura. O calórico latente não está ligado à alteração da temperatura. Todo corpo (sistema) tem dentro de si uma quantidade de calórico denominada de *calórico absoluto*, que é a soma dos calóricos sensível e latente.
- O calórico sensível escoar de um corpo quente para um corpo mais frio, quando esses corpos são colocados em contato térmico (parede diatérmica).

A teoria do calórico, antes de ser substituída pela concepção do calor como uma forma de energia em meados do século XIX, alcançou grandes sucessos com os trabalhos de Jean-Baptiste Fourier (1768 – 1830) em **1822**, Sadi Carnot (1796 – 1832), em **1824** e Émile Clapeyron (1799 – 1864) em **1834** (MENDOZA, 1960).

Fourier formulou as equações que descrevem exatamente os fluxos de calor através de diversas

substâncias e desenvolveu técnicas matemáticas que permitem resolver essas equações. As equações e técnicas de Fourier permanecem em uso até hoje.

Carnot, que se interessava pelo rendimento das máquinas térmicas e não pela natureza do calor, publicou seus estudos no seu famoso trabalho “*Reflexões sobre a Potência Motriz do Fogo*”. A primeira tentativa de uma abordagem racional da relação entre calor e trabalho foi feita neste trabalho. Este foi um problema, que desde a juventude, despertou o interesse de Carnot e que o absorveu inteiramente por muitos anos.

No entanto, Carnot ainda hesitou entre o conceito de calor como fluido material e a noção de calor como resultado de movimentos moleculares. Parece que isto pode ser visto como uma justificativa para que ele não tenha iniciado suas pesquisas pelo estudo do equivalente mecânico do calor. Visou, fundamentalmente, a dissecar o mecanismo teórico de funcionamento das máquinas térmicas. Isso o conduziu à visualização do segundo princípio da Termodinâmica.

Ele ofereceu uma reconciliação parcial dos fenômenos da conversão e conservação com um argumento baseado na teoria do calórico (os resultados desta análise realmente prolongaram a vida do calórico). Carnot deu um passo adiante no nível de complexidade e sofisticação nas questões envolvendo o calor, introduzindo vários conceitos novos que foram essenciais para eventuais esclarecimentos de algumas idéias pré – clássicas. Estes, mais tarde, levaram à substituição da teoria do calórico pelas duas leis da Termodinâmica. Entre eles estão os conceitos de reservatório de calor (reservatório térmico) e reversibilidade e, a exigência de uma diferença de temperatura para gerar trabalho a partir de uma interação com o calor.

Clapeyron publicou seu artigo “*Memórias sobre a Potência Motriz do Calor*” uma década após o de Carnot. Neste, ele acrescenta à obra de Carnot uma formalização algébrica, propõe uma representação gráfica dos ciclos e dos seus funcionamentos e, mostra

o comportamento do calórico e suas conseqüências em alguns processos termodinâmicos.

No presente trabalho, propomos rever os resultados analíticos de Clapeyron desenvolvidos com base na teoria do calórico, compará-los com teorias e dados experimentais atuais e, mostrar que ainda podemos entender algumas características dos fenômenos térmicos sem considerar o calor como uma forma de energia.

Situação geral no início do século XIX

No final do século XVIII ainda permaneciam alguns problemas cruciais a serem resolvidos, tais como: compreender de modo inequívoco a natureza do calor, determinar precisamente a relação de conversão entre o calor e o trabalho e, estabelecer um limite para esta conversão. As soluções destes problemas levaram ao entendimento da temperatura como uma característica do sistema, ao do calor como uma manifestação de energia e à formulação das duas leis básicas da Termodinâmica. Mas, tudo isto só aconteceu no século seguinte.

Nesta época, Lavoisier e Laplace fizeram a seguinte afirmação:

Os cientistas estão divididos quanto à natureza do calor: uns pensam que se trata de um fluido que penetra mais ou menos no corpo conforme a sua temperatura e a sua disposição para o reter; [...] outros pensam que o calor não é nada mais do que o resultado dos movimentos das moléculas da matéria. (PÁDUA; PÁDUA; SILVA, 2008, p. 49):

Assim, Carnot e Clapeyron escreveram seus artigos numa época em que, mesmo com os trabalhos do Conde de Rumford [Benjamin Thompson (1753 – 1814)] e de Humphry Davy (1778 – 1829) apresentando resultados favoráveis à teoria mecânica do calor, a teoria do calórico era considerada correta particularmente pelos físicos britânicos e não havia uma equivalência sem ambigüidade entre o calor e a energia (ou o trabalho). Na verdade, a relação

precisa entre o calor e o trabalho não era conhecida antes de 1850.

Em 1798 Rumford, por exemplo, depois de vários experimentos quantitativos sugeriu: “o calor desenvolvido em uma operação com um canhão deveria provir da energia mecânica gasta neste processo”. Ele estimou o trabalho mecânico produzido por um cavalo em uma hora.

De forma mais alongada, Rumford escreveu (PÁDUA; PÁDUA; SILVA, 2009, p. 45):

Foi por acaso que me vi levado a realizar as experiências que vou relatar agora [...] Estando ocupado, ultimamente, em supervisionar a perfuração de canhões nas oficinas do arsenal militar de Munique, chamou-me a atenção o elevado grau de aquecimento de um canhão de bronze, atingido em tempos muito curtos, durante o processo de perfuração; bem como a temperatura ainda mais alta (acima do ponto de ebulição da água, conforme verifiquei) das aparas metálicas removidas pela perfuração.

Meditando sobre os resultados dessas experiências, somos naturalmente levados à grande questão que tem sido objeto de tantas especulações filosóficas, ou seja: Que é o calor? Existe um fluido ígneo? Existe alguma coisa que possamos chamar de calórico?

Vimos que uma quantidade muito grande de calor pode ser produzida pelo atrito de duas superfícies metálicas, e emitida num fluxo constante em todas as direções, sem interrupção, e sem qualquer sinal de diminuição ou exaustão [...]

[...] A fonte de calor gerado por atrito nessas experiências parece ser inesgotável. É desnecessário acrescentar que algo que qualquer corpo ou sistema de corpos isolado pode continuar fornecendo sem limites, não pode ser uma substância material, e me parece extremamente difícil, senão impossível, conceber qualquer coisa capaz de ser produzida ou transmitida da forma como o calor o era nessas experiências, exceto o movimento.”

Com seus resultados, Rumford se viu obrigado a corroborar com a teoria alternativa a do calórico, que na época afirmava o seguinte: “... o calor não passava de um movimento vibratório que tinha lugar entre as partículas do corpo”.

Na mesma época, mais precisamente em 1799, *Davy* havia concluído, com base em suas experiências, que o calor era cinético por natureza, ou seja, uma forma de movimento. Primeiro, desenvolveu um mecanismo no qual uma roda metálica girava esfregando (atritando) sobre uma placa metálica coberta de cera. A partir dele, observou que mesmo mantendo o sistema congelado, a cera derretia. Uma outra experiência foi feita esfregando dois pedaços de gelo, com a temperatura mantida abaixo do ponto de congelamento. Mesmo assim, observou que o gelo derretia. A teoria do calórico não podia explicar estes resultados.

A Inglaterra e a França, dois grandes centros da Física neste tempo, tinham posições diferentes com relação ao calor.

Na Inglaterra, o *Jornal de Nicholson* em 1807 fez a seguinte afirmação: "...é bem conhecido que o Conde de Rumford apegava-se à velha teoria de que o calor é simplesmente um movimento vibratório das partículas de corpos". O próprio *Davy* de certa forma concordava com a teoria do calórico, uma vez que achava seu experimento sobre atrito insatisfatório. Um grande apoio vinha dos químicos que, até então, considerava o calórico um componente essencial do oxigênio.

Na França, acreditava-se de forma geral que, as duas teorias eram aspectos diferentes da mesma explicação, tanto que os livros e artigos franceses invariavelmente as apresentavam lado a lado. Vejamos duas posições de cientistas de destaque: (i) *Laplace* e *Lavoisier* afirmaram em 1780: "Em geral, pode-se trocar a primeira hipótese pela segunda mudando as palavras 'calor livre, calor ligado, e calor cedido' em 'vis viva, perda de vis viva, e aumento de vis viva'" e (ii) em 1836, *Lamé* escreveu em seu livro:

[...] nós continuaremos entendendo por quantidade de calor, a energia ou a intensidade de causa desconhecida das mudanças da densidade e do estado dos corpos ponderáveis. Na hipótese de emissão, esta quantidade é a massa do calórico; naquelas das ondulações, é a

'vis viva' do movimento propagado, ou o quadrado da amplitude das vibrações. (MENDOZA, 1960, p. xvi).

Na verdade, a teoria do calórico parece-nos que era mais usada somente pela facilidade de cálculo que proporcionava. A teoria do calórico beneficiava-se do fato de que os cálculos de escoamentos de fluidos ordenados são em geral muito mais simples do que a determinação dos movimentos simultâneos de um grande número de partículas.

Resultados experimentais e teóricos em 1830

Considerações gerais

Clapeyron em 1834 inicia seu trabalho de 1834 fazendo a seguinte colocação:

Existem poucas questões mais merecedoras da atenção dos físicos teóricos do que aquelas que se referem à constituição dos gases e vapores; o papel que eles desempenham na natureza e suas utilizações na indústria justificam muitas investigações importantes que tem sido feitas sobre os mesmos; no entanto, estas questões estão longe de serem esgotadas. (MENDOZA, 1960, p. 73).

Nessa citação, fica bem claro o papel desempenhado pelos gases nesta fase de desenvolvimento da Termodinâmica. Os resultados que apresentaremos a seguir, são referentes ao que se conhecia na época sobre os gases.

Primeiramente, vamos sintetizar a idéia básica de *Carnot* de 1824 da seguinte forma:

A analogia entre um fluxo de calor e uma queda d'água inspirou *Carnot* fazer as seguintes considerações: se pusermos diretamente em contato uma fonte quente e uma fonte fria, o calor passará espontaneamente da primeira para a segunda sem produzir trabalho. Pode-se igualmente transmitir calor entre essas mesmas fontes por intermédio de um motor, de uma

matéria ativa que extraia calor da fonte quente para cedê-lo à fonte fria, efetuando ao mesmo tempo um trabalho. Nos dois casos, há transferência de calor da fonte quente para a fonte fria, mas no primeiro essa transferência se efetua sem produção de trabalho, o que, do ponto de vista que nos interessa, é puro desperdício — assim como se pode deixar a água cair livremente ou, ao contrário, aproveitá-la para produzir um trabalho.

Assim, concluiu Carnot, cada vez que o calor passa espontaneamente de um corpo para outro, isto é, cada vez que dois corpos de temperaturas diferentes são postos em contato, há perda de rendimento. O rendimento de um motor térmico será, portanto, tanto mais elevado quanto mais se consiga evitar os contatos diretos entre corpos de temperaturas diferentes. A melhoria introduzida por Watt na máquina de Newcomen fundava-se exatamente sobre esse princípio: a adição do condensador externo permite evitar o contato entre o vapor quente e as paredes frias do cilindro. (PÁDUA; PÁDUA; SILVA, 2009, p. 74).

Tendo como base o trabalho de Carnot, Clapeyron (MENDOZA, 1960, p. 74) faz a seguinte colocação de caráter geral:

Há muito tempo tem mostrado que o calor pode produzir potência motriz e inversamente, que potência motriz pode gerar calor. No primeiro caso, deve ser observado que uma certa quantidade de calórico sempre passa de um corpo a uma dada temperatura para outro a uma temperatura menor; assim, nas máquinas térmicas a produção de força mecânica é acompanhada pela passagem de uma parte do calor de combustão desenvolvido na caldeira cuja temperatura é muito alta para a água do condensador, cuja temperatura é muito mais baixa.

Alguns dos resultados experimentais mais importantes existentes na época sobre o comportamento dos gases rarefeitos estão expressos nas Leis de Boyle – Mariotte e Charles – Gay-Lussac, leis estas, que os cientistas franceses de

então teimavam em chamá-las apenas de leis de Mariotte e Gay-Lussac. A seguir, apresentamos alguns detalhes sobre essas leis.

Leis de Boyle – Mariotte e Charles – Gay-Lussac

Essas duas leis estabeleceram, de forma empírica, relações fundamentais entre o volume (V), a pressão (P) e a temperatura (T) para os gases rarefeitos (com densidades suficientemente baixas), ou seja, gases ideais (KONDEPUDI; PRIGOGINE, 1999; MORSE, 1969; SOMMERFELD, 1964).

Lei de Boyle – Mariotte

Robert Boyle (1627 – 1691), em 1662, e Edme Mariotte (1620 – 1684), em 1676, de forma independente encontraram o seguinte resultado: *quando os gases rarefeitos ou a altas temperaturas são mantidos à temperatura constante, verifica-se a seguinte relação: $PV = cte$.*

Lei de Charles – Gay-Lussac

Jacques Alexandre César Charles (1746 – 1823), em 1787, e Louis Joseph Gay-Lussac (1778 – 1850), em 1808, de forma independente estabeleceram a seguinte lei empírica: *quando os gases rarefeitos ou a altas temperaturas são mantidos à pressão constante, verifica-se a seguinte relação: $V \propto T$.* Esta lei vem do fato observado, de que todos os gases tinham aproximadamente o mesmo coeficiente de dilatação volumétrica, qual seja: $\beta \approx 1/273$. Em 1802, já havia mostrado que os gases se dilatam igualmente e, com ótima precisão, havia determinado experimentalmente o coeficiente de dilatação.

Considerando uma determinada massa m de um gás ideal, podemos fazer a seguinte síntese e ligação entre estas duas leis:

a) Lei de Boyle – Mariotte

$$T = \text{cte} \Rightarrow P \propto \frac{1}{V} \Rightarrow PV = \text{cte} \quad (1)$$

b) Lei Charles – Gay-Lussac

$$P = \text{cte} \Rightarrow V \propto T \Rightarrow \frac{V}{T} = \text{cte} \quad (2)$$

$$\left. \begin{array}{l} (1) \\ (2) \end{array} \right\} \Rightarrow \frac{PV}{T} = \text{cte} \Rightarrow \frac{P_i V_i}{T_i} = \frac{P_f V_f}{T_f} \quad (3) \quad (4)$$

A expressão (3), que é a *Equação de Estado* para os gases ideais, foi finalmente escrita da seguinte forma:

$$PV = nRT, \quad (5)$$

com $n = N / N_A = m / M$. Os significados destas diversas grandezas são: n = número de moles, N = número de moléculas da amostra, m = massa da amostra, M = massa molar ou molecular, $N_A = 6,02252 \times 10^{23}$ número de moléculas por mol (número de Avogadro) e $R = N_A k_B = 8,31451 \text{ J/mol.K} = 1,98722 \text{ cal/mol.K}$ a Constante Universal dos Gases. A constante $k_B = 1,380658 \times 10^{-23} \text{ J/K}$, ficou conhecida como a Constante de Boltzmann (CALLEN, 1985; KONDEPUDI; PRIGOGINE, 1999; PÁDUA; PÁDUA, 2006).

Na época, essas duas leis foram também expressas da seguinte forma, respectivamente (MORSE, 1969; SOMMERFELD, 1964):

a) À pressão constante, o volume de um determinado gás, expande-se ou contrai-se de $1/273$ de seu volume a 0°C para cada 1°C de elevação ou de abaixamento da temperatura. Assim, obtemos:

$$V = V_0 \left(1 + \frac{1}{273} t \right), \quad (6)$$

onde V_0 é o volume do gás a 0°C e V o seu volume a t ($^\circ\text{C}$) e,

b) A volume constante, a pressão de um determinado gás, aumenta ou diminui de $1/273$ de seu volume a 0°C para cada 1°C de elevação ou de abaixamento da temperatura. Assim, podemos escrever:

$$P = P_0 \left(1 + \frac{1}{273} t \right), \quad (7)$$

onde P_0 é a pressão do gás a 0°C e P a sua pressão a t ($^\circ\text{C}$).

Combinando-se estas duas expressões, podemos escrever:

$$PV = R(273+t), \quad (8)$$

onde $R = \frac{P_0 V_0}{273}$.

No seu artigo de 1834, Clapeyron usou o valor de 267 no lugar de 273. Este mesmo valor foi também usado no trabalho de Carnot de 1824.

Sobre processos isotérmicos e calores específicos

i) Quando um gás passa, sem mudança de sua temperatura de um dado volume e pressão para outro volume e pressão, a *quantidade de calórico* absorvida ou liberada é sempre a mesma, qualquer que seja a natureza do gás escolhido para o experimento.

ii) A diferença entre o calor específico a pressão constante e o calor específico a volume constante é a mesma para todos os gases.

iii) Quando um gás varia seu volume, sem mudar sua temperatura, as *quantidades de calórico* absorvidas ou liberadas pelo gás estão em progressão aritmética se o acréscimo ou decréscimo do volume estão em progressão geométrica.

Uma síntese formal

Os diferentes estados nos quais uma certa massa de gás pode estar, são caracterizados pelas seguintes grandezas: *volume*, *pressão*, *temperatura* e *quantidade de calórico absoluto* que ela contém. Se duas destas quatro quantidades são conhecidas, as outras duas podem ser determinadas.

Dessa forma, para uma dada temperatura T , a quantidade de calórico absoluto Q é uma função de estado das variáveis independentes P e V , ou seja:

$$Q = Q(P, V). \quad (9)$$

Máquina térmica de Carnot segundo a Teoria do Calórico

Émile Clapeyron ao iniciar seu artigo faz a seguinte referência ao trabalho de Carnot de 1824:

Sadi Carnot evitando o uso da análise matemática chegou por meio de uma série de argumentos difíceis e imprecisos (ou furtivos) a resultados que podem ser facilmente deduzidos de uma lei mais geral que eu tentarei provar. (MENDOZA, 1960, p. 74).

Antes de apresentar seus cálculos, Clapeyron faz uma revisão das idéias de Carnot acerca das máquinas térmicas e da produção de trabalho mecânico através do calor. No entanto, esta discussão feita por Clapeyron contém alguns trechos um tanto quanto confusos e até mesmo dúbios. Assim, estamos propondo neste item aproveitar algumas colocações de Clapeyron e fazer uma releitura própria do funcionamento de uma máquina térmica operando segundo o Ciclo de Carnot, com base na

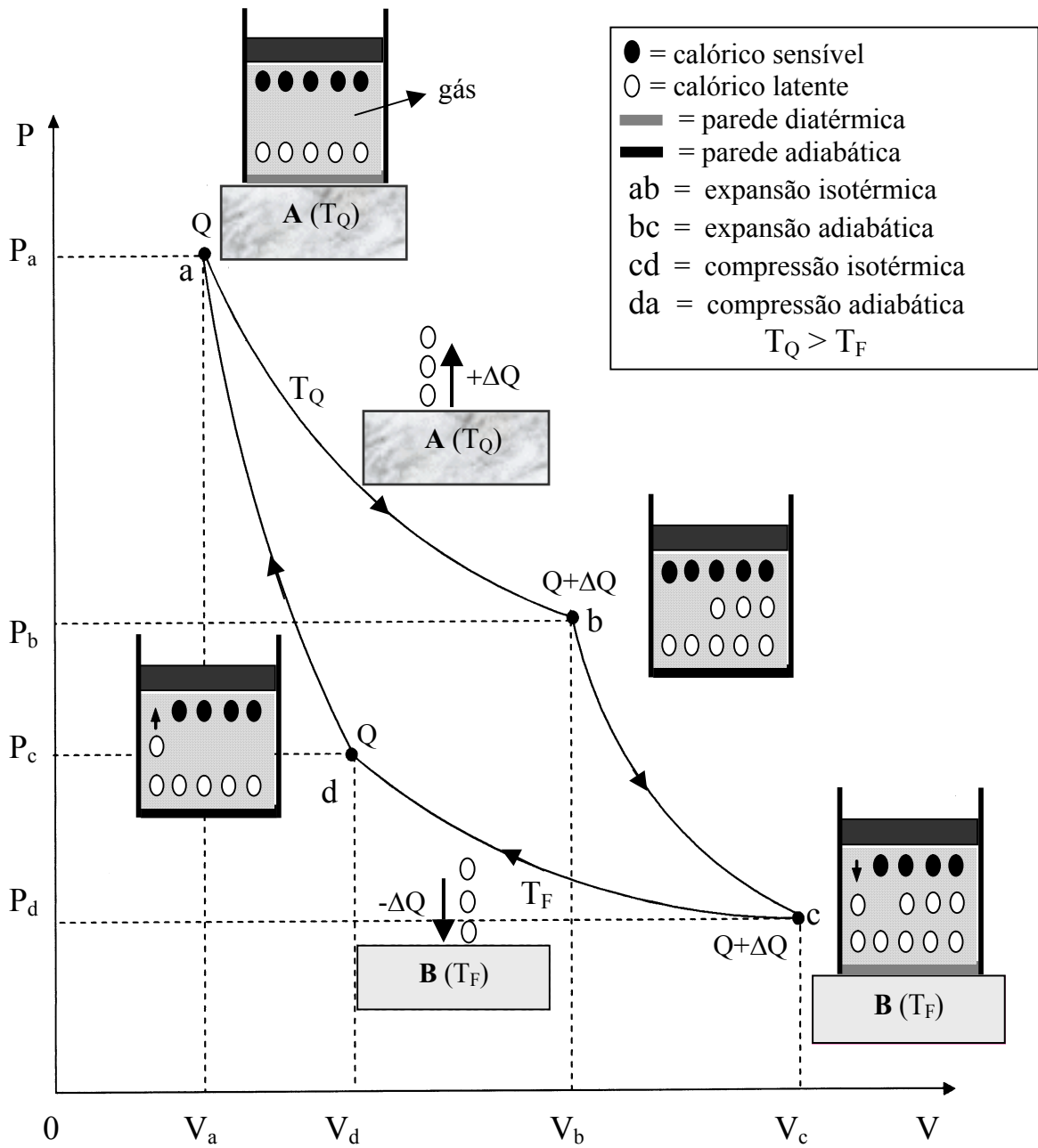
Teoria do Calórico, para no próximo item apresentar os cálculos analíticos.

Se colocarmos em contato térmico dois corpos a diferentes temperaturas, o calórico passa direto do corpo de maior temperatura para o corpo de menor temperatura sem a realização de trabalho mecânico. Nesta situação, na linguagem da época, há uma perda de *vis viva*, ou seja, de força mecânica ou quantidade de ação.

Para que a transferência de calor de um corpo de maior temperatura para outro de menor temperatura gere trabalho mecânico, não podemos colocá-los em contato direto. Esta transferência deve ser feita através de uma substância de trabalho (gás, vapor, etc), que deverá servir apenas como um veículo de transmissão do calórico.

Consideramos uma máquina térmica genérica constituída de um corpo A com uma temperatura alta T_Q , um corpo B com uma temperatura menor T_F (ou seja: $T_Q > T_F$) e um gás (pode ser vapor d'água) confinado num recipiente cilíndrico com uma parede móvel (pistão). O corpo A, é um reservatório térmico à temperatura T_Q , e, no caso de uma máquina a vapor, pode ser a caldeira. O corpo B é um reservatório térmico à temperatura T_F , e pode ser o condensador de uma máquina a vapor. O gás, em se tratando de uma máquina a vapor, deve ser o vapor produzido pela ebulição da água no cilindro, quando este, durante algum tempo, é colocado em contato diatérmico com a cadeira, que é mantida à temperatura T_Q .

Vamos supor que nossa máquina térmica opere segundo o Ciclo de Carnot mostrado na figura – 1. Nesta figura, estão ilustrados os processos e o comportamento do calórico ao longo dos mesmos. Apenas a título de ilustração, imaginamos o sistema (o gás) inicialmente no estado a, com volume V_a e pressão P_a , a uma temperatura T_Q , com uma quantidade de calórico absoluto Q igual a 10 (aqui, a unidade é irrelevante). Este número é apenas uma suposição de forma ilustrativa de que nosso sistema é permeado por 10 partículas de calórico.



A = fonte ou reservatório quente (caldeira) **B** = fonte ou reservatório frio (condensador)

Sistema (substância de trabalho): um gás

Figura 1. Máquina Térmica: Ciclo de Carnot e o comportamento do calórico.

Destas, imaginamos que 5 (as pretas) representam as partículas de calórico sensível e as outras 5 (as brancas), partículas de calórico latente. Esta divisão igualitária foi feita somente por uma questão de simplicidade de raciocínio.

Os processos termodinâmicos em seqüência são os seguintes: ab: *expansão isotérmica*, bc: *expansão adiabática*; cd: *compressão isotérmica* e da: *compressão adiabática*. Ao longo desses processos, ilustramos o possível comportamento do calórico no sistema.

Feitas estas colocações, vamos descrever como nossa máquina deve funcionar.

Inicialmente, no estado a o gás em contato térmico com A (veja parede diatérmica no fundo do cilindro), está a uma temperatura T_Q e o pistão encontra-se preso ao cilindro. Quando liberamos o pistão, ocorre o processo ab. Neste caso, como não há variação da temperatura T_Q , o gás recebe de A uma quantidade de calórico ΔQ na forma latente. Na ilustração, supomos que o gás recebe apenas 3 partículas (brancas). No estado b, retiramos a parede diatérmica e colocamos uma parede adiabática. Assim, o processo bc ocorre de forma rápida e sem a troca de calórico com A. Como neste processo T_Q diminui para T_P , algum calórico sensível do sistema se transforma em latente.

No estado c, colocamos novamente o sistema em contato, mas agora com B, através de uma parede diatérmica. O sistema cede calórico latente (3 partículas brancas) para B, no processo cd. Como no final a quantidade do calórico absoluto do sistema deve conservar-se e, no processo da a temperatura aumenta de T_P para T_Q sem a troca de calórico, parte do calórico latente se transforma novamente em calórico sensível, recuperando a situação inicial do estado a.

Na época, os processos isotérmicos ab e cd eram bem conhecidos e obedeciam à Lei de Boyle-Mariotte. Nesses processos, a quantidade de ação mecânica (hoje trabalho mecânico) é dada por:

$$W_{i \rightarrow f} = \int_{V_i}^{V_f} PdV. \quad (10)$$

Os processos bc e da, segundo Clapeyron, obedeciam a uma lei desconhecida, e, para eles, não se empregava a palavra adiabática para os mesmos.

Cálculo da quantidade de calórico absoluto de um sistema

Vamos supor que na nossa máquina térmica o reservatório A está a uma temperatura t (em °C) e que o reservatório B é mantido a uma temperatura menor igual a $t - dt$. Neste caso, quando o gás passa por um Ciclo de Carnot ilustrado na figura – 1, ele experimenta processos infinitesimais. Uma vez que as mudanças de estados são infinitesimais, os processos ab e dc são aproximadamente retas paralelas, assim, como o são, nos processos bc e da.

Dessa forma, a quantidade de ação, dada pela ‘área’ delimitada pelo ciclo, pode ser estimada pela expressão:

$$dW_M \approx dPdV. \quad (11)$$

Para calcularmos dP , tomamos V constante e diferenciamos a expressão (8). O resultado é o seguinte:

$$dP = \frac{R}{V} dt. \quad (12)$$

Substituindo-se (12) em (11), obtemos:

$$dW_M \approx dPdV = \frac{RdV}{V} dt. \quad (13)$$

Vamos calcular a quantidade de calórico necessária para produzir esse efeito. Esta é igual àquela que o gás retira do reservatório A, enquanto seu volume aumenta de dV , mas mantém a mesma temperatura t .

A quantidade de calórico absorvida pelo gás é, portanto, dada pela diferencial da expressão (9), ou seja:

$$dQ = \left(\frac{\partial Q}{\partial V} \right)_P dV + \left(\frac{\partial Q}{\partial P} \right)_V dP. \quad (14)$$

Como durante o processo da transferência de dQ , t é constante, pela expressão (8), temos que:

$$VdP + PdV = 0 \Rightarrow dP = -\frac{P}{V} dV. \quad (15)$$

Substituindo-se (15) em (14), obtemos:

$$dQ = \left[\left(\frac{\partial Q}{\partial V} \right)_P - \frac{P}{V} \left(\frac{\partial Q}{\partial P} \right)_V \right] dV. \quad (16)$$

O rendimento e pode ser calculado pela razão da quantidade de ação (13) pela quantidade de calórico recebida pelo gás (16). O resultado é o seguinte:

$$e = \frac{Rdt}{V \left(\frac{\partial Q}{\partial V} \right)_P - P \left(\frac{\partial Q}{\partial P} \right)_V}. \quad (17)$$

A expressão (17) nos dá o máximo efeito que uma quantidade de ação igual à unidade pode desenvolver passando de um corpo mantido a temperatura t para um outro corpo a temperatura $t - dt$.

Esta quantidade de ação independe da substância de trabalho (o gás) que serve para transportar o calórico. Assim, é a mesma para qualquer gás e não depende também da massa do corpo utilizado. No entanto, não existe nada para mostrar que ela é independente da temperatura.

Assim, o denominador da expressão (17) deve ser uma função desconhecida de t e a mesma para todos os gases.

Da expressão (8), observamos que a temperatura t é uma função do produto $P.V$, ou seja:

$$t = t(P.V). \quad (18)$$

Com isso, podemos escrever:

$$V \left(\frac{\partial Q}{\partial V} \right)_P - P \left(\frac{\partial Q}{\partial P} \right)_V \equiv F(P.V). \quad (19)$$

Esta equação pode ser rescrita do seguinte modo:

$$P.V \left(\frac{\partial Q}{\partial P.V} \right)_P - P.V \left(\frac{\partial Q}{\partial P.V} \right)_V \equiv F(P.V)$$

ou

$$\left(\frac{\partial Q}{\partial P.V} \right)_V = \left(\frac{\partial Q}{\partial P.V} \right)_P - \frac{F(P.V)}{P.V}.$$

Integrando-se esta expressão com relação à variável $P.V$, encontramos:

$$Q = f(P.V) - F(P.V) \ln P. \quad (20)$$

A expressão (20) pode ser generalizada da seguinte forma:

$$Q = RA(t) - RB(t) \ln P. \quad (21)$$

Nesta relação para a quantidade de calórico absoluto de um corpo ou sistema, o termo $RB(t) \ln P$ é de grande importância. A função $B(t)$ é independente da natureza do gás, uma função apenas de t , positiva e serve para medir o máximo de quantidade de ação que o calor pode desenvolver.

Fica evidente no trabalho de Clapeyron que as expressões (8) e (21) constituem a base dos processos que envolvem troca de trabalho mecânico e calor do sistema com a vizinhança. Consideremos, a seguir, a aplicação das mesmas num processo de compressão isotérmica.

Consideremos um gás ocupando um volume V a uma pressão P e temperatura t . Primeiramente, comprimimos o gás até um volume V' e depois o deixamos esfriar até que ele alcance uma pressão P' e a uma mesma temperatura t . Podemos considerar que, no final, o processo do estado inicial (P,V) ao estado final (P',V') foi realizado a temperatura constante t . A figura – 2 ilustra num diagrama $P \times V$ os caminhos seguidos pelo gás neste problema.

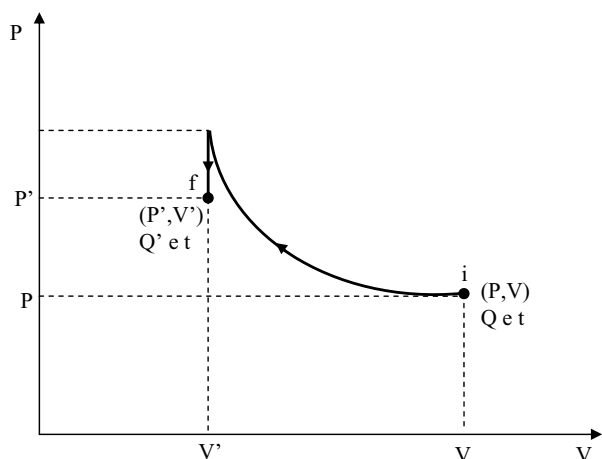


Figura 2. Processo de compressão isotérmica sofrida por um gás.

Utilizando-se as expressões (8) e (21), podemos escrever as seguintes equações correspondentes aos estados (P,V) e (P',V') :

$$Q = RA(t) - RB(t)\ln P \text{ e } PV = R(273 + t) \quad (22)$$

e

$$Q' = RA(t) - RB(t)\ln P' \text{ e } P'V' = R(273 + t) \quad (23)$$

Combinando-se (22) e (23), encontramos a seguinte expressão para a quantidade de calórico absoluta cedida pelo gás na transição do estado (P,V) para o estado (P',V') :

$$\Delta Q = Q - Q' = RB \ln \left(\frac{P'}{P} \right) = RB \ln \left(\frac{V}{V'} \right). \quad (24)$$

A partir dessa relação, podemos confirmar as seguintes observações experimentais:

a) Volumes iguais de todos os fluidos tomados à mesma pressão, quando comprimidos ou expandidos por uma fração de seus volumes, cedem ou absorvem a mesma quantidade absoluta de calórico. Esta coincide com o resultado i (p. 9), que foi deduzido por Dulong, a partir da experiência.

b) Quando um gás varia seu volume sem mudar sua temperatura, as quantidades de calor absorvida ou cedida estão em progressão aritmética se os incrementos ou reduções do volume estão em progressão geométrica. Este é o resultado número iii apresentado na página 10. Na tabela – 1, ilustramos o comportamento de ΔQ em função da variação do volume de V até V' , para alguns valores. Nesta tabela, apenas por uma questão de simplificação dos cálculos tomamos $RB = 1$.

Tabela 1. Comportamento de ΔQ em função da variação de V para V' num processo de expansão isotérmica.

V'	ΔQ
0.5000V	0.69
0.2500V	1.39
0.1250V	2.08
0.0625V	2.77
progressão geométrica	progressão aritmética

c) Pela expressão (8) temos que: $R = \frac{PV}{273+t}$.
Utilizando-se esta relação, podemos reescrever (24) da seguinte forma:

$$\Delta Q = Q - Q' = \frac{PV}{273+t} B \ln \left(\frac{V}{V'} \right). \quad (25)$$

Portanto, podemos concluir: “Volumes iguais de todos os gases, tomados à mesma temperatura, se comprimidos ou expandidos por uma dada fração de seus volumes, liberam ou absorvem quantidades de calor proporcionais à pressão”.

Cálculo do rendimento de uma máquina térmica e da relação entre calores específicos

Rendimento de uma máquina térmica de Carnot

A expressão (8) pode ser reescrita da seguinte forma:

$$t = \frac{PV}{R} - 273 \dots \quad (26)$$

Considerando-se $P = \text{cte}$ e derivando-se (26) em relação a V , obtemos:

$$\left(\frac{\partial t}{\partial V} \right)_P = \frac{P}{R}. \quad (27)$$

Considerando-se $V = \text{cte}$ e derivando-se (26) em relação a P , encontramos:

$$\left(\frac{\partial t}{\partial P} \right)_V = \frac{V}{R}. \quad (28)$$

A partir da expressão (21), podemos obter a seguinte derivada:

$$\left(\frac{\partial Q}{\partial V} \right)_P = R \left[\left(\frac{\partial A}{\partial t} \cdot \frac{\partial t}{\partial V} \right)_P - \ln P \left(\frac{\partial B}{\partial t} \cdot \frac{\partial t}{\partial V} \right)_P \right]. \quad (29)$$

Substituindo-se (27) em (29), multiplicando-se por V e reorganizado os termos, obtemos a expressão:

$$V \left(\frac{\partial Q}{\partial V} \right)_P = PV \left[\left(\frac{\partial A}{\partial t} \right)_P - \left(\frac{\partial B}{\partial t} \right)_P \cdot \ln P \right]. \quad (30)$$

A partir da expressão (21), podemos encontrar também a seguinte derivada:

$$\left(\frac{\partial Q}{\partial P} \right)_V = R \left[\left(\frac{\partial A}{\partial t} \cdot \frac{\partial t}{\partial P} \right)_V - \ln P \left(\frac{\partial B}{\partial t} \cdot \frac{\partial t}{\partial P} \right)_V - \frac{B}{P} \right]. \quad (31)$$

Substituindo-se (28) em (31), multiplicando-se por P e reorganizado-se os termos, obtemos a equação:

$$P \left(\frac{\partial Q}{\partial P} \right)_V = PV \left[\left(\frac{\partial A}{\partial t} \right)_V - \left(\frac{\partial B}{\partial t} \right)_V \cdot \ln P \right] - RB. \quad (32)$$

Substituindo-se (30) e (32) em (17), obtemos a seguinte expressão para o rendimento de uma máquina térmica operando entre as temperaturas t e $t - dt$:

$$e = \frac{dt}{B}, \quad (33)$$

onde $B = B(t)$.

Relação entre os calores específicos

A partir da definição de calor específico (CALLEN, 1985; PÁDUA; PÁDUA, 2006) e da relação (21), podemos encontrar a seguinte expressão para o calor específico à pressão constante:

$$c_P = \left(\frac{\partial Q}{\partial t} \right)_P = R \left(\frac{dA}{dt} - \frac{dB}{dt} \cdot \ln P \right). \quad (34)$$

A partir da definição de calor específico e da relação (21), podemos encontrar a seguinte expressão para o calor específico a volume constante:

$$c_V = \left(\frac{\partial Q}{\partial t} \right)_V = R \left(\frac{dA}{dt} - \frac{dB}{dt} \cdot \ln P - B \frac{1}{P} \cdot \frac{dP}{dt} \right). \quad (35)$$

Pela relação (8), mantendo-se o volume constante, temos que:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial t} \right)_V = \frac{R}{V}. \quad (36)$$

Substituindo-se (36) e (8) em (35), obtemos:

$$c_V = \left(\frac{\partial Q}{\partial t} \right)_V = R \left(\frac{dA}{dt} - \frac{dB}{dt} \cdot \ln P - \frac{B}{273+t} \right). \quad (37)$$

Subtraindo-se (34) de (37), obtemos a relação para a diferença entre c_P e c_V , ou seja:

$$c_P - c_V = R \frac{B}{273+t}, \quad (38)$$

onde $B = B(t)$.

Conclusões

Observações gerais

Os artigos de Carnot de 1824 e de Clapeyron de 1834 são bem diferentes, muito embora tenham alcançado, em muitos sentidos, resultados bastante semelhantes. No seu trabalho, Carnot fez uma extensa análise não formal, mas com uma linguagem coloquial muito cuidadosa e precisa, da concepção e funcionamento das máquinas térmicas (em especial da máquina a vapor) e de suas capacidades e limites

de geração de trabalho mecânico a partir do calor. Já Clapeyron fez um trabalho essencialmente analítico, não se preocupando com projetos de máquinas térmicas, mas com aspectos formais dos diversos processos termodinâmicos ocorridos nelas, os quais envolviam troca de calor e produção de trabalho mecânico. Em resumo, Clapeyron tentou reproduzir analiticamente os resultados empíricos de Carnot.

Os estudos destes trabalhos devem ser feitos com muito cuidado, pois tanto Carnot como Clapeyron, utilizaram, em várias oportunidades e de forma indistinta, as terminologias calor e calórico. Acreditamos que isto tenha sido devido ao fato, de que na época não havia uma definição precisa da natureza do calor.

No trabalho de Clapeyron, a grandeza representada pela letra Q , hoje denotando a quantidade de calor, uma forma especial de energia que é trocada nos processos térmicos entre o sistema e a sua vizinhança, tinha um significado de uma variável termodinâmica de estado, como representamos na relação 9. Assim, dessa forma, o sistema tinha uma quantidade de calórico absoluta (ou calor) Q bem definida para cada estado térmico em que ele se encontrava.

O trabalho mecânico realizado por uma máquina térmica que opera sob um ciclo fechado reversível era na época, chamado de quantidade de ação mecânica.

Em seu artigo, Clapeyron não fez nenhuma menção à quantidade de matéria de que é constituído o sistema (gás, vapor d'água, etc), ou seja, do número de moles n . Ao analisar seus cálculos, verificamos que ele pode ter adotado, involuntária ou (pelo menos) implicitamente, $n = 1$.

Conclusões específicas

No final da página 12, a obtenção de expressões analíticas a partir da relação (21) permitiu reproduzir com boa precisão alguns resultados experimentais para os gases, salvo a interpretação de Q como

uma variável termodinâmica de estado ou uma quantidade de calórico absoluto contido no sistema. Esses dados mostram claramente a importância do trabalho de Clapeyron, embora, na época, ele não tenha sido reconhecido da forma que merecia e, até mesmo, nos dias atuais.

Na expressão (21) se tomarmos $B=T$ (temperatura absoluta), o que é bem razoável, podemos obter os seguintes resultados:

i) Substituindo-se $B = T$ na expressão (38), obtemos:

$$c_P - c_V = \frac{RT}{273 + t} = R = \text{constante} \quad (39)$$

Esse é um resultado atual para os gases ideais, tanto do ponto de vista experimental quanto teórico (CALLEN, 1985; KONDEPUDI; PRIGOGINE, 1999; MORSE, 1969; PÁDUA; PÁDUA, 2006; SOMMERFELD, 1964).

ii) Substituindo-se $B = T$ em (33), encontramos:

$$e = \frac{dt}{T} = \frac{T - (T - dt)}{T} = \frac{T_Q - T_F}{T_Q} \quad (40)$$

que é exatamente o resultado previsto no Teorema de Carnot para o rendimento de uma máquina térmica ideal. Não depende da substância de trabalho e nem de sua quantidade. Depende apenas das temperaturas das fontes quente e fria (CALLEN, 1985; KONDEPUDI; PRIGOGINE, 1999; MORSE, 1969; PÁDUA; PÁDUA, 2006; SOMMERFELD, 1964).

iii) Substituindo-se $B = T$ em (21), podemos escrever:

$$Q = RA(T) - RT \ln P \quad (41)$$

O coeficiente de expansão térmica para uma determinada massa de gás fixa, é definido por:

$$\beta = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad (42)$$

Sabendo-se que $dQ = TdS$, onde S é a entropia e utilizando-se a relação de Maxwell (CALLEN, 1985; PÁDUA; PÁDUA, 2006)

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = - \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T \quad (43)$$

o coeficiente de expansão térmica (42), pode ser escrito como:

$$\beta = - \frac{1}{V} \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T = - \frac{1}{VT} \left(\frac{\partial Q}{\partial P} \right)_T \quad (44)$$

Substituindo-se (41) em (44), encontramos que:

$$\beta = \frac{R}{VP} \quad (45)$$

Substituindo-se agora (8) em (45), obtemos:

$$\beta = \frac{1}{T} = \frac{1}{273 + t} \quad (46)$$

Finalmente, substituindo-se $t = 0^\circ\text{C}$ na expressão (46), encontramos:

$$\beta = \frac{1}{273} \quad (47)$$

Este dado coincide com o valor experimental atual e com aquele encontrado por Gay-Lussac em 1802 (MENDOZA, 1960).

Para finalizar, gostaríamos de informar, que, em futuros trabalhos, analisaremos outros aspectos das

obras de Carnot e de Clapeyron sobre a teoria do calórico e a produção de trabalho mecânico através do calor. Acreditamos que a teoria do calórico ainda é, sob alguns aspectos, uma idéia atraente e que, até podemos utilizá-la para obter informações interessantes sobre o comportamento de sistemas termodinâmicos.

Referências

- CALLEN, H. B. *Thermodynamics and an introduction to thermostatistics*. New York: John Wiley and Sons, 1985.
- KONDEPUDI, D.; PRIGOGINE, I. *Modern thermodynamics*. New York: John Wiley & Sons, 1999.
- MENDOZA, E. (Ed.). *Reflections on the motive power of fire by Sadi Carnot*. New York: Dover Publications, 1960.
- MORSE, P. M. *Thermal physics*. New York: W. A. Benjamin, 1969.
- PÁDUA, A. B.; PÁDUA, C. G. *Termodinâmica: uma coletânea de problemas*. São Paulo: Livraria da Física, 2006.
- PÁDUA, A. B.; PÁDUA, C. G.; SILVA, J. L. C. *A História da termodinâmica, uma ciência fundamental*. Londrina: EDUEL, 2009.
- SOMMERFELD, A. *Thermodynamics and statistical mechanics*. New York: Academic Press, 1964.