



UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
UNIVERSIDADE ESTADUAL DE FEIRA DE SANTANA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENSINO,
FILOSOFIA E HISTÓRIA DAS CIÊNCIAS



MAYANE LEITE DA NÓBREGA

SEGUNDA LEI DA TERMODINÂMICA: OS CAMINHOS
PERCORRIDOS POR WILLIAM THOMSON

Salvador,

2009

MAYANE LEITE DA NÓBREGA

**SEGUNDA LEI DA TERMODINÂMICA: OS CAMINHOS
PERCORRIDOS POR WILLIAM THOMSON**

Dissertação de Mestrado apresentada à Universidade Federal da Bahia / Universidade Estadual de Feira de Santana, como requisito parcial para obtenção do título de mestre.

Orientador: Prof. Dr. Olival Freire Júnior

Co-orientadora: Profa. Dra. Suani Tavares Rubim de Pinho.

Salvador,

2009.

N754 Nóbrega, Mayane Leite da.
Segunda lei da termodinâmica: os caminhos percorridos por William Thomson /
Mayane Leite da Nóbrega. - 2009.
81 f. : il.

Orientador : Prof. Dr. Olival Freire Júnior.
Co-orientadora : Profa. Dra. Suani Tavares Rubim de Pinho.
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal da Bahia. Universidade Estadual
de Feira de Santana, 2009.

Física - História 2. Ciência - História 3. Termodinâmica 4. Kelvin, William
Thomson, 1824-1907 I. Freire Júnior, Olival II. Universidade Federal da Bahia.
III. Universidade Estadual de Feira de Santana IV. Título.

CDU – 53(091)

MAYANE LEITE DA NÓBREGA

**SEGUNDA LEI DA TERMODINÂMICA: OS CAMINHOS
PERCORRIDOS POR WILLIAM THOMSON**

Comissão Examinadora

Prof. Dr. Sílvio Roberto de Azevedo Salinas
Universidade de São Paulo.

Prof. Dr. José Luis de Paula Barros Silva
Universidade Federal da Bahia.

Prof. Dr. Olival Freire Junior
Universidade Federal da Bahia.

Profª. Dra. Suani Tavares Rubim de Pinho
Universidade Federal da Bahia.

Salvador, 2009

A todos do Arraial.

AGRADECIMENTOS

Inicialmente, agradeço a minha família, meus pais, Marconi e Aurení, por desde cedo terem investido em minha formação, e minha irmã, Mônica, pelo constante encorajamento que me manteve em ação. Este trabalho foi incomensuravelmente inspirado e aperfeiçoado pelos comentários iluminadores de meus orientadores. Durante seu desenvolvimento, apreciei a sabedoria e o apoio de meu orientador Olival Freire, e a competência da minha co-orientadora Suani Pinho nas sugestões sobre conteúdo. Quando crescer, espero ser como eles. Tenho uma dívida especial de gratidão com os professores José Luís Silva e Ernesto P. Borges, por lerem o texto na qualificação e darem proveitosas sugestões, quaisquer erros que persistam são de inteira responsabilidade minha. Também quero registrar minha gratidão aos professores Sílvio Salinas e Penha Dias pela gentileza de nos enviar as fontes secundárias das quais necessitávamos. Sou grata aos professores do Programa de Pós-Graduação em Ensino, Filosofia e História das Ciências, entre os quais destaco Aurino Ribeiro, Maria Cristina Penido, Charbel El-Hani, João Carlos Sales, André Mattedi, Maria Conceição Oki e Ileana Greca. O processo de escrita de uma dissertação é muito solitário, mas sempre tive a companhia da amiga Indianara a quem agradeço a paciência e a audiência. Muitos amigos e colegas fizeram comentários positivos ao longo do desenvolvimento deste trabalho. Sou muito grata a todos. Entre esses estão Jebson, Clara, Karine, Rafaela, Madaya, Ariane, Lígia e os colegas do LACIC (Laboratório Ciência como Cultura). Também quero agradecer a constante presteza de Elenice e Marli. E lembrar que este trabalho contou com o apoio financeiro da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES-Demanda Social) e do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq).

A todos,

o meu muito obrigada!

RESUMO

As leis da termodinâmica foram obtidas a partir da busca dos cientistas por explicações para o funcionamento teórico da máquina térmica e de como maximizar seu rendimento. Para o desenvolvimento da termodinâmica enquanto ciência foram muitos os cientistas que contribuíram fortemente, entre os quais se encontram: Sadi Carnot (1796-1832), como o primeiro engenheiro a apresentar interesses em investigar teoricamente o funcionamento das máquinas térmicas; James Prescott Joule (1818-1889), pelo seu princípio de conservação da energia; Rudolf Clausius (1822-1888) e William Thomson (1824-1907) pelos seus respectivos enunciados da segunda lei da termodinâmica; e Max Planck (1858-1947) pela síntese realizada no final do século XIX que apresentava uma visão geral do campo. A presente investigação tem como objetivo apresentar a evolução do pensamento de Thomson e sua contribuição na construção da segunda lei, destacando sua relação com outros pensadores que o influenciaram nesta trajetória.

Palavras-chaves: Termodinâmica, Segunda Lei, História da Física, História das Ciências.

ABSTRACT

The laws of thermodynamics were obtained by the scientists' search for explanations about the theoretical functioning of the heat engine and how to maximize its income. For the development of thermodynamics as a science there were many scientists who have significantly contributed, among them: Sadi Carnot (1796-1832) as the first engineer to be interested in investigating theoretically the operation of the steam engine, James Prescott Joule (1818 -1889), with his principle of conservation of energy, Rudolf Clausius (1822-1888) and William Thomson (1824-1907) with their respective statements of the second law of thermodynamics, and Max Planck (1858-1947) with the synthesis performed at the end of nineteenth century when presented an overview of the field. This research aims to present the evolution of Thomson's thought and his contribution in the construction of the second law, highlighting his relationship with other thinkers who influenced this trend.

Keywords: Thermodynamics, Second Law, History of Physics, History of Science.

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO.....	1
REFERÊNCIAS.....	5
CAPÍTULO 1	7
OS CAMINHOS PARA A SEGUNDA LEI DA TERMODINÂMICA.....	7
UM PROCESSO EM CONSTRUÇÃO.....	10
ALGUNS ASPECTOS SOCIAIS DO TRABALHO DE CARNOT.....	12
O JOVEM JOULE.....	16
O PERÍODO DAS INCERTEZAS.....	18
ALGUMAS CONSIDERAÇÕES.....	20
REFERÊNCIAS.....	21
CAPÍTULO 2	23
A 2ª LEI DA TERMODINÂMICA SEGUNDO WILLIAM THOMSON.....	23
INTRODUÇÃO.....	24
QUAIS AS REFLEXÕES APRESENTADAS POR CARNOT?.....	27
CLAPEYRON: MATEMATIZANDO AS IDEIAS DE CARNOT.....	33
AS CONTRIBUIÇÕES DE JAMES JOULE.....	35
O PROCESSO DE CO-CRIAÇÃO DA SEGUNDA LEI.....	37
Thomson 1848.....	37
Thomson 1849.....	38

Clausius 1850.....	42
Thomson 1851.....	45
ALGUMAS CONSIDERAÇÕES.....	52
REFERÊNCIAS.....	54
APÊNDICE 1.....	56
CAPÍTULO 3	59
A SÍNTESE DE PLANCK.....	59
INTRODUÇÃO.....	60
O ENUNCIADO DE PLANCK.....	63
EPÍLOGO.....	69
REFERÊNCIAS.....	71

INTRODUÇÃO

A Termodinâmica é uma disciplina muito particular. “Sua particularidade consiste no fato de que, em alguns aspectos é similar a uma disciplina científica habitual, e ao mesmo tempo é uma coleção de controvérsias” (ROPOLYI, 2009, p. 736). Esta ciência emergiu no início do século XIX, quando os problemas suscitados pelo desenvolvimento das máquinas térmicas passaram a envolver o campo científico, não mais se restringindo às questões de engenharia. Com a crescente dependência da sociedade para com as máquinas, a necessidade de se aumentar sua eficiência tornava-se cada vez mais premente. Nesse contexto, as leis da termodinâmica foram obtidas a partir da busca dos cientistas por explicações para o funcionamento teórico da máquina e de como maximizar seu rendimento.

Quando se trata do desenvolvimento da termodinâmica enquanto ciência, alguns nomes aparecem destacadamente, entre os quais não se pode deixar de citar: Sadi Carnot (1796-1832), como o primeiro engenheiro a apresentar interesses em investigar teoricamente o funcionamento das máquinas térmicas; James Prescott Joule (1818-1889), pelo seu princípio de conservação da energia; Rudolf Clausius (1822-1888) e William Thomson¹ (1824-1907) pelos seus respectivos enunciados da segunda lei da termodinâmica.

O objetivo do presente trabalho é apresentar a análise da evolução do pensamento de Thomson na construção da segunda lei, com o intuito de verificar como o contexto no qual estava inserido e a relação com outros pensadores o influenciaram nesta trajetória, bem como verificar quais foram as influências exercidas por ele nas pesquisas de outros cientistas, especialmente no trabalho de Clausius (1850). Considerando a divisão da termodinâmica, proposta por Laszlo Tisza (1966), entre pré-clássica e clássica², nosso trabalho está centrado na transição entre estas duas fases.

Para alcance deste objetivo, realizou-se a análise das obras originais referentes à gênese da segunda lei (CARNOT, 1824; THOMSON, 1848, 1849, 1851; CLAUDIUS, 1850). Além disso, a literatura secundária contribuiu para um melhor entendimento das questões conceituais e contextuais (KLEIN, 1974; DIAS, 1995, 2007; DIAS *et al*, 1996; SMITH, 1977,

¹ William Thomson ficou mais conhecido como Lord Kelvin, ou simplesmente Kelvin, nome que derivou do título Barão Kelvin de Largs, que ele recebeu do governo britânico em 1892.

² A termodinâmica clássica nasce da reconciliação entre o princípio de Carnot e o princípio de Joule, e a pré-clássica é refere-se aos estudos anteriores a isso (TISZA, 1966, p. 30).

2003; SMITH & WISE, 1989). Os autores Crosbie Smith e Norton Wise são expoentes internacionais quando se trata de uma história contextual. Smith realizou seu PhD na Universidade de Cambridge pesquisando sobre a história da “potência motriz vitoriana”. Norton Wise é um historiador das ciências que privilegia a relação entre ciência e cultura na sua pesquisa, realizou PhDs em física e em história. Juntos, estes autores escreveram a famosa biografia de Thomson, *Energy and Empire: A Biographical Study of Lord Kelvin* (1989). Martin Klein foi um renomado historiador da física dos séculos XIX e XX. Penha M. C. Dias é professora de física da UFRJ, e reconhecida historiadora da ciência no cenário internacional. Os demais artigos consultados possibilitaram a investigação de questões mais específicas relevantes.

A abordagem ideal para uma investigação como a que aqui se propõe é a contextualista, pois é praticamente impossível descrever o processo de evolução da ciência como uma simples sequência cronológica, em especial quando se destaca a relação entre esse processo e a sociedade em geral. Conforme argumenta Bernal (1975, p. 585), a evolução das ciências depende de fatores internos e externos, onde os primeiros são determinados pela estrutura da disciplina específica, e os últimos são as influências técnicas, sociais e econômicas que relacionam a ciência com a história geral. Embora tais fatores não sejam decisivos nas descobertas científicas, o são no enquadramento de tais descobertas à tradição cumulativa da ciência. Smith (2003, p. 290) aponta para a necessidade de se realizar uma abordagem contextual, onde os fatores internos e externos da ciência encontram-se presentes, na qual cientistas constroem conceitos em um contexto local específico e relacionando com audiências particulares. Nesta pesquisa, não foi realizada uma abordagem contextualista devido à falta das fontes originais que permitiriam, entretanto o diálogo estabelecido entre as fontes primárias e a literatura secundária atenuou esta falta.

A literatura secundária consultada possibilitou o conhecimento de algumas questões de ordem contextual como, por exemplo, a relação de Thomson com outros pensadores de sua época, e a questão da influência religiosa de Thomson sobre sua própria carreira. Para uma abordagem contextual mais profunda seria necessário consultar os *notebooks* de Thomson e suas correspondências com Joule, e com seu irmão James Thomson, o que não foi possível. Tais correspondências estão depositadas no “The Kelvin collection: correspondence, papers and notebooks relating to...” da Universidade de Cambridge, e também no arquivo “Kelvin papers: index to the manuscript collection of William Thomson, Baron Kelvin” na

Universidade de Glasgow. O contato com ambas as universidades foi estabelecido, mas, devido às limitações financeiras, a visita aos arquivos não foi possível.

A relevância desta análise se faz presente na medida em que boa parte da literatura secundária consultada³, com exceção dos artigos de Smith e de Wise, aponta para Clausius como o principal pensador da segunda lei, enquanto que a análise das fontes originais mostrava que foi um processo de co-criação, onde Thomson contribuiu para a investigação de Clausius, e vice-versa. Em outras palavras, não se pode afirmar que existe um personagem principal nesta história ambos tiveram participações que se equilibram.

Este trabalho surgiu do interesse particular na compreensão da rica temática que percorre uma clássica disciplina, a termodinâmica. A motivação inicial apareceu no final da graduação em Licenciatura Plena em Física, na Universidade Estadual da Paraíba, com o desenvolvimento da minha pesquisa para a monografia de final de curso, intitulada *A Entropia Termodinâmica: um resgate histórico dos trabalhos de Rudolf Clausius*.

A dissertação encontra-se dividida em três capítulos.

No primeiro capítulo, é realizada uma análise do contexto em que a termodinâmica evoluiu, partindo da apresentação dos problemas suscitados pela *revolução dupla*⁴, e de como a evolução das máquinas térmicas proporcionou o estímulo científico. Há um destaque para o trabalho de Sadi Carnot (1796-1832), uma vez que, além de ter sido o primeiro cientista a apresentar uma investigação teórica do funcionamento da máquina a vapor, teve forte influência tanto na formulação teórica da termodinâmica quanto na contribuição de Thomson como veremos no decorrer do trabalho. Procura-se neste capítulo enfatizar a importância dada por Carnot aos aspectos sociais que implicavam naquele estudo, visto que suas investigações buscavam meios para maximizar a eficiência das máquinas, o que seria muito importante para aquela sociedade que já estava dependente da máquina. Posteriormente busca-se apresentar o desenvolvimento dos trabalhos de Joule e as implicações de Thomson para com estes.

O segundo capítulo é considerado a parte central desta dissertação, onde é apresentada a evolução da segunda lei por uma visão internalista. A análise conceitual do trabalho de Carnot aparece como ponto de partida para possibilitar ao leitor uma melhor compreensão das questões posteriormente apresentadas por Thomson. Ao investigar os trabalhos de Thomson, é realizada a análise dos aspectos conceituais abordados por ele nos trabalhos de 1848, 1849 e

³ Klein (1974), Dias (1995, 1996), Morus (2008).

⁴ Revolução dupla é o termo utilizado pelo historiador Eric Hobsbawm (2007) para designar as revoluções, Francesa e Industrial, em seu livro *A Era das Revoluções*.

1851. Para entender a passagem entre os artigos de 1849 e 1851 foi necessário analisar o trabalho de Clausius (1850). Neste capítulo, é mostrado que o processo de desenvolvimento da segunda lei foi um processo de co-criação entre Clausius e Thomson.

O terceiro e último capítulo tem caráter puramente exploratório, onde investigamos o desenvolvimento da segunda lei no livro de Planck de 1897, intitulado *Treatise on Thermodynamics*. O exploratório se deve tanto a uma análise ainda inicial do livro de Planck quanto a um levantamento exaustivo, que ainda não foi feito, da literatura secundária sobre a formulação da termodinâmica por Planck. Além disso, faremos uma breve consulta em alguns livros didáticos utilizados nos cursos de graduação em física com o intuito de observar como as versões originais dos enunciados da segunda lei foram modificadas ao longo do tempo.

Esta investigação histórica apresenta um potencial de implicações didáticas tendo em vista a centralidade do ensino de termodinâmica na formação de cientistas e engenheiros e a importância da história da ciência no ensino da física, tanto como elemento facilitador como motivador desse ensino (MATTHEWS, 1994).

REFERÊNCIAS

- CARNOT, S. **Réflexions sur la Puissance Motrice du Feu**. Paris: Chez Bachelier Libraire, 1824.
- CLAUSIUS, R. (1850) On the Moving Force of Heat, and the Laws Regarding the Nature of Heat Itself Which are Deducible Therefrom. In: KESTIN, J. **The Second Law of Thermodynamics**. Benchmark Papers on Energy. Dowden Hutchinson & Ross, 1976, p. 87-98. [Phil. Mag. Ser. 4, 2:1-21, 102-119].
- DIAS, P. M. À procura do trabalho perdido. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 19, n. 4, 493-498, 2007.
- DIAS, P. M., PINTO, S. P., & CASSIANO, D. H. The Conceptual Import of Carnot's Theorem to the Discovery of the Entropy. **Archive for History of Exact Sciences**, 135-161, 1996.
- HOBSBAWM, E. A ciência. In: _____ **A era das revoluções – 1789-1848**. Rio de Janeiro: Paz e Terra, 2007a, p. 383-407.
- KLEIN, M. J. Carnot's Contributions to Thermodynamics. **Physics Today**, pp. 23-28, agosto, 1974.
- MATTHEWS, M. R. **Science teaching: the role of history and philosophy of science**. New York: Routledge, 1994.
- MORUS, I. R. 'A Dynamical Form of Mechanical Effect': Thomson's Thermodynamics. In: **Kelvin: Life, Labor and Legacy**. Editado por: FLOOD, R.; McCARTNEY, M.; WHITAKER, A. 2008.
- PLANCK, M. [1897]. *Treatise on Thermodynamics*. Third Edition: Translated from the Seventh German Edition. Dover Publications.
- ROPOLYI, L. Controversies in Thermodynamics. In: **XXIII International Congress of History of Science and Technology**, 2009, Budapest. Controversies in Thermodynamics. Budapest: XXII ICHST, 2009, p. 736.
- SMITH, C.W. William Thomson and the Creation of Thermodynamics: 1840-1855. **Archive for History of Exact Sciences**. Vol 16 (3). 1977, p. 231-288.
- SMITH, C. Force, Energy and Thermodynamics. **The Cambridge History of Science**. Volume 5: The Modern Physical and Mathematical Sciences, editado por: Mary Jo Nye, 2003, p. 289-310.
- SMITH, C; WISE, N. **Energy and Empire: a biographical study of Lord Kelvin**. Cambridge University Press: 1989.

TISZA, L. Evolution of the Concepts of Thermodynamics. In: _____ . **Generalized Thermodynamics**. Massachusetts Institute of Technology, 1966, p. 3-52.

THOMSON, W. (1848) A escala termométrica absoluta baseada na teoria da potência motriz de Carnot e calculada a partir das observações de Regnault. Tradução: SANTOS, W. M. S & DIAS, P. M. C. **Revista Brasileira de Ensino de Física**. V. 9, n. 4, p. 487-490, 2007. [On an Absolute Thermometric Scale Founded on Carnot's Theory of the Motive Power of Heat, and Calculated from Regnault's Observations. *Mathematical and Physical Papers of William Thomson*, Vol. 1, p. 100-106]

_____. (1849) An account of Carnot's Theory of the Motive Power of Heat; with Numerical Results Deduced from Regnault's Experiments on Steam. 1849. In: KESTIN, J. **The Second Law of Thermodynamics**, 1976. [*Mathematical and Physical Papers of William Thomson*, Vol. 1, p. 113-140]

_____. (1851) On the dynamical theory of heat, with numerical results deduced from Mr. Joule's equivalent of a thermal unit, and M. Regnault's observations on steam. 1851, p. 174-200. In: KESTIN, J. **The Second Law of Thermodynamics**, 1976, p. 106-132. [*Mathematical and Physical Papers of William Thomson*, Vol. 1, p. 174-200]

CAPÍTULO 1

OS CAMINHOS PARA A SEGUNDA LEI DA TERMODINÂMICA

INTRODUÇÃO

Eric Hobsbawm, historiador que faz uma análise externalista, ou seja, uma análise que destaca as influências externas, considerando os fatores sócio-políticos e econômicos, sobre a ciência no período de 1789-1848⁵, investigou como as ciências foram influenciadas pela *revolução dupla*⁶. Para ele, este período revolucionário influenciou as ciências por três vertentes: “em parte porque esta lhes colocou novas e específicas exigências, em parte porque lhes abriu novas possibilidades e confrontou-as com novos problemas, e em parte porque sua própria exigência sugeria novos padrões de pensamento” (HOBSBAWM, 2007, p. 383). O autor não pretende afirmar que a ciência naquele período possa ser analisada exclusivamente em termos dos movimentos que a rodeavam. Mas, não descarta a ideia de que “o pensamento científico pode, ao menos, ser influenciado por questões alheias ao campo específico de uma disciplina” (HOBSBAWM, 2007, p. 384).

Sabemos que a Revolução Industrial é um forte exemplo de como os fatores externos podem influenciar o campo científico, pois esta foi responsável por grandes avanços da ciência em geral. Com as ciências físicas não foi diferente, a literatura aponta para aquele período como sendo um momento fecundo nesta área, em especial na termodinâmica (LLOYD, 2007; HOBSBAWM, 2007a; PINHO & ANDRADE, 2002; BERNAL, 1975). Tal fecundidade pode ser atribuída ao fato de que o estímulo à atividade científica naquela época estava voltado para problemas suscitados pela indústria. De acordo com Bernal (1975, p. 586), a ciência do calor e energia é um tema que inclui desenvolvimento econômico relacionado com a máquina a vapor que com as consequentes tentativas para aumentar a sua eficiência levaram à descoberta das leis da termodinâmica.

Neste capítulo, nos propomos a investigar como o estímulo científico proporcionado pela Revolução Industrial influenciou os caminhos para a formulação da segunda lei da termodinâmica por William Thomson (1824-1907). Para isso iremos destacar os aspectos externos intrínsecos no trabalho de Sadi Carnot (1796-1832), as incertezas de Thomson em relação aos estudos de James Prescott Joule (1818-1878) sobre o equivalente mecânico do calor, e as influências que seu irmão James Thomson (1786-1849) exerceu sobre Thomson.

⁵ Este período analisado por Hobsbawm é coberto no livro “A Era das Revoluções”, que compõe a trilogia do escritor britânico, juntamente com “A Era do Capital” e “A Era dos Impérios”.

⁶ Para uma discussão da “revolução dupla”, a industrial, na Inglaterra, e a política, na França, ver HOBSBAWM (2007, p. 383-407).

Para tanto, faremos uso de uma abordagem contextualista, segundo a qual cientistas constroem conceitos em um contexto local específico e na relação para audiências particulares (SMITH, 2003, p. 290). Optamos por essa abordagem porque acreditamos que o processo de formação de conceitos envolve uma carga histórica, cultural e política que não pode ser simplificado em uma fórmula numérica ou resumido a um enunciado. Além disso, este tipo de abordagem poderá nos ajudar a compreender três caminhos, a saber: o contexto, o conteúdo e os processos envolvidos.

UM PROCESSO EM CONSTRUÇÃO

Ao longo da evolução da ciência, os fatores externos têm contribuído para a formação de novas formas de pensar. Segundo Hobsbawm (2007, p. 384), a ciência: “prossegue pela descoberta de novos problemas, de novas maneiras de focar os antigos, de novas maneiras de enfrentar ou solucionar velhos problemas, de campos de investigação inteiramente novos, de novos instrumentos práticos e teóricos de investigação”.

Além disso, o incentivo à atividade científica também pode ser suscitado pela indústria ou pelo governo, como exemplifica Hobsbawm (2007, p. 385), citando o caso que talvez tenha sido a primeira ocasião em que o cientista enquanto tal fez parte do governo, quando o geômetra e engenheiro, Lazare Carnot foi posto a frente do esforço de guerra jacobino. O autor contrapõe a importância dada aos cientistas da Revolução Francesa com o destaque dado aos homens demasiadamente empíricos na Revolução Industrial. Nesta revolução, quem fugiu da linha empirista, como Brunel, por exemplo, que tentava estabelecer as ferrovias sobre as bases racionais e não simplesmente empíricas, não obteve sucesso. Talvez por este motivo, o herói da revolução da ferrovia britânica não foi um homem culto, mas o superartesão George Stephenson (HOBBSAWM, 2007, p. 385).

De meados do século XVIII a meados do século XIX, “a ciência se beneficiou tremendamente com o surpreendente estímulo dado à educação científica e à técnica, e com o menos surpreendente apoio dado à investigação” (HOBBSAWM, 2007, p. 385). A importância e a contribuição do progresso técnico ao crescimento econômico têm sido afirmadas de maneira constante ao longo da história. E, em alguns casos, esta evolução no conhecimento técnico pode chegar ao patamar de ciência. Foi o que ocorreu no início do século XIX quando a termodinâmica começou a se configurar como ciência. A evolução das máquinas térmicas é um exemplo de que o conhecimento técnico (tecnologia) também pode levar à ciência.

A era revolucionária propiciou o crescimento do número de cientistas, ampliando a ciência em todos os seus aspectos. Isso fez surgir um alargamento no campo geográfico das ciências que se deu em duas direções. Primeiro com o progresso do comércio e o processo de exploração que abriram novos horizontes do mundo ao estudo científico e estimularam o pensamento sobre eles. Segundo, com a ampliação do universo das ciências que chegou a

países e povos que até então só tinham dado contribuições insignificantes (HOBSBAWM, 2007, p. 387).

De modo geral, as ciências físicas não se desenvolveram muito durante o período da revolução dupla; ou continuaram pesquisas iniciadas no século XVIII ou aprofundaram descobertas pontuais. Desta forma, o eletromagnetismo foi o mais importante dos campos abertos. E as leis da termodinâmica configuraram a mais importante das sínteses teóricas estabelecidas naquele período (HOBSBAWM, 2007, p. 388).

Hobsbawm aponta para a obviedade em relacionar os desenvolvimentos científicos ocorridos com a revolução dupla e afirma que o entusiasmo da sociedade britânica em relação aos ousados avanços no campo do conhecimento é prova suficiente de que o progresso científico daquele período não pode ser separado dos estímulos da revolução industrial (HOBSBAWM, 2007, p. 402). E o exemplo mais forte dado por ele é a relação entre a evolução das máquinas térmicas e o desenvolvimento da termodinâmica e de suas leis⁷. Entretanto, acreditamos que ele comete um anacronismo ao afirmar que as duas leis da termodinâmica já estavam expressas no trabalho de Carnot. Segundo ele, “os problemas teóricos da máquina a vapor levaram o brilhante Sadi Carnot (1796-1832), em 1824, à mais fundamental percepção da física do século XIX, as duas leis da termodinâmica” (HOBSBAWM, 2007, p. 401). Interpretamos esta afirmação como um anacronismo visto que só podemos detectar na obra de Carnot o enunciado da segunda lei em retrospecto, ou seja, com o conhecimento de trabalhos como os de William Thomson e Rudolf Clausius, que foram escritos quase três décadas após a publicação do livro de Carnot.

Em parte, a afirmação de Hobsbawm foi inspirada por sua leitura de Bernal⁸, que atribui a Carnot a ideia de que o trabalho só ocorreria pela transferência de calor:

Carnot concebia a máquina a vapor como uma espécie de moinho em que o *calórico* a alta temperatura circulava através da máquina depositando-se depois no condensador a baixa temperatura; desde que, durante esse processo, nenhum calórico se perdesse, o trabalho obtido era o máximo possível. O teste para este conceito estava na reversibilidade da máquina, atuando como aquilo que hoje chamamos uma *bomba de calor*, e podia usar

⁷ Foi na França, onde a máquina a vapor era uma importação estrangeira, que seu funcionamento como meio de transformar calor em trabalho foi primeiramente objeto de estudo científico (BERNAL, 1975, p 597). Isso talvez se deva ao estímulo científico proporcionado pelo governo francês, enquanto que na Inglaterra tal estímulo não existiu.

⁸ Ao final do seu livro, Hobsbawm comenta sobre a literatura consultada e se refere às obras de Bernal como sendo brilhantes. As obras por ele mencionadas são: *Science and History* (1965) e *Science and Industry in the 19th century* (1953) (HOBSBAWM, 2007, p. 458).

a mesma energia em sentido inverso para fazer subir da baixa à alta temperatura a mesma quantidade de calórico. Ora ele provou que mesmo nessas condições ideais de *reversibilidade* apenas uma fração do calor introduzido podia ser transformado em trabalho útil. Por outras palavras, o trabalho só podia ser feito pela transferência de calor entre as diferentes temperaturas, o equivalente daquilo que mais tarde viria a chamar-se a *segunda lei da termodinâmica*” (BERNAL, 1975, p. 600).⁹ [grifos do autor]

De acordo com Bernal, Carnot foi o responsável pela criação das duas leis da termodinâmica. Além disso, este autor atribui o não reconhecimento de Carnot como responsável pela elaboração destas leis ao fato dele não ter tido tempo de publicar seus conhecimentos, visto que morreu de cólera, e a sua descoberta permaneceu enterrada nos seus cadernos de apontamentos durante 50 anos (BERNAL, 1975, p. 600).

Que o trabalho de Carnot evidencia o vínculo entre o desenvolvimento científico e a revolução dupla, de fato está mais do que atestado. Entretanto, pensamos que não podemos chegar a atribuir a Carnot o mérito pela elaboração das leis da termodinâmica mas sim o germe para sua formulação, uma vez que tais leis só são elucidadas quase 30 anos depois após uma série de estudos, como veremos no decorrer deste trabalho.

Alguns aspectos sociais do trabalho de Carnot

Carnot, engenheiro francês, com formação na Escola Politécnica¹⁰, em seu *Réflexions sur la Puissance Motrice du Feu*, defendia que os verdadeiros criadores da máquina a vapor eram: Savery, Newcomen, Smeaton, Watt, Woolf, Trevithick, e outros engenheiros ingleses. Para ele, estes nomes teriam oferecido à máquina a vapor vários níveis de desenvolvimento técnico. Conforme Bernal (1975, p. 597) aponta, a máquina a vapor foi aperfeiçoada por mecânicos práticos, que não apresentaram contribuições notáveis à ciência. Mas, o seu funcionamento atraiu a atenção de muitos cientistas que desejavam compreendê-lo e

⁹ A formulação da segunda lei e seus caminhos será discutida em maiores detalhes no capítulo 2.

¹⁰ Na França, a criação da Escola Politécnica, em 1795, contribuiu de maneira significativa para a transformação que a Revolução Francesa proporcionou à educação técnica e científica de seu país. A escola que passou a ser um incomparável centro criador de grandes físicos e matemáticos teve imitadores em várias outras cidades. Mesmo no centro da Revolução Industrial, a Inglaterra não aderiu à fundação de escolas como a Escola Politécnica, contudo, tal fato não atrapalhou o curso de sua evolução no campo científico, uma vez que sua riqueza possibilitou a criação de laboratórios particulares como o de Henry Cavendish e o de James Joule. Além disso, “a pressão geral das pessoas inteligentes da classe média por uma educação técnica e científica gerou bons resultados” (HOBSBAWM, 2007, p. 386).

aperfeiçoá-lo. O primeiro a apresentar tal preocupação foi Carnot, que acreditava que apesar das condições que as máquinas térmicas já tinham alcançado, “a teoria envolvida em seu funcionamento e seus ensaios de melhoramento ainda eram direcionados quase aleatoriamente”¹¹ (tradução nossa) (CARNOT, 1824, p. 6). Por este motivo, ele passou a dedicar seu tempo para estudar questões relacionadas ao que chamou de *funcionamento teórico* da máquina, enquanto os outros engenheiros preocupavam-se com os aspectos funcionais práticos da máquina.

De acordo com Bernal (1975, p. 592), o papel da ciência na evolução das máquinas apresenta dois extremos, um deles é ilustrado pela opinião de que uma máquina a vapor foi “uma das mais nobres dádivas da ciência à humanidade”. O outro extremo é ilustrado pelo repúdio de R. S. Meikleham, em 1824, em relação a essa opinião. Meikleham menospreza a importância dos teóricos, pois um inventor como Newcomen, por exemplo, não possuía qualquer instrução científica. Segundo ele, “não existe máquina ou mecanismo em que o pouco que os teóricos tenham feito seja mais inútil. Surgiu, foi melhorada e aperfeiçoada por mecânicos e práticos – e apenas por eles” (MEIKLEHAM *apud* BERNAL, 1975, p. 592). Bernal argumenta que estes dois pontos de vista extremos quanto à participação da ciência na origem da máquina a vapor não são incompatíveis, pois posteriormente foi demonstrado que a combinação repetida de ideias científicas e habilidade artesanal experimentada seriam necessárias ao desenvolvimento ulterior das máquinas (BERNAL, 1975, p. 592).

Carnot, ao estudar os princípios envolvidos no funcionamento da máquina a vapor, atentou à importância que tal mecanismo representava para a sociedade. Apesar da sua nacionalidade francesa, compreendia a importância econômica que a máquina representava para sociedade inglesa: “Tirar hoje da Inglaterra suas máquinas térmicas seria tirar, ao mesmo tempo, o carvão e o ferro¹². Seria secar todas as suas fontes de riqueza, estragar toda a sua prosperidade, em resumo aniquilar o seu poder colossal” (Carnot, 1824, p. 4). Antes de Carnot, Savery (1650-1715) já havia apontado para a importância da máquina a vapor nas minas:

Para a drenagem de minas e poços de carvão o uso deste engenho recomenda-se a si mesmo suficientemente para a elevação da água de uma forma fácil e econômica, e não tenho dúvida de que dentro de poucos anos

¹¹ “Leur théorie est fort peu avancée, et les essais d'amélioration tentés sur elles sont encore dirigés presque au hasard” (CARNOT, 1824, p. 6).

¹² Naquele período, uma das maiores fontes de riqueza da Inglaterra eram as minas de carvão.

será este o meio a duplicar ou triplicar a nossa mineração, que não é pequena parte da riqueza deste reino, em relação a hoje (SAVERY¹³ *apud* BERNAL, 1975, p. 591).

Savery tinha consciência da possível importância da máquina a vapor, especialmente para drenar minas, onde a necessidade de uma máquina capaz de um trabalho árduo e contínuo mais se fazia sentir (BERNAL, 1975, p. 591). É o que mostra o trecho de seu pedido de patente para uma bomba a vapor, apesar de sua invenção apresentar problemas sérios, que só mais tarde seriam resolvidos. Devido a estes problemas, naquele momento era mais barato utilizar o cavalo. Por isso que Watt, ao calcular quanto devia faturar pelo uso das suas máquinas, medira o trabalho efetuado por um cavalo em pés-libras por minuto e exprimira a potência das máquinas na sua nova unidade universal: o *cavalo-vapor* (BERNAL, 1975, p. 598).

Segundo Carnot, a revitalização do trabalho das minas de carvão¹⁴, que havia declinado a ponto de ameaçar cessar totalmente, foi o maior serviço que a máquina a vapor havia prestado para a sociedade inglesa. E, devido a essa revitalização, a fabricação de ferro foi beneficiada tanto pela abundante oferta de madeira para carvão quanto pelas poderosas máquinas de todos os tipos que se encontravam disponíveis para indústria. A máquina era usada na produção, mas também em outras atividades como fundição e transporte, por isso teve uma enorme influência para a industrialização que despontou no século XVIII. Em suas palavras: “Não existe, talvez, na Inglaterra, um único estabelecimento industrial cuja existência não dependa da utilização desses agentes, e que não os utilize livremente” (CARNOT, 1824, p. 4). Essa observação estava inserida num contexto maior, em que a Inglaterra destacava-se no desenvolvimento industrial, enquanto o mesmo não acontecia com a França. Depois de muitos esforços, pois havia muitas dificuldades econômicas e técnicas, a máquina a vapor instalou-se em todas as regiões mineiras e industriais da Grã-Bretanha. Posteriormente, foram instaladas máquinas a vapor na França, na Rússia e na Alemanha, quase sempre por engenheiros britânicos (BERNAL, 1975, p. 595).

A crescente importância da máquina para a sociedade era inegável, Carnot passou a estudar seu funcionamento, pois o estudo do calor era fundamental para a ciência da época

¹³ Savery foi o primeiro homem que conseguiu desenhar uma bomba acionada pela força impulsora do fogo. Esta citação é do seu pedido de patente da bomba.

¹⁴ Antes das máquinas, era utilizada a força animal para puxar o carvão da mina e mover os elevadores. Entretanto, essa prática ficou insuficiente para as dimensões que as minas alcançaram, e com o advento das máquinas, que passaram a exercer a função antes dos animais, as minas ganharam novo impulso no que diz respeito à produção de carvão.

pelo fato deste produzir movimento. Além disso, “o estudo do calor e das suas transformações foi de grande importância intelectual para o desenvolvimento da civilização moderna; a sua importância técnica e econômica foi ainda maior” (BERNAL, 1975, p. 588). Por este motivo, Carnot não se limitou apenas aos aspectos científicos, mas incluiu a importância social, econômica e política da produção de potência motriz do fogo. Em seu trabalho ele enfatizou que “o estudo destas máquinas é de grande interesse, sua importância é imensa e seu uso cresce continuamente. Elas parecem estar destinadas a produzir uma grande revolução no mundo civilizado” (CARNOT, 1824, p. 2). E a revolução referida por Carnot já estava acontecendo, e em grande medida, devido ao desenvolvimento da indústria suscitado pelo advento da máquina a vapor.

Os escritos de Carnot, apesar do tardio reconhecimento pela academia, foram, sem dúvidas, muito relevantes para o desenvolvimento da termodinâmica. De acordo com Bernal (1973, p. 51), se seu trabalho e suas observações posteriores tivessem sido publicados antes de sua morte, a ciência da termodinâmica teria sido antecipada em, no mínimo, dez anos. Isto porque seu trabalho só repercutiu em meados da década de 1840, quando Helmholtz e Thomson passaram a fazer uso de sua teoria a partir das memórias de Clapeyron. Entretanto, ainda segundo Bernal, o fato de não tê-lo sido não afetou o curso da história. Este autor defende que a construção da ciência termodinâmica era inevitável, pois todos os caminhos convergiam para o que ele denominou de funcionamento econômico da máquina a vapor¹⁵.

A questão econômica não se mostrava importante apenas para as máquinas a vapor, mas também às possibilidades de novas formas de energia que também poderiam impulsionar a economia. Por este motivo havia uma forte preocupação em entender melhor as relações entre as diferentes fontes (formas) de energia. De acordo com Bernal (1973, p. 52), a energia poderia ser comparada ao patrono universal: o dinheiro. Ao mesmo tempo em que a ciência termodinâmica começava a se estruturar com a sistematização de Carnot para a máquina térmica, fenômenos elétricos e magnéticos eram descobertos. Novas forças energéticas evoluíram desde a descoberta de Oersted dos efeitos magnéticos da corrente elétrica, em 1821, até a invenção do eletroímã e do motor elétrico por Sturgeon, na Inglaterra, Henry, na América e Jacobi, na Rússia. Após Michael Faraday (1791-1867) descobrir, em 1831, a conversão inversa do magnetismo em eletricidade, uma nova fonte de energia começou a se configurar. Contudo, ainda não se sabia em que condições essa nova fonte poderia estar

¹⁵ Aqui podemos entender *economia* com duplo sentido. Existia uma preocupação com o valor econômico que a máquina representava para a sociedade, e outra que consistia em tornar a máquina mais econômica, ou seja, melhorar seu rendimento.

relacionada com as demais. Esta questão impulsionou o jovem Joule¹⁶ a buscar uma determinação exata das relações quantitativas entre energia elétrica, calor e trabalho mecânico no período compreendido entre 1840 e 1847 (BERNAL, 1973, p. 52).

O jovem Joule

Em 1843, Joule publicou *On the calorific effects of electricity, and on the mechanical equivalent of heat*, que foi seu primeiro trabalho ligado ao estudo da conservação da energia. Ele determinou experimentalmente que o calor gerado na bobina de um eletroímã é proporcional ao quadrado da corrente elétrica que a percorre, este seria o primeiro estudo quantitativo do fenômeno atualmente conhecido como “efeito Joule” (MARTINS, 1984, p. 70). Além disso, ele mostrou que em um dínamo ou motor elétrico há uma relação entre o calor produzido pelas correntes elétricas e o trabalho gerado e consumido.

Pela primeira vez o termo *equivalente mecânico do calor* foi empregado para descrever a quantidade que ele mediu em seus experimentos. Tratava-se de um termo que implicava uma correspondência entre trabalho e calor (MORUS, 2008, p. 130). A motivação inicial de Joule com suas experiências era descobrir até que ponto os motores elétricos podiam se tornar uma fonte prática de energia mecânica. Ao chegar à conclusão de que os motores não podiam ser usados para este fim, porque toda a energia vinha da combustão do zinco das baterias que os impulsionavam, que por sua vez era caríssimo e estava longe de ser prático, foi levado a considerar a equivalência quantitativa entre trabalho e calor. A British Association for the Advancement of Science (BAAS) levantou muitas dúvidas em relação aos resultados obtidos por Joule, que teve de lutar até ser reconhecido, fazendo experiências cada vez mais rigorosas (BERNAL, 1975, p. 600-601). Entretanto, as “experiências de Joule não eram muito simples de ser interpretadas, e as diferenças observadas entre as variáveis [valores obtidos] eram muito pequenas— às vezes, apenas centésimos de grau.” (MARTINS, 1984, p. 71).

¹⁶ Vale salientar que não apenas Joule estava empenhado nessa tarefa. De acordo com Kuhn, “entre 1842 e 1847, a hipótese da conservação da energia foi publicamente anunciada por quatro cientistas europeus amplamente dispersos – Mayer, Joule, Colding e Helmholtz -, todos exceto o último, trabalhando em completa ignorância dos outros” (KUHN, 1977, p. 101). Para este autor, não há na história da ciência um exemplo mais marcante deste fenômeno conhecido como descoberta simultânea.

Vale salientar que Joule não era o único a estudar a relação entre trabalho e calor, antes da publicação do seu trabalho, o médico alemão Robert Mayer (1814-1887) havia calculado o equivalente mecânico do calor por meio de considerações gerais, investigando a analogia entre a *vis viva* (energia) adquirida pelos corpos em queda livre e o calor cedido pelos gases comprimidos. O fisiologista e físico, Von Helmholtz (1821-1894), também chegou a um equivalente mecânico, em 1847, ao tentar generalizar o conceito newtoniano de movimento ao de um grande número de corpos submetidos a atrações mútuas, mostrou que a soma de força e tensão, aquilo que hoje chamaríamos energia cinética e energia potencial, permanecia sempre a mesma, que hoje é a maneira mais formal de expressar o princípio da conservação (BERNAL, 1975, p. 600-601). Entretanto, neste trabalho, exploramos com maior afinco as investigações de Joule porque foram elas, juntamente com a concepção que ele apresentava sobre a natureza do calor, que influenciaram o nosso personagem, William Thomson, na construção de sua teoria do calor.

Joule tinha objetivos ambiciosos. Ele queria ir mais longe do que estabelecer o equivalente mecânico do calor. Em meados da década de 1840, Joule estava convencido de que em suas experiências estava em jogo mais que o equivalente mecânico do calor. Ele estava cada vez mais voltado para uma teoria dinâmica do calor¹⁷ e contra a existência do calórico, e logo observa: “Não perderei tempo repetindo e estendendo essas experiências, pois estou seguro de que os grandes agentes da natureza são *indestrutíveis*, pelo *fiat* do Criador e que quando se gasta poder mecânico, obtêm-se *sempre* um calor exatamente equivalente” (Joule apud MARTINS, 1984, p. 71).

Conforme Smith e Wise (1989, p. 306), Joule estava comprometido com um princípio da conservação ou indestrutibilidade do *vis viva* na natureza e fundamentou tal pensamento com um tratamento teológico. Ele argumentava que o poder de destruir pertence apenas ao Criador, de modo que qualquer teoria que exija a aniquilação da força é necessariamente errada (MORUS, 2008, p. 131). Por este motivo apresentou sua crítica ao trabalho de Clapeyron: “Eu concebo que esta teoria [de Clapeyron], apesar de engenhosa, se opõe aos princípios reconhecidos da filosofia, porque conduz à conclusão de que *vis viva* pode ser destruída por uma disposição inadequada do aparelho” (Joule apud SMITH & WISE, 1989, p. 306)¹⁸.

¹⁷ A teoria do calor passou a ser chamada de *teoria dinâmica do calor* em 1851, quando Thomson escreveu "*On the Dynamical Theory of Heat*" expondo uma visão, baseada nos experimentos de Joule, que "o calor não é uma substância, mas uma forma dinâmica de efeito mecânico, percebemos que há mais equivalência entre trabalho e calor, do que entre causa e efeito." (THOMSON, 1851, p. 175).

Pouco tempo depois, os estudos de Joule iriam ser alvo das investigações de Thomson.

O período das incertezas

Thomson tinha um incessante interesse na relação entre calor e trabalho desde que retornou de Cambridge, onde estudava matemática, para Glasgow. Sua primeira atividade pública como homem da ciência foi em 1840 quando a BAAS visitou Glasgow. Thomson, juntamente com seu irmão J. Thomson ficaram responsáveis por organizar uma apresentação para a ocasião. Eles falaram sobre a locomotiva de Watt. Os irmãos compartilharam informações sobre as tecnologias mais recentes. J. Thomson apresentava notícias sobre os mais novos motores e Thomson usava as teorias matemáticas para explicar como os motores funcionavam. Eles queriam descobrir como fazer com que eles funcionem de forma tão eficiente quanto possível, com o mínimo de resíduos em seu funcionamento.

De acordo com Smith e Wise (1989, p. 282), a década que antecedeu a formulação satisfatória de seu enunciado da segunda lei, constituiu para Thomson seus anos de incertezas. Thomson passou a ter contato com estas investigações de Joule¹⁹ em 1847, ao assistir a sua apresentação na reunião anual da BAAS, realizada a 24 de junho na cidade de Oxford. Ficou impressionado com a facilidade com que Joule expunha suas ideias, com a simplicidade de seu aparato experimental e com a precisão de suas medidas. Apesar disto, havia alguma coisa no trabalho de Joule que o deixava em dúvida. Ao final da apresentação os dois tiveram a oportunidade de discutir sobre o assunto que cativava a ambos. Joule conseguira uma coisa que há anos tentava: atrair alguém para a importância de seus experimentos (MORUS, 2008, p. 123). Após este encontro, os dois passaram a trocar cartas, nas quais discutiam sobre suas investigações.

Thomson tinha grande dificuldade em aceitar o argumento de Joule de que calor era gerado pela fricção de fluidos em movimento. Na realidade, seu apego à visão de Carnot, em

¹⁸ “I conceive that this [Clapeyron’s] theory, however ingenious, is opposed to the recognized principles of philosophy, because it leads to the conclusion that *vis viva* may be destroyed by an improper disposition of the apparatus” (JOULE apud SMITH & WISE, 1989, p. 306).

¹⁹ Thomson e Joule tinham muitas coisas em comum. Ambos eram membros de uma nova geração de filósofos naturais britânicos descontentes com o grupo de Londres, Cambridge, Oxford que tinha dominado a ciência vitoriana. Joule era um produto da Manchester industrial. Thomson, embora seu pai fosse um acadêmico em vez de um industrial, havia crescido em Belfast e depois se mudara para a Glasgow industrial.

que o trabalho deriva da “queda” de calor, tem sido considerado como uma consequência de sua suposta crença ou em um princípio geral de conservação de calor ou na teoria do calórico. Contudo, Smith e Wise advertem para o fato de que “Thomson tratou o calor da mesma maneira como ele lidou com eletricidade, não como a quantidade de uma substância, mas como um *estado de um corpo*²⁰” (SMITH & WISE, 1989, p. 283)²¹.

Aqui, podemos adiantar que esta concepção de calor de Thomson iria permitir mais tarde uma explicação de como ele poderia aceitar consistentemente experimentos de Joule sobre a conversão do trabalho em calor, sem estar disposto a aceitar a conversão inversa de calor em trabalho. Em outras palavras, será esta concepção que irá lançar luz sobre o dilema de Thomson na conciliação entre a conservação do efeito mecânico de Joule com a teoria do motor térmico de Carnot²² (SMITH; WISE, 1989, p. 283).

Thomson se encontrava numa posição privilegiada para avaliar a proposta de Joule para o equivalente mecânico do calor. Desde que trabalhou no laboratório de Regnault em Paris, Thomson conhecia bem os tipos de medida e quais eram seus significados, e esse foi o principal fator que o fez considerar a veracidade do trabalho de Joule: a seriedade de suas medidas. Conforme Martins (1984, p. 71), o apoio de Thomson foi muito importante na aceitação dos resultados experimentais de Joule.

Outro ponto do trabalho de Joule que atraía a atenção de Thomson era o suporte teológico²³. Thomson vigorosamente apoiou Joule em sua alegação de que o poder de aniquilar o efeito mecânico era um privilégio de Deus. Suas afirmações pertencem à tradição voluntarista²⁴. Um Deus onipotente criou e rege o universo. As leis da natureza, como instrumento da providência divina, não tinham existência independente nem podiam ser alterados ou destruídos por qualquer agente, exceto a vontade divina²⁵ (SMITH & WISE, 1989, p. 306).

²⁰ Grifos dos autores.

²¹ “Thomson treated heat in the same way as he dealt with electricity, not as the quantity of a substance, but as a *state of a body*” (SMITH & WISE, 1989, p. 283).

²² No capítulo 2, iremos discutir mais detalhadamente a questão da contradição proposta por Thomson.

²³ Este aspecto da trajetória de Thomson para a elaboração da segunda lei requer maiores investigações.

²⁴ “Dada a existência de uma duradoura tradição cristã do ‘voluntarismo’ que incluía os filósofos naturais do século XVII, tais como, Robert Boyle, René Descartes e Isaac Newton, não é surpreendente encontrar nos séculos XVIII e XIX, homens da ciência e teologia - John Robinson (1739-1805), Thomas Chalmers, William Whewell, James Joule (1818-89), e os Thomsons, por exemplo – partilham uma teologia voluntarista muito similar da natureza” (SMITH & WISE, 1989, p. 85).

²⁵ Essa tradição no cristianismo (voluntarismo) precisa ser mais estudada em sua relação com a ciência. A leitura da biografia feita por Smith & Wise, que ainda não foi integralmente realizada, poderá aportar esclarecimentos sobre essa questão.

ALGUMAS CONSIDERAÇÕES

O início do século XIX foi um período de crescente industrialização, onde a ciência da época foi fortemente influenciada pelas necessidades econômicas decorrentes da industrialização. Foi um período produtivo para a física, e foi lá que a termodinâmica emergiu em virtude do progresso que alcançava as máquinas a vapor.

A preocupação com a importância da máquina para a sociedade da época motivou o trabalho que pode ser considerado o primeiro tratado que investigava os princípios teóricos envolvidos no funcionamento da máquina a vapor. Estamos falando do trabalho de Sadi Carnot de 1824. Ali havia uma ligação forte entre a ciência que estava sendo construída e o contexto no qual ela era desenvolvida. A partir deste trabalho, a ciência termodinâmica se configurou de tal forma que a formulação das duas leis, isto é, das relações entre calor e energia, pode ser considerada a mais importante das novas sínteses teóricas daquele período (HOBSBAWM, 2007, p, 388).

Neste capítulo, procuramos evidenciar as relações de Thomson com outros cientistas, bem como as incertezas que permearam sua trajetória para a elaboração da segunda lei.

REFERÊNCIAS

- AURANI, K. M. **Estudos das Origens da 2ª Lei da Termodinâmica e do Conceito de Entropia a partir do século XVIII**. São Paulo, 1986, 113 p. Dissertação (Mestrado em Ensino de Ciências). Instituto de Física, Faculdade de Educação, Universidade de São Paulo.
- BERNAL, J. D. Calor y Energía. In: _____. **Ciência e Indústria em El Siglo XIX**. Ediciones Martínez Roca, 1973, p. 50-73.
- BERNAL, J. D. Desenvolvimentos das Ciências nos Séculos XVIII e XIX. In: _____. **Ciência na História**. Lisboa, Livros Horizontes. Vol I, p. 585-603. 1975.
- BUCHWALD, J. Z. Kelvin, Lorde [William Thomson]. **Dicionário de Biografias Científicas**. Org.: Charles Coulston Gillispie; tradução: Carlos Almeida Pereira [et al.]. Rio de Janeiro: Contraponto, 2007, p. 1297-1310.
- CARNOT, S. **Réflexions sur la Puissance Motrice du Feu**. Paris: Chez Bachelier Libraire, 1824.
- DIAS, P. M. À procura do trabalho perdido. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 19, n. 4, 493-498, 2007.
- HOBBSBAWM, E. A ciência. In: _____. **A era das revoluções – 1789-1848**. Rio de Janeiro: Paz e Terra, 2007a, p. 383-407.
- JOULE, J. J. P. (1843) On the Calorific Effects of Magneto-Electricity, and on the Mechanical Value of Heat. In: Select Papers of Joule, published by Physical Society of London, p. 123-159.
- KUHN, T. A conservação da energia como exemplo de descoberta simultânea. In: _____. **A Tensão Essencial**. Lisboa: Edições 70, 1977. p. 101-141.
- LLOYD, J. T. Lorde Kelvin Demonstrado. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 9, n. 4, 2007, p. 499-508.
- MAFFIOLI, Cesare. **Una strana scienza: materiali per una storia critica della termodinamica**. 2ª ed. Milano: Giangiacomo Feltrinelli Editore, 1980.
- MARTINS, R. A. Mayer e a Conservação da Energia. **Cadernos de História e Filosofia da Ciência**, v. 6, 1984, p. 63-95.
- MORUS, I. R. ‘A Dynamical Form of Mechanical Effect’: Thomson's Thermodynamics. In: **Kelvin: Life, Labor and Legacy**. Editado por: FLOOD, R.; McCARTNEY, M; WHITAKER, A. 2008.

PINHO, S. T. R. & ANDRADE, R. F. S. Evolução das Idéias da Termodinâmica e da Mecânica Estatística. **Origem e Evolução das Idéias da Física**. EDUFBA, 2002, pp. 139-184.

SMITH, C. Force, Energy and Thermodynamics. **The Cambridge History of Science**. Volume 5: The Modern Physical and Mathematical Sciences, editado por: Mary Jo Nye, 2003, p. 289-310.

_____. William Thomson and the Creation of Thermodynamics: 1840-1855. **Archive for History of Exact Sciences**. Vol 16 (3). 1977, p. 231-288.

SMITH, C; WISE, N. **Energy and Empire: a biographical study of Lord Kelvin**. Cambridge University Press: 1989.

_____. Measurement, Work and Industry in Lord Kelvin's Britain. **Historical Studies in the Physical and Biological Sciences**, 17, 1986, p. 147-73.

THOMSON, W. (1851) On the dynamical theory of heat, with numerical results deduced from Mr. Joule's equivalent of a thermal unit, and M. Regnault's observations on steam. 1851, p. 174-200. In: KESTIN, J. **The Second Law of Thermodynamics**, 1976, p. 106-132. [Mathematical and Physical Papers of William Thomson, Vol. 1, p. 174-200]

CAPÍTULO 2

A 2ª LEI DA TERMODINÂMICA SEGUNDO WILLIAM THOMSON

INTRODUÇÃO

Em 1878, James C. Maxwell definiu a termodinâmica como sendo “a investigação das propriedades dinâmicas e térmicas dos corpos, inteiramente deduzida daquelas que são chamadas a primeira e segunda lei da termodinâmica”²⁶ (MAXWELL *apud* MAFFIOLI, 1980, p. 141)²⁷. Contudo, para que esta ciência chegasse a se configurar como tal, foram vários os cientistas que deram contribuições significativas para seu desenvolvimento, dentre os quais não podemos deixar de citar: Sadi Carnot (1796-1832), James Prescott Joule (1818-1878), James Thomson (1786-1849), e Rudolf Clausius (1822-1888), William Thomson (1824-1907), entre outros nomes que são lembrados na maioria das vezes em que se fala da termodinâmica e de suas leis. Entretanto, Bernal (1973, p. 51) nos lembra que outros cientistas, como Séguin, Holzmann, Hirn, Colding e J. R. Mayer, também contribuíram para o desenvolvimento desta ciência, no entanto são quase sempre esquecidos. Neste capítulo, nossa investigação será restrita aos estudos de Thomson para a elaboração da segunda lei e sua relação com outros pensadores.

Thomson teve uma vida dedicada à ciência. Em um primeiro momento, seus interesses de investigação foram estimulados por William Meickleham que, durante uma viagem a Paris em 1839, o incentivou a ler *Théorie analytique de la chaleur*, de Fourier, e *Mécanique celeste*, de Laplace. Essas leituras suscitaram seu interesse para problemas retirados desses dois tratados, dos quais surgiram seus primeiros artigos. Ao término de sua graduação em Glasgow, em 1845, Thomson voltou à Paris, para estagiar no laboratório do francês Henri Victor Regnault (1810-1878). E foi neste laboratório que seu interesse pela termodinâmica foi despertado. De acordo com Buchwald (2007, p. 1297), seus estudos em Paris foram fundamentais para o subsequente desenvolvimento da física britânica. Naquela época não havia na Escócia, nem na Inglaterra, um laboratório universitário de pesquisa onde os estudantes pudessem trabalhar. Então, a partir de sua experiência no laboratório de Regnault, Thomson montou o primeiro laboratório de ensino na Grã-Bretanha, com o apoio da universidade de Glasgow.

Durante o período que Thomson passou em Paris, ele e seu irmão J. Thomson trocaram uma série de cartas, onde J. Thomson mostrava-se preocupado em entender a teoria

²⁶ Essa definição dada por Maxwell estava em um artigo publicado na revista ‘Nature’ em 1878.

²⁷ “La ricerca delle proprietà dinamiche e termiche dei corpi, interamente dedotta da quelle che vengono chiamate la prima e la seconda legge della termodinamica” (MAXWELL *apud* MAFFIOLI, 1980, p. 141).

envolvida na produção de potência motriz pelo vapor (SMITH, 1977, p. 233). As leituras que realizou durante seu estágio no laboratório de Regnault, em paralelo com as discussões com seu irmão, intensificaram o interesse de Thomson pela teoria do calor²⁸. Em uma das cartas trocadas entre os irmãos em 1844, J. Thomson questionava se Thomson conhecia quem havia apresentado uma relação da potência motriz do calor em termos do efeito mecânico ocasionado pela transferência de uma quantidade de calor de uma fonte a alta temperatura (como a caldeira em uma máquina térmica) para outra a baixa temperatura (como o condensador), de modo análogo a queda d'água em uma cachoeira (SMITH, 2003, p. 291). J. Thomson estava falando de Sadi Carnot, mas até aquele momento Thomson ainda não conhecia seu trabalho²⁹, apesar de ter se deparado com suas idéias através do artigo de Clapeyron de 1834, que desenvolveu a teoria de Carnot sobre a potência motriz do calor analiticamente. A partir deste momento, Thomson começou a procurar uma cópia do raríssimo trabalho de Carnot. Ademais, tanto Thomson quanto J. Thomson mostravam-se fascinados com os artigos de Joule, embora estes ainda os intrigassem.³⁰

O primeiro artigo de Thomson na área da teoria do calor foi *On an Absolute Thermometric Scale Founded on Carnot's Theory of the Motive Power of Heat, and Calculated from Regnault's Observations*, publicado em 1848 à luz das informações contidas no artigo de Clapeyron. A partir daquele momento, Thomson passou a se interessar ainda mais pela ciência do calor e no ano seguinte ele apresentou a Royal Society of Edinburgh o artigo *An Account of Carnot's Theory of the Motive Power of Heat; with Numerical Results Deduced from Regnault's Experiments on Steam*, após ganhar uma cópia do artigo de Carnot. Nesse último artigo, Thomson lança dúvidas em relação à validade do princípio de Joule, apresentado em seu trabalho *On the calorific effects of electricity, and on the mechanical equivalent of heat* (JOULE, 1843). Ele observou que a conservação do calor, defendida por Carnot, parecia apresentar uma contradição com o princípio de Joule. De acordo com Joule, calor e trabalho são convertidos um no outro. Então, o calor ao ser transferido para o

²⁸ Neste trabalho, utilizo a palavra calor no mesmo sentido que o historiador da ciência Roberto Martins: “utilizo o termo calor em um sentido impreciso, como era utilizado no início do século passado [XIX], e não no moderno sentido mais estrito de uma forma de energia que flui entre dois corpos como consequência de uma diferença de temperatura. Embora atualmente seja bem sabido que não se pode falar sem contradição com a termodinâmica sobre o “calor contido em um corpo”, espero que o uso pouco técnico deste termo, aqui, não produza confusões” (MARTINS, 1984, p. 70).

²⁹ A comunidade britânica da década de 1840 não tinha conhecimento do trabalho de Carnot, de forma que esse não era novidade apenas para Thomson, mas para a comunidade de físicos britânicos em geral (BUCHWALD, 2007, p. 1300).

³⁰ Os irmãos Thomson admiravam as evidências experimentais demonstradas por Joule, entretanto, a forma com que Joule apresentava sua concepção de calor ainda não estava clara para eles.

condensador não era transformado em trabalho, por isso Thomson interpretou que este calor parecia desaparecer no condensador (DIAS, 1996, p. 512).

Esta questão foi investigada por Clausius que após conhecer as dúvidas levantadas por Thomson apresentou, em 1850, a primeira conciliação destes princípios no artigo *On the moving force of heat, and the laws regarding the nature of heat itself which are deducible therefrom*. Conhecendo a solução proposta por Clausius, Thomson publicou *On the dynamical theory of heat, with numerical results deduced from Mr. Joule's equivalent of a thermal unit, and M. Regnault's observations on steam*, onde apresentou duas proposições, a primeira uma declaração da equivalência mútua entre calor e trabalho proposta por Joule, e a segunda uma declaração da teoria de Carnot (como modificado por Clausius) para uma máquina de máxima eficiência. Estas duas proposições vieram a ser conhecidas como os enunciados da primeira e segunda lei da termodinâmica.

O objetivo deste capítulo é mostrar como se deu o desenvolvimento da segunda lei da termodinâmica por Thomson. Tentaremos mostrar que este não foi um processo singular, mas que existiu uma mútua dependência entre Thomson e Clausius para a elaboração dessa lei. Para isto, analisamos os trabalhos de Thomson (1848, 1849, 1851), e Clausius (1850), também fizemos a leitura dos trabalhos de Carnot (1824) e de Joule (1843). A literatura secundária disponível nos ajudou a compreender melhor a relação de Thomson com outros cientistas os quais não tivemos acesso aos artigos originais, ou às cartas trocadas com Thomson.

Inicialmente, faremos uma breve explanação sobre a teoria de Carnot, para que possamos entender melhor as motivações de Thomson por investigar essa teoria. Na sequência, falaremos brevemente dos trabalhos de Clapeyron e Joule. Como consequência disso, apresentaremos os estudos realizados por Thomson a partir das idéias de Carnot, que é basicamente a análise dos artigos de 1848 e 1849. Posteriormente, mostraremos como Clausius resolveu a incompatibilidade entre os princípios de Carnot e Joule, e, por último, como Thomson fez uso da solução de Clausius para chegar ao seu enunciado da segunda lei.

QUAIS AS REFLEXÕES APRESENTADAS POR CARNOT?

Sadi Carnot viveu no poderoso e, muitas vezes, turbulento mundo da política e ciência francesa. Seu pai, Lazare Carnot, investiu em sua educação desde cedo, e Carnot logo adquiriu aptidões matemáticas, além de treino em ciências naturais, linguagens e música. Devido a esses conhecimentos, ele foi admitido com idade mínima para ingressar na Escola Politécnica, onde estudou de 1812 a 1814. Passados alguns anos ele centrou seus interesses particulares no estudo do desenvolvimento industrial e suas ramificações, e após 1821 passou a investigar com maior afinco o problema da máquina a vapor (CHALLEY, 2007, p. 79), tendo publicado, em 1824, importante manuscrito sobre o tema *Réflexions sur la puissance motrice du feu et sur les machines propres à développer cette puissance*.

Segundo Challey (2007, p. 80), o livro foi bem recebido e dois dias depois da publicação oficial foi apresentado à Académie des Sciences de Paris, onde a 26 de julho do mesmo ano, P. S. Girard leu uma resenha muito favorável para a Academia. Essa afirmação de Challey parece contrariar a maior parte da literatura que discute esse tema, a exemplo de Dias (2007, p. 493), que afirma, em uma nota de rodapé: “o livro caiu em ouvidos moucos e não teve impacto imediato”. Dias atribui o fato do livro não ter sido bem aceito pelos membros da Academia por não ter sido dirigido “ao público científico, mas a um público geral, de construtores e usuários de máquinas térmicas; por exemplo, o tratamento não foi formal; desse modo, o livro não sensibilizou as sumidades³¹ presentes” (DIAS, 2007, p. 493). Após a publicação de seu livro, Carnot continuou suas investigações, mas com sua morte em 24 de agosto de 1832, vítima de cólera, teve todos os seus pertences pessoais queimados, inclusive seus manuscritos que complementavam o trabalho anterior; além do livro, restaram apenas algumas notas manuscritas.

No *Réflexions*, Carnot apresentava como objetivo principal entender a produção de potência motriz pelas máquinas que já tomavam conta da sociedade, principalmente na Inglaterra, onde elas “nasceram” no contexto da Revolução Industrial. Ele não se limitou apenas aos aspectos científicos e técnicos, e incluiu a importância social, econômica e política da produção de potência motriz do fogo. Carnot apontou os conhecimentos sobre a máquina

³¹ Na sessão em que o livro de Carnot foi apresentado na Academia, estavam presentes os maiores nomes da ciência francesa, como Arago, Fourier, Laplace, Ampère, Gay-Lussac, Poinsot, Fresnel, Legendre, Poisson, Cauchy, Dulong, Navier e Riche de Prony (DIAS, 2007, p. 493).

como fundamentais para a manutenção do poder político e econômico da Inglaterra. Uma observação que estava inserida num contexto maior da *revolução dupla*, em que a Inglaterra destacava-se no desenvolvimento industrial, mas o mesmo não acontecia com a França. Do ponto de vista técnico, ele apontou dois problemas que acreditava atrapalhar o desenvolvimento da teoria das máquinas térmicas. Ele se questionava se havia um limite para a potência motriz do calor, e se existiam agentes preferíveis ao vapor na produção de potência motriz. E, embora tenha seguido a tradição da engenharia ao escolher os problemas que seriam tratados em seu livro, a forma como ele lidou com esses mesmos problemas foi inteiramente nova.

Em 1783 seu pai, Lazare Carnot, já havia apresentado uma “teoria dinâmica das máquinas cujo objetivo era estabelecer as condições para operação na eficiência máxima” (KLEIN, 1974, p. 23). Seguindo a herança de seu pai, Carnot se encontrava em posição bastante favorável para a construção da teoria completa para máquinas de calor, entretanto, isso não foi possível. Enquanto Lazare Carnot teve como ponto de partida para seus estudos o *Principia* de Newton, Carnot não teve nenhuma referência teórica para suas investigações. E de acordo com o próprio Carnot, uma completa teoria das máquinas de calor só seria possível “quando as leis da física estivessem bastante estabelecidas, bastante generalizadas, para tornar conhecidos de antemão todos os efeitos do calor agindo de uma determinada maneira sobre algum corpo” (CARNOT apud KLEIN, p. 23). Como Carnot não dispunha de todos esses pré-requisitos, ele teve que seguir outro rumo: passando a se preocupar com uma sistematização teórica do funcionamento da máquina, ele defendeu a ideia de que os princípios que regem os fenômenos envolvidos na produção de potência motriz deveriam ser analisados da forma mais geral possível³². De certa forma o estilo sintético, que fez do seu trabalho distintivamente diferente dos engenheiros e físicos, deveu-se ao exemplo deixado pelo seu pai Lazare Carnot (CHALLEY, 2007, p. 83).

Carnot iniciou sua análise a partir do seguinte ponto de vista: “a produção de potência motriz nas máquinas a vapor é sempre acompanhada pelo re-estabelecimento do equilíbrio do calórico^{33,34} (CARNOT, 1824, p. 9). Em outras palavras, ele se referiu à produção de potência

³² A generalidade é um traço marcante no desenvolvimento da Termodinâmica. E esta generalidade aparece em outros momentos, como na definição de uma escala absoluta de temperatura, que não depende das particularidades do termômetro; e na tentativa de estabelecer uma expressão matemática geral para as transformações envolvidas na máquina térmica (AURANI, 1986, p. 77).

³³ Carnot ainda apresentava a concepção de calor como uma substância, o calórico, um fluido presente nos meios materiais que não podia ser criado nem destruído.

³⁴ “La production du mouvement dans les machines à vapeur est toujours accompagnée d'une [...] rétablissement d'équilibre dans le calorique” (CARNOT, 1824, p. 9).

motriz como estando ligada à passagem de calórico de um corpo quente para um corpo frio, e não apenas ao calórico contido no corpo. Conforme argumentou Lervig (1972, p. 224), no processo realizado na máquina a vapor, o calor tende a passar de um lugar quente (a fornalha) para um lugar frio (a água do arrefecimento do vapor), mas esse não é um processo acidental.

Carnot havia feito uma comparação entre a operação da máquina de calor com a de um dispositivo de coluna d'água, em que uma quantidade de água, caindo de determinada altura, produz uma quantidade fixa de potência motriz, quando a água é totalmente transferida de um nível mais alto para outro mais baixo. Para ele, com o calor acontecia o mesmo: uma quantidade de calor, retirada do reservatório quente da máquina ocasionava mudança de volume na máquina, e, ao voltar às suas condições iniciais, o calor tirado da fonte quente era totalmente transferido para a fonte fria; desta forma, a quantidade de potência produzida era determinada pelas temperaturas dos reservatórios e pela quantidade de calor transferido (BUCHWALD, 2007, p. 1300-1).

Há uma tendência natural do calor para buscar o equilíbrio. Esta tendência é descrita por Carnot de forma que podemos encontrar em seu trabalho um enunciado que apresenta forte similaridade com o que atualmente denominamos 2ª Lei da Termodinâmica³⁵:

A produção de potência motriz pelo calor nas máquinas a vapor é dada, devido não a um consumo real do calórico, *mas ao seu transporte de um corpo quente a um corpo frio*³⁶, ou seja, o restabelecimento do equilíbrio (CARNOT, 1824, p. 10-11).³⁷

Sempre que existe uma diferença de temperatura é possível haver também uma impulsão de potência... Todas as substâncias na natureza podem ser empregadas para este objetivo, todas são susceptíveis a mudanças de volume, de contrações sucessivas e dilatações, através da alternância de frio

³⁵Alguns autores afirmam que o enunciado da segunda lei já estaria presente no trabalho de Carnot, contudo acreditamos que tal conjectura está baseada num anacronismo, uma vez que só podemos chegar a essa conclusão com o conhecimento de trabalhos posteriores, que serão discutidos no decorrer deste capítulo (Thomson, 1849, 1851; Clausius, 1850). O historiador da ciência, J. D. Bernal (1975, p. 600), apontou que “o trabalho [na máquina térmica] só podia ser feito pela transferência de calor entre as diferentes temperaturas, o equivalente daquilo que mais tarde viria a chamar-se a *segunda lei da termodinâmica*”. Com isso, ele acaba influenciando outro historiador que faz uso de sua obra para estudar a evolução das ciências no período da revolução dupla, estamos falando de Eric Hobsbawm (2007, p. 401) ao mencionar que “os problemas teóricos da máquina a vapor levaram o brilhante Sadi Carnot, em 1824, à mais fundamental percepção física do século XIX, as duas leis da termodinâmica”. E a visão de Bernal também aparece na dissertação de Aurani (1986, p. 80) quando ela destaca que “Carnot descreve este processo [de transferência de calor da fonte quente para a fria] de forma que podemos encontrar em seu trabalho um enunciado semelhante ao que atualmente denominamos 2ª Lei da Termodinâmica”.

³⁶ Em itálico no original.

³⁷ “La production de la puissance motrice est donc due, dans les machines à vapeur, non à une consommation réelle du calorique, *mas à son transport d'un corps chaud à un corps froid*, c'est-à-dire à son rétablissement d'équilibre” (CARNOT, 1824, p. 10-11).

e calor. Todos são capazes de superar suas mudanças de volume com certa resistência, e então desenvolver e impulsionar potência (CARNOT, 1824, p. 12-13).³⁸

Seguindo este raciocínio, ele descreveu um ciclo³⁹ formado por processos isotérmicos e adiabáticos efetuados por um gás quando produz certa quantidade de potência motriz W ao transferir uma quantidade de calor Q de um reservatório a temperatura t_1 para um mais frio a temperatura t_2 , atualmente conhecido como ‘ciclo de Carnot’. Esse ciclo descreve o processo da chamada ‘máquina de Carnot’, que consiste simplesmente de um cilindro e um pistão, uma substância de trabalho que ele assumiu ser um gás perfeito, e dois reservatórios térmicos mantidos a diferentes temperaturas, conforme mostra a figura abaixo.

De acordo com Carnot os corpos A e B são os reservatórios de calor, sendo A a fonte quente e B a fonte fria da máquina. O processo cíclico é realizado entre estas fontes A e B. E se considerarmos a existência de um gás no interior do cilindro $abcd$, com o pistão cd sendo móvel, teremos quatro etapas na formação do ciclo (CARNOT, 1824, p. 32-34):

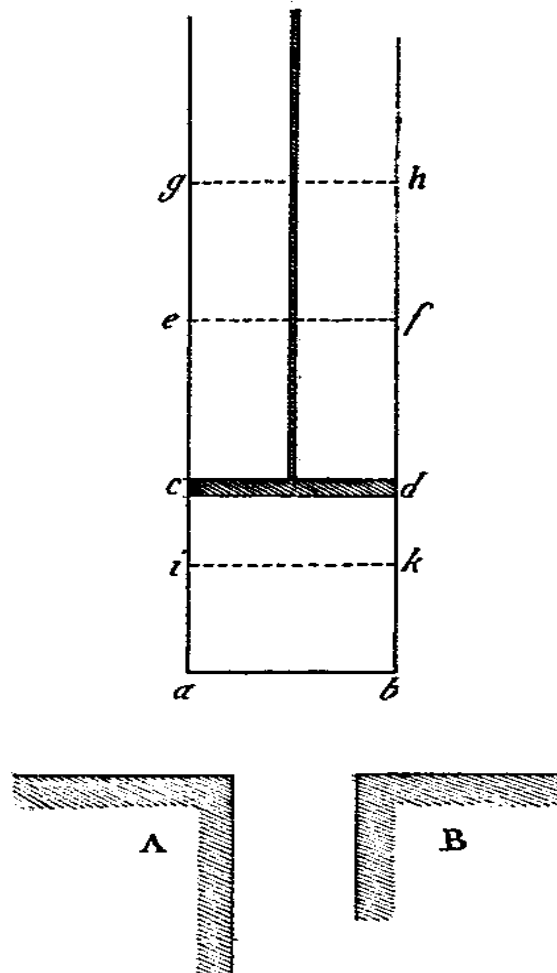
1. O gás está em contato e com a mesma temperatura de A, e é expandido até a posição ef de forma que sua temperatura é mantida constante.
2. O gás agora é isolado de A e expandido de ef para a posição gh onde sua temperatura é igual a de B.
3. O gás entra em contato com B e é comprimido de gh para cd com temperatura mantida constante.
4. O gás é finalmente isolado de B e comprimido de cd para ik , sendo sua temperatura final igual a de A.

³⁸ “Partout où il existe une différence de température, partout où il peut y avoir rétablissement d’équilibre du calorique, il peut y avoir aussi production de puissance motrice. La vapeur d’eau est un moyen de réaliser cette puissance, mais elle n’est pas le seul: tous les corps de la nature peuvent être employés à cet usage tous sont susceptibles de changemens de volume, de contractions et de dilatations successives par des alternatives de chaleur et de froid; tous sont capables de vaincre, dans leurs changemens de volume, certaines résistances et de développer ainsi la puissance motrice” (CARNOT, 1824, p. 12-13).

³⁹ “Cercle d’opérations” (CARNOT, 1824, p. 36)

Figura 1

Ciclo de operações proposto por Carnot



Fonte: Carnot, 1824, p. 119

Carnot afirma que “todas as operações acima descritas podem ser realizadas com sentido e ordem inversos” (CARNOT, 1824, p. 35)⁴⁰. Essa noção de *reversibilidade* introduzida por Carnot foi um conceito fundamental para a termodinâmica.⁴¹ Além disso, Carnot concluiu também que nenhuma máquina poderia produzir mais potência que a “máquina de Carnot”, pois se fosse possível teríamos o moto perpétuo, ou seja, uma máquina poderia produzir trabalho indefinidamente.

⁴⁰ “Toutes les operations ci-dessus décrites peuvent être exécutées dans un sens et dans un ordre inverses” (CARNOT, 1824, p. 35).

⁴¹ Vale lembrar que a noção introduzida por Carnot foi a de reversibilidade mecânica. O conceito de reversibilidade termodinâmica surgirá anos depois com os trabalhos de Clausius.

Com isso, ele chegou a um princípio geral, que pode ser aplicado não apenas à máquina a vapor, mas a toda máquina imaginável, com qualquer substância de trabalho e qualquer método de operação. Em suas palavras “a produção de potência motriz do calor é independente dos agentes empregados para realizá-la; sua quantidade é fixada unicamente pelas temperaturas dos corpos entre os quais é efetuada, finalmente, a transferência de calórico”⁴² (CARNOT, 1824, p. 68-69). Os resultados obtidos por Carnot e sua abordagem genérica configurava-se em um novo padrão de pensamento para a ciência daquele período.

⁴² “Nous avons fait voir que la quantité de puissance motrice développée par le transport du calorique d'un corps à un autre dépendait essentiellement des températures des deux corps” (CARNOT, 1824, p. 68-69).

CLAPEYRON: MATEMATIZANDO AS IDEIAS DE CARNOT

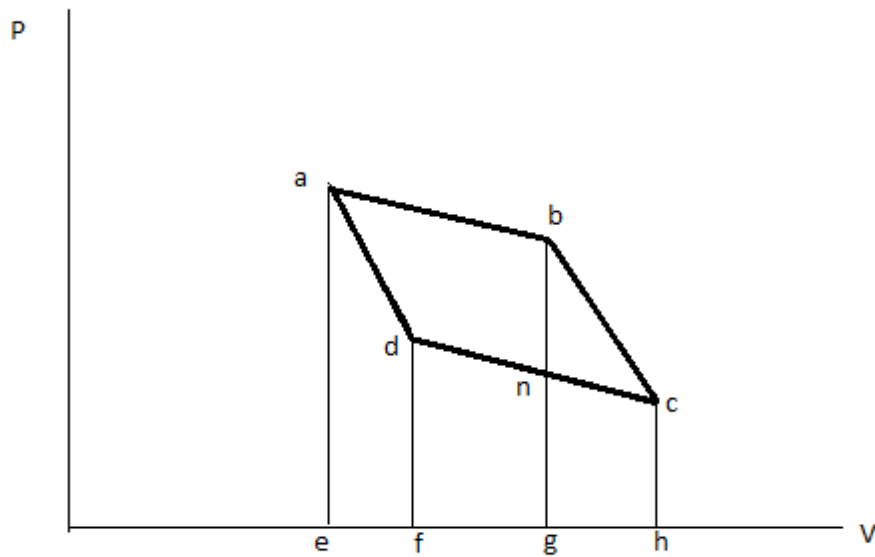
O trabalho que mais tarde viria ser o alicerce da nova ciência da termodinâmica ia sendo esquecido até ser redescoberto por Clapeyron em 1834. Caso isso não tivesse acontecido, a plena elucidação das relações entre o calor e o trabalho poderia ter de aguardar mais uns vinte anos (BERNAL, 1975 p. 600). Clapeyron publicou uma reformulação do *Refléxions* no seu artigo *Memoir on the Motive Power of Heat*, onde “transformou a análise verbal de Carnot no simbolismo do cálculo e representou o ciclo de Carnot graficamente por meio do diagrama indicador de Watt” (KERKER, 1991, p. 287). Com isso, conseguiu expressar o princípio geral de Carnot em apenas uma equação matemática que está relacionada com o rendimento no “ciclo de Carnot”. As passagens que levaram a esta equação (logo abaixo) estão desenvolvidas no Apêndice 1 deste capítulo.⁴³

$$\frac{Rdt}{v \frac{dQ}{dv} - p \frac{dQ}{dp}} = \frac{dt}{C} \quad (1)$$

Para entendermos melhor a lógica de Clapeyron, vejamos: inicialmente ele considerou um ciclo infinitesimal de Carnot de uma dada substância, por exemplo, de um gás, entre duas temperaturas, t e $t+dt$, que pode ser representado pelo paralelogramo $abcd$ no plano P - V indicado na figura 2, onde o eixo horizontal representa o volume, e o eixo vertical representa a pressão. As retas ab e cd são aproximações de isothermas, e bc e da de adiabáticas. O trabalho realizado pelo ciclo é $(dp)(dv)$ sendo $(dv)=ge=hf$; e dp corresponde à variação de pressão entre os pontos b e n ; dQ , a quantidade de calor absorvida pelo gás; e $C(t)$, a função por ele denominada “função de Carnot”, que se mantém constante para todas as substâncias, dependendo apenas da temperatura (KLEIN, 1974, p. 26).

⁴³ Estamos utilizando a notação original utilizada por Clapeyron.

Figura 2: Diagrama P x V proposto por Clapeyron



O trabalho de Clapeyron foi motivado pelo desejo de derivar uma expressão algébrica para o princípio apresentado por Carnot que Clapeyron denominou de “função de Carnot”. E de acordo com Challey (2007, p. 83), apesar de Clapeyron ter apresentado a formulação analítica do trabalho de Carnot em 1834, os escritos de Carnot não atraíram atenção até Holtzman, em 1845, e Thomson, em 1848, trabalharem alguns aspectos especiais do artigo de Clapeyron⁴⁴.

⁴⁴ “O estudo Carnot/Clapeyron levou a uma apreciação muito mais profunda das leis que regem o comportamento dos gases e vapores – necessárias para estabelecer as tabelas de pressão – e iria levar, na física, a uma nova concepção geral que equacionava teoricamente a força mecânica e o calor – como a máquina a vapor já o fazia na prática – num termo comum: *energia*” (BERNAL, 1975 p. 597).

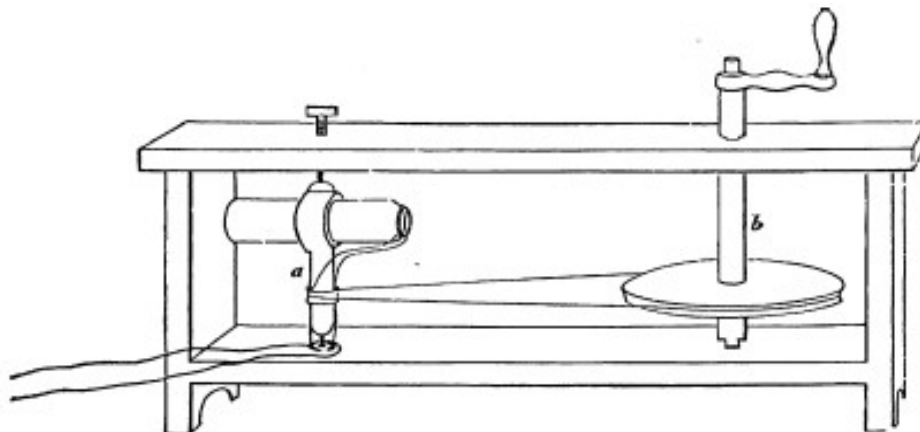
AS CONTRIBUIÇÕES DE JAMES JOULE

No artigo publicado em 1843 na *Philosophical Magazine* intitulado *On the Calorific Effects of Magneto-Electricity*⁴⁵, and on the *Mechanical Value of Heat*, Joule apresentou seus experimentos e usou pela primeira vez o termo “equivalente mecânico do calor”. Partindo de sua concepção que entende o “calor não como uma substância, mas como um estado de movimento” (JOULE, 1843, p. 123), o experimento por ele apresentado era uma máquina eletromagnética por meio da qual “Joule conclui que calor pode ser gerado ou destruído” (COELHO, 2007, p. 967).

Joule chegou a essa conclusão a partir de suas evidências experimentais. O experimento proposto por ele consistia em

...mover um pequeno eletro-ímã composto, imerso em um recipiente de vidro contendo água, entre os pólos de um poderoso ímã, para medir a eletricidade daí decorrente por um rigoroso galvanômetro, e verificar o efeito calorífico da bobina do eletroímã pela mudança de temperatura da água em torno do mesmo (JOULE, 1843, p. 124)⁴⁶.

Figura 3: Arranjo do experimento de Joule

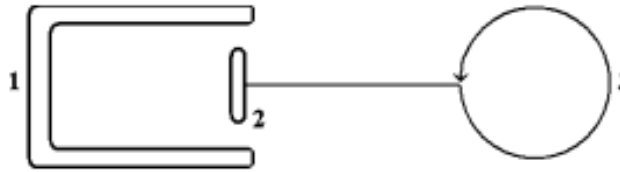


Fonte: Joule, 1844, p. 125.

⁴⁵ “Magneto-electricity” foi o nome dado para a corrente elétrica induzida, descoberta por Faraday em 1831 (COELHO, 2007, p.966).

⁴⁶ “To revolve a small compound electro-magnet, immersed in a glass vessel containing water, between the poles of a powerful magnet, to measure the electricity thence arising by an accurate galvanometer, and to ascertain the calorific effect of the coil of the electromagnet by the change of temperature in the water surrounding it” (JOULE, 1843, p. 124).

Figura 4



Fonte: COELHO, 2007, p. 967

A partir da figura 3 Joule explicou como funciona a configuração deste experimento. Se o eixo *b*, ilustrado na figura 3, é girado, ele induz a rotação de *a*. Perpendicular a este eixo existe uma caixa vazia, em que o elemento 2, ilustrado na figura 4, é introduzido. Este elemento é imerso em um tubo com água e isolado termicamente. A temperatura da água é medida antes e depois da rotação e o calor envolvido é determinado. De acordo com Coelho (2007, p. 967), a partir dos vários experimentos construídos com este arranjo experimental, Joule concluiu que movimento cria calor. Outra configuração experimental fornece a ele a outra parte de sua tese: a destruição de calor através da máquina eletromagnética. A segunda configuração é distinta da primeira, principalmente pela conexão do elemento 2 com uma bateria. Assim, Joule mediu o calor envolvido neste elemento quando não está girando e quando está. Como no primeiro caso, existiu menos calor do que quando o elemento não se movia. Joule então concluiu que calor era destruído pelo movimento da máquina (COELHO, 2007, p. 967).

A questão levantada por Joule sobre se o calor é gerado ou transferido na máquina eletromagnética estava conectada com outra que diz respeito à natureza do calor: se calor é uma substância ou um estado de vibração. “Se o calor determinado pelo elemento 2 é transferido para outra parte do circuito, o calor pode ser uma substância, se calor não é transferido, então não pode ser uma substância, mas deve ser uma espécie de movimento” (COELHO, 2007, p. 970)⁴⁷. Como vimos no capítulo 1, com seus experimentos Joule estava cada vez mais convicto de que o calor não poderia ser visto como uma substância. Entretanto, Thomson apresentava uma concepção que se encontrava entre a concepção de Joule e a de Carnot sobre a natureza do calor.

⁴⁷ “If the heat determined in element 2 is transferred from another part of the circuit, heat can be a substance; if it is not transferred, then it cannot be a substance but it must be a kind of motion” (COELHO, 2007, p. 970).

O PROCESSO DE CO-CRIAÇÃO DA SEGUNDA LEI

A construção da segunda lei da termodinâmica se deu através de um processo que envolveu tanto Thomson quanto Clausius. Foram quatro os artigos centrais na elaboração da segunda lei. Inicialmente, Thomson (1848), utilizou as ideias de Carnot para a construção de uma escala termométrica absoluta, onde sinalizou discordar de Joule em alguns aspectos de seu trabalho. Um ano depois Thomson (1849) publicou um trabalho em que esclarece suas dúvidas em relação às ideias de Joule, e afirma que estas são contraditórias com o trabalho de Carnot. Este trabalho abriu caminhos para que Clausius (1850) estudasse este problema e apresentasse uma solução para a questão apresentada por Thomson e, portanto, à formulação do que hoje é conhecido como seu enunciado da segunda lei. Uma vez conhecida tal solução, Thomson (1851) publica seu enunciado da segunda lei. A esta interação entre Thomson e Clausius na elaboração da segunda lei denominamos *co-criação*. Vejamos como se deu tal interação.

Thomson 1848

Em 1848, Thomson usou pela primeira vez a teoria de Carnot numa tentativa de estabelecer uma escala termométrica absoluta, a partir das informações contidas no trabalho de Clapeyron. Essa investigação resultou no artigo *On an Absolute Thermometric Scale*, publicado naquele mesmo ano. Thomson acreditava que uma escala absoluta⁴⁸ deveria ser baseada em alguma lei natural totalmente geral. E essa lei foi encontrada na obra de Carnot: uma quantidade de calor passando entre duas fontes a temperaturas diferentes pode produzir, no máximo, determinada quantidade de trabalho⁴⁹.

⁴⁸ Vale salientar que naquele momento a escala proposta por Thomson ainda não constituía a moderna escala Kelvin, que só foi definida mais tarde com a elucidação do conceito de conservação de energia (BUCHWALD, 2007, p. 1300).

⁴⁹ Na escala que se baseava no termômetro de ar a volume constante, a quantidade de trabalho realizado por uma quantidade padrão de calor, ao cair em um grau, variava em pontos diferentes da escala, como Clapeyron havia demonstrado. A escala absoluta seria uma escala em que o valor de “um grau” seria independente da temperatura (BUCHWALD, 2007, p. 1300). Utilizamos a análise desse reconhecido historiador da física como literatura secundária no lugar da análise do texto original porque esse texto específico de Thomson não era o foco da nossa dissertação.

Neste artigo ele apresentou a escala termométrica absoluta e posteriormente fez uma breve explanação da teoria de Carnot, onde já podemos encontrar sua eventual discordância com as ideias propostas por Joule, quando ele afirma que (THOMSON, 1848, p. 488)⁵⁰:

No estado atual da ciência, nenhuma operação é conhecida pela qual calor possa ser absorvido sem elevar a temperatura da matéria ou sem se tornar latente, produzindo alguma alteração na condição física do corpo, no qual ele é absorvido; e a conversão de calor (ou *calórico*) em efeito mecânico é provavelmente impossível, certamente ainda não descoberta.

De acordo com Thomson, a ideia da impossibilidade da conversão de calor em efeito mecânico era quase universalmente aceita, com exceção de Joule que apresentava uma opinião contrária⁵¹. Joule acreditava na possibilidade de geração de calor por meio da fricção de fluidos em movimentos e também na conversão de efeito mecânico em calor. Mas Thomson, apesar de considerar notória essa descoberta de Joule, argumentou que suas evidências experimentais não eram suficientes para que as mesmas fossem aceitas. Em uma nota de rodapé, que veremos a seguir, ele deixou claro sua inquietação, afirmando que havia muito mistério envolvido naquela questão. Para Thomson fazia mais sentido confiar na teoria de Carnot, uma vez que ele demonstrou que o efeito mecânico pode ser obtido pela *transferência* do calor, de um corpo quente para um corpo frio, através de uma máquina (uma máquina a vapor ou uma máquina a ar, por exemplo), e provou que a mesma quantidade de calor pode ser *elevada* do corpo frio para o quente (a máquina estando, neste caso, *trabalhando ao contrário*), desde que haja um consumo de uma quantidade igual a da força do trabalho (THOMSON, 1848, p. 488).

Thomson 1849

Logo após esta investigação sobre a escala absoluta, Thomson publicou *An Account of Carnot's Theory*, onde anunciou suas dúvidas em relação ao trabalho de Joule. Thomson apresentou este artigo a Royal Society of Edinburgh, em 1849, após adquirir uma cópia do

⁵⁰ Estamos utilizando a versão traduzida para o português por Wilma Machado Soares Santos e Penha Maria Cardoso Dias, publicada na RBEF.

⁵¹ Como vimos no capítulo 1, Thomson havia assistido à palestra no ano anterior em que Joule havia exposto estas idéias.

raríssimo tratado de Carnot. Neste artigo, ele se propôs a investigar o “trabalho” ou “efeito mecânico” realizado para vencer as resistências geradas pela força motriz do calor, e levantou duas questões as quais seriam resolvidas por uma teoria completa sobre o assunto (THOMSON, 1849, p. 60)⁵²:

1. Qual a natureza precisa da ação térmica por meio da qual *efeito mecânico* é produzido, sem efeitos de nenhum outro corpo?
2. Como pode ser estimada a quantidade desta ação térmica necessária para fornecer uma dada quantidade de trabalho?

Thomson acreditava que a resposta à primeira questão fora dada por Carnot, uma vez que este chegou ao princípio que dizia que a produção de potência motriz independia do agente térmico. Esclareceu que existiam dois meios pelos quais se poderia obter efeito mecânico através de calor, a saber: por meio da alteração de volume experimentada pelo corpo sob ação do calor, e por meio dos agentes elétricos. Contudo, Carnot limitou-se a descrever o método de produção de efeito mecânico através do calor por meio da contração e expansão dos corpos, e concluiu que ao final de um ciclo de operações, em uma máquina térmica, por exemplo, ocorre a liberação exatamente da mesma quantidade de calor que foi recebida no início do processo. Em outras palavras, a quantidade total de calor em um processo cíclico é conservada. E Carnot havia considerado o axioma de que *o calor era conservado* como sendo a base de sua teoria (THOMSON, 1849, p. 61).

Thomson acreditava que “a necessidade de uma análise mais cuidadosa de toda a base experimental da teoria do calor, tornava-se mais e mais urgente. Especialmente porque todos os pressupostos dependiam da ideia de que calor é uma *substância*, invariável em quantidade, não conversível em qualquer outro elemento, e incapaz de ser *gerado* por algum agente físico”⁵³ (THOMSON, 1849, p. 62). Thomson chamou a atenção para a descoberta feita por Joule de que calor não era uma substância como Carnot acreditava. Em suas palavras: “[a ideia] que calor é *gerado* pela fricção dos fluidos em movimento, parecia derrubar o parecer comumente aceito que calor não pode ser *gerado*”⁵⁴ (THOMSON, 1849, p. 62).

⁵² Estamos utilizando a paginação apresentada no livro *The Second Law*, editado por Joseph Kestin.

⁵³ Grifos do autor.

⁵⁴ Grifos do autor.

Naquela época, Thomson apresentava certa ambiguidade na sua concepção de calor. Por um lado, tinha que aceitar a concepção de calor como substância para empregar a teoria de Carnot. De outro lado, havia o ceticismo sobre a conveniência de se empregar entidades imponderáveis, que não se adequava à sua visão mecanicista de mundo. E, como era bastante inspirado na teoria de Fourier sobre a transferência de calor, Thomson aceitou a teoria do calor como substância com desconfiança. O conhecimento do trabalho de Joule motivou ainda mais suas dúvidas em relação à natureza do calor (BUCHWALD, 2007, p. 1301). Esta questão acentuava a necessidade de Thomson em optar por uma das teorias, ou Joule, ou Carnot, uma vez que a forma como estes cientistas apresentavam o calor era distinta uma da outra. Este foi o problema-chave do trabalho de 1849, visto que Thomson só continuaria suas investigações quando esse conflito fosse resolvido. E podemos adiantar que os enunciados da segunda lei aparecem com a resolução deste problema.

Thomson estava mais inclinado em aceitar a teoria de Carnot, pois para ele o trabalho era produzido pela “queda” de calor de uma temperatura de um nível mais alto para outro mais baixo e nenhum calor era perdido durante o processo. Joule, por outro lado, argumentava que calor era literalmente perdido no processo de produção de trabalho – ou melhor, era convertido em trabalho mecânico. A contradição existente entre Carnot e Joule foi evidenciada. E era difícil visualizar como essas duas proposições contraditórias poderiam ser reconciliadas.

De acordo com Morus (2008, p. 134), apesar da sua convicção na veracidade da teoria de Carnot, Thomson estava igualmente convencido que o trabalho de Joule merecia atenção, pois sua evidência experimental parecia ser sólida e confiável. Dividido entre os argumentos de Joule e Carnot, Thomson “encontrou-se na posição de ter de encontrar uma maneira de conciliar o aparentemente inconciliável se quisesse alcançar qualquer progresso na busca por uma teoria útil e abrangente da relação entre calor e trabalho” (MORUS, 2008, p. 134). Entretanto, naquele momento Thomson não estava apto a resolver esta questão. Então admitiu a posição assumida por Carnot como sendo a mais provável explicação para a força de movimento do calor. O problema de Thomson foi a sua própria imposição de uma escolha entre as duas teorias, ele não chegou a pensar numa forma de conciliar as duas, por isso optou por seguir Carnot. Thomson deixou a questão em aberto, evidenciando tal contradição, fato que abriu caminhos para que Clausius viesse a esclarecê-la. Posteriormente, iremos mostrar como Clausius resolveu esse problema, e como Thomson partindo da solução por ele apresentada conseguiu chegar ao seu enunciado da segunda lei.

Então, voltando à análise da primeira questão por ele proposta, e tomando o princípio de Carnot como verdade, Thomson investigou o caso em que efeito mecânico é obtido com origem térmica, por meio de expansões e contrações alternadas de uma substância qualquer ao invés da água da máquina a vapor, e mesmo assim ocorre uma transferência de calor, com isso ele respondeu à primeira questão proposta - Qual a natureza precisa da ação térmica por meio da qual *efeito mecânico* é produzido, sem efeitos de nenhum outro corpo? - da seguinte maneira: “A ação térmica pela qual o efeito mecânico pode ser obtido é a transferência de calor de um corpo para outro com temperatura mais baixa.” (THOMSON, 1849, p. 64)⁵⁵.

Em relação à segunda questão proposta que diz respeito à possibilidade de medição da ação térmica, Thomson argumentou que uma vez respondida esta questão a teoria da potência motriz do calor se tornaria completa⁵⁶. Mas isso só seria possível se fosse construída uma máquina termodinâmica perfeita. E o que seria essa máquina? Seria a máquina por meio da qual se pudesse obter a maior quantidade de efeito mecânico possível de uma dada ação térmica, através da transferência de uma dada quantidade de calor de um corpo com uma determinada temperatura para outro com temperatura mais baixa. E Thomson atentou para o fato de que não seria apenas devido à transferência de calor, exemplificando que na transferência de calor realizada pela condução através de um sólido, não há desenvolvimento de efeito mecânico, e levantou a seguinte questão, que se encontra em uma nota de rodapé:

Quando a ‘ação térmica’ é então gasta na condução de calor por meio de um sólido, o que acontece com o efeito mecânico que deveria ser produzido? Nada pode ser perdido nas operações da natureza – nenhuma energia pode ser destruída. Que efeito então é produzido no lugar do efeito mecânico que é perdido? Uma perfeita teoria do calor imperativamente demanda uma resposta a esta questão (THOMSON, 1849, p. 64-65).⁵⁷

⁵⁵ “The thermal agency by which mechanical effect may be obtained, is the transference of heat from one body to another at a lower temperature” (THOMSON, 1849, p. 64).

⁵⁶ Em vários pontos de seu trabalho, Thomson menciona a possibilidade de uma teoria completa sobre o calor, isto me fez lembrar sua famosa frase na palestra para a BAAS em 1900: "Agora, não há mais nada novo para ser descoberto pela Física. Tudo o que nos resta são medições cada vez mais precisas.". Conforme Hobsbawm (2007, p. 349), “William Thomson pensava que todos os problemas básicos da física haviam sido resolvidos, e só alguns menores ainda precisavam ser solucionados”. Como sabemos, ele estava redondamente enganado.

⁵⁷ “When ‘thermal agency’ is thus spent in conducting heat through a solid, what becomes of the mechanical effect which it might produce? Nothing can be lost in the equations of nature – no energy can be destroyed. What effect then is produced in place of the mechanical effect which is lost? A perfect theory of heat imperatively demands an answer to this question” (THOMSON, 1849, p. 64-65).

De acordo com Dias (1996, p. 514), esta citação é o cerne da crítica de Thomson ao princípio de Joule. Inicialmente, se calor é convertido em trabalho (como demanda Joule), então condução de calor não acompanhada pela produção de trabalho parece significar que calor é “aniquilado”. E ainda, se calor é convertido em trabalho (como demanda Joule), então calor não pode ser inteiramente transferido para o reservatório mais frio (como demanda Carnot), é onde se encontra a contradição entre os dois princípios. Naquele momento, Thomson não estava apto a resolver esta contradição, o que abriu caminhos para que Clausius o fizesse.

Clausius 1850

Em seu artigo, *On the moving force of heat*, de 1850, Clausius apresenta sua preocupação em estabelecer uma relação entre a quantidade de calor e a quantidade de trabalho que pode ser produzida por uma máquina a vapor. Ele menciona que uma conclusão acerca deste assunto poderia levar ao estabelecimento da teoria do calor; e aponta para o trabalho de Carnot como sendo a mais importante contribuição dada neste sentido.

Carnot demonstra que, sempre que trabalho é produzido pelo calor, certa quantidade de calor passa de um corpo quente para um frio. Esta transmissão de acordo com Carnot considera a variação de calor correspondente ao trabalho produzido. E segundo Clausius, Carnot diz expressamente, que nenhum calor é perdido neste processo de transmissão, e que a quantidade permanece inalterada, e ainda acrescenta: “Este é um fato que nunca foi contestado, é assumido sem investigações, e depois confirmado por diversos experimentos calorimétricos. Negá-lo, seria rejeitar toda a teoria do calor, de que constitui a base principal”⁵⁸ (CARNOT *apud* CLAUSIUS, 1850, p. 2).

Entretanto, Clausius não concorda com essa postura de Carnot e diz não estar certo de que nunca ocorre perda de calor na produção de um trabalho e que isso esteja suficientemente demonstrado pela experiência. De acordo com Clausius (1850, p.2), partindo do princípio de que o calor, assim como a matéria, não pode ter sua quantidade alterada, é quase impossível

⁵⁸ “This is a fact which has never been disputed; it is first assumed without investigation, and then confirmed by various calorimetric experiments. To deny it, would be to reject the entire theory of heat, of which it forms the principal foundation” (CARNOT *apud* CLAUSIUS, 1850, p. 2).

explicar o aumento de temperatura provocado pelo atrito. E foram “os cuidadosos experimentos de Joule, que mediu calor de várias formas pela aplicação de força mecânica, que estabeleceram quase uma certeza, não apenas a possibilidade de aumentar a quantidade de calor, mas também o fato de que o calor recém-produzido é proporcional ao trabalho gasto em sua produção”⁵⁹ (CLAUSIUS, 1850, p. 2). Com essa certeza experimental estabelecida, Clausius afirma que os fatos tendem a derrubar a hipótese de que o calor está no próprio corpo, e provar que o calor consiste em um movimento das partículas dos corpos. Desta forma, os princípios gerais da mecânica podem ser aplicados ao calor, este movimento pode ser transformado em trabalho, e a perda da *vis viva* em cada caso particular é proporcional à quantidade de trabalho produzido (CLAUSIUS, 1850, p. 2).

Clausius nos lembra que além de Joule, Holtzmann⁶⁰ também investigou a relação entre calor e trabalho, e mesmo de uma maneira completamente diferente, chegou ao mesmo valor de Joule para o equivalente mecânico do calor. Segundo Clausius (1850, p.3), a diferença entre as formas de relacionar calor e trabalho tem sido explorada com maior clareza por Thomson, que tenta completar as ideias de Carnot. Thomson menciona a teoria de Carnot, bem como as comprovações experimentais de Joule e se questiona sobre qual das teorias é passível, ou seja, ele se põe numa posição de escolher entre uma das duas teorias, ou Carnot, ou Joule. Clausius destaca que, para Thomson, é inconcebível afirmar que possa haver produção de trabalho, quando o corpo permanece no mesmo estado, após a produção, acompanhada por uma transmissão de calor de um corpo quente para um frio. Para Thomson, se a transmissão de calor que acontece é de fato “equivalente ao trabalho realizado, uma perda absoluta de força mecânica deve tomar lugar na natureza, o que é dificilmente concebível”⁶¹ (CLAUSIUS, 1850, p. 3). Diante deste argumento, Thomson chega a conclusão de que o princípio assumido por Carnot é o mais provável fundamento para uma investigação sobre a força motriz do calor. Em suas palavras, parafraseadas por Clausius, ele diz “se abandonarmos este princípio [de Carnot], encontramos imediatamente outras dificuldades inumeráveis, que, sem novas investigações experimentais, e uma construção inteiramente

⁵⁹ “The careful experiments of Joule, who developed heat in various ways by the application of mechanical force, establish almost to a certainty, not only the possibility of increasing the quantity of heat, but also the fact that the newly-produced heat is proportional to the work expended in its production” (CLAUSIUS, 1850, p. 2)

⁶⁰ HOLTZMANN, C. Von. Ueber die Wärme and Elasticität der Gase und Dämpfe. Manheim, 1845. Taylor's Scientific Memoirs, Part XIV, p. 189.

⁶¹ “[...] equivalent of the work performed, an absolute loss of mechanical force must take place in nature, which is hardly conceivable” (CLAUSIUS, 1850, p.3).

nova da teoria do calor, serão totalmente insuperáveis” (THOMSON apud CLAUSIUS, 1850, p.3).

Clausius discorda da visão de Thomson em aceitar apenas a teoria de Carnot, e diz que devemos olhar firmemente para esta teoria que chama calor de movimento⁶². Em suas palavras:

[...] não imagino que as dificuldades sejam tão grandes quanto Thomson as considera ser; pois embora seja necessária certa alteração em nossa forma de abordar o assunto, ainda acredito que isto não está contradito pelos *fatos provados*⁶³. Nem sequer é necessário descartar a teoria de Carnot; uma coisa difícil de ser resolvida na medida em que a experiência até certo ponto tem mostrado uma surpreendente coincidência com ela. Em uma visão mais próxima do caso, encontramos que a nova teoria é oposta, não ao real princípio fundamental de Carnot, mas à adição de que “nenhum calor é perdido”; pois é bem possível que na produção de trabalho ambos os caminhos possam ocorrer ao mesmo tempo; certa porção de calor pode ser consumida e outra porção transmitida de um corpo quente para um frio; e ambas as partes podem estar em uma relação definida com a quantidade de trabalho produzida. Isto se tornará mais claro à medida que avançamos, e será mostrado aliás, que as inferências a serem extraídas é que ambas as suposições podem não só coexistir, mas que se reforçam reciprocamente (CLAUSIUS, 1850, p.4)⁶⁴.

Clausius apresentou uma correção ao princípio de Carnot de forma que o concilia com o princípio de Joule. Em sua correção, ele assumiu a necessidade de existir um transporte de calor da fonte quente para a fonte fria, de forma que parte do calor cedido pela fonte quente é convertida em trabalho, e o restante é transferido para a fonte fria. Ele entendeu o princípio de Carnot como uma lei que estabelece a conservação do conteúdo de calor da fonte quente, revertendo a máquina térmica, possibilitando a devolução de uma quantidade de calor para a

⁶² Clausius refere-se à teoria proposta por Joule.

⁶³ Grifos do autor.

⁶⁴ “I do not imagine that the difficulties are so great as Thomson considers them to be; for although certain alteration in our way of regarding the subject is necessary, still I find that this is in no case contradicted by *proved facts*. It is not even requisite to cast the theory of Carnot overboard; a thing difficult to be resolved upon, inasmuch as experience to a certain extent has shown a surprising coincidence therewith. On a nearer view of the case, we find that the new theory is opposed, not to the real fundamental principle of Carnot, but to the addition 'no heat is lost'; for it is quite possible that in the production of work both may take place at the same time; a certain portion of heat may be consumed, and a further portion transmitted from a warm body to a cold one; and both portions may stand in a certain definite relation to the quantity of work produced. This will be made plainer as we proceed; and it will be moreover shown, that the inferences to be drawn from both assumptions may not only exist together, but that they mutually support each other” (CLAUSIUS, 1850, p. 4).

fonte quente (DIAS, 2007, p. 494). Com o princípio de Carnot reformulado, Clausius mostrou que *duas* leis foram necessárias para a teoria do calor, e que o princípio de Carnot não foi incompatível com a primeira destas leis⁶⁵, a equivalência de calor e trabalho. E uma nova base foi fundada para a teoria dinâmica do calor: a segunda lei da termodinâmica desenvolvida por Clausius, que expressou a tendência universal do calor “equalizar diferentes temperaturas e desta forma passar de corpos quentes para frios” (KLEIN, 1974, p. 28).

Thomson 1851

Após conhecer a solução apresentada por Clausius, Thomson publicou *On the dynamical theory of heat*. Nesse artigo, ele resumiu a teoria do calor, acatando o trabalho de Joule e as modificações propostas por Clausius, e enunciou a segunda lei de um modo que, segundo ele, já havia sido formulada antes do artigo de Clausius (DIAS, 2007, p. 495). Antes da publicação, ele apresentou o artigo a Joule que o incentivou a publicá-lo o mais rápido possível.

Inicialmente, Thomson apresentou sua discordância da teoria do calórico. Baseado no experimento de Humphry Davy (1778-1829)⁶⁶, ele admitiu que o calor consiste em um movimento excitado das partículas dos corpos. Também fez referência às descobertas de Mayer e Joule, que confirmaram as visões de Davy. No trabalho publicado em maio de 1842, *Bemerkungen über die Kräfte der unbelebten Natur*, Mayer havia apresentado algumas visões sobre a conversibilidade mútua entre calor e efeito mecânico. E em setembro de 1843, Joule publicou *On the Calorific Effects of Magneto-Electricity and the Mechanical Value of Heat*, onde expressou as conseqüências relacionadas à mútua conversibilidade de calor e efeito mecânico de forma bastante clara. Para Joule, essa mútua conversibilidade segue do fato que o calor não é uma substância, mas um estado de movimento. Ele verificou experimentalmente que “quando o calor é gerado da ação puramente mecânica, e nenhum outro efeito é

⁶⁵ A escolha de Joule por “equivalente mecânico do calor” foi significativa. “Se o significado de valor for entendido não simplesmente como numérico, mas também no sentido econômico, então é fácil ver que as investigações de Joule foram sendo moldadas por contínua pesquisa para as causas de falhas em suas máquinas eletromagnéticas para igualar a economia das máquinas de calor. Então, sua preocupação primária não foi com a conversão do trabalho em calor, mas com a maximização da conversão de calor de combustível em trabalho útil em várias partes da máquina”. Somente em retrospecto Joule pode ser considerado o “descobridor” da conservação da energia e o “pioneiro” da ciência da energia (SMITH, 2003, p. 294).

⁶⁶ O experimento de Davy consiste na fusão de dois pedaços de gelo por meio do atrito entre ambos.

produzido, por meio da fricção de fluidos ou pela excitação da corrente galvânica eletromagnética, a mesma quantidade é gerada pela mesma quantidade de calor gasta” (THOMSON, 1851, p. 175).

Thomson reconheceu a importância das contribuições para a teoria dinâmica do calor que foram dadas por Clausius, que chegou às mesmas conclusões de Carnot sobre a potência motriz do calor, mas fundamentou-se em um axioma contrário ao axioma fundamental de Carnot (THOMSON, 1851, p. 176). Para Carnot, a produção de potência motriz na máquina a vapor era devida ao transporte de calor *de um corpo quente a um corpo frio* e, no decorrer deste processo, o calor não era perdido. Enquanto Clausius acreditava que “em todos os casos onde o trabalho é produzido por calor, uma quantidade de calor proporcional ao trabalho realizado é consumido; e inversamente, pelo consumo de uma quantidade de trabalho, alguma quantidade de calor pode ser produzida” (CLAUSIUS, 1850, p. 4).

Conhecendo este axioma proposto por Clausius, Thomson apresenta três objetivos para serem investigados no artigo de 1851, a saber: mostrar que as modificações das conclusões de Carnot deveriam ser adotadas ao se trabalhar com hipóteses contrárias às suas hipóteses fundamentais; mostrar que uma teoria completa sobre a potência motriz do calor seria obtida ao relacionar o equivalente mecânico de Joule com os resultados numéricos deduzidos das observações de Regnault sobre o vapor; e por último, ressaltar algumas relações estabelecidas de modo análogo ao de Carnot, mas fundamentadas em parte do princípio contrário ao da teoria dinâmica (THOMSON, 1851, p. 176-177).

Thomson afirmou que o efeito mecânico produzido em algum processo não poderia ser considerado como derivado de uma fonte puramente térmica, exceto se estiver sob as mesmas circunstâncias, física e mecânica, ao longo de todo o processo, ou seja, se o referido processo fosse um ciclo completo (THOMSON, 1851, p. 177). Ele considerou a fonte de calor como um corpo quente a temperatura constante colocado em contato com alguma parte da máquina, e para manter a temperatura, é colocado em contato um corpo frio, também a temperatura constante, chamado refrigerador (THOMSON, 1851, p. 178). Para Thomson, toda a teoria da potência motriz do calor estava fundamentada em duas proposições:

PROPOSIÇÃO I (Joule):

Quando quantidades iguais de efeito mecânico são produzidas mediante tudo o que for puramente da fonte térmica, ou perdidas puramente no efeito

térmico, quantidades iguais de calor são desperdiçadas ou geradas (THOMSON, 1851, p. 178).⁶⁷

PROPOSIÇÃO II (Carnot e Clausius):

Se uma máquina for tal que, quando trabalhada no sentido inverso, os agentes físicos e mecânicos em toda parte de seus movimentos são todos revertidos, produz tanto efeito mecânico quanto pode ser produzido por alguma máquina termodinâmica, com as mesmas temperaturas da fonte e do refrigerador, de uma dada quantidade de calor (THOMSON, 1851, p. 178).⁶⁸

A demonstração da proposição II está fundamentada no seguinte axioma: “É impossível, por meio de um agente material inanimado, derivar efeito mecânico por alguma parte de matéria resfriando-a abaixo da temperatura do mais frio dos objetos adjacentes” (THOMSON, 1851, p. 179)⁶⁹. Mas, de acordo com Thomson, Clausius teria demonstrado a mesma proposição baseado em um axioma diferente: “É impossível para uma máquina que age sozinha, sem ajuda de algum agente externo, transportar calor de um corpo para outro com uma temperatura maior” (THOMSON, 1851, p. 181)⁷⁰. Esses são os enunciados da segunda lei da termodinâmica nas versões de Thomson e Clausius, respectivamente. Thomson afirma ainda que cada um destes axiomas é consequência do outro.

A aplicação destas duas proposições para todo método possível de produzir efeito mecânico pelo agente térmico sugere uma completa teoria da potência motriz do calor (THOMSON, 1851, p. 181). A aplicação da primeira proposição é o princípio de Joule, e a segunda foi apresentada por Clausius, onde foi mostrada simplesmente a investigação de Carnot, modificada, da relação entre o efeito mecânico produzido e as circunstâncias térmicas

⁶⁷ “PROP. I (Joule) – When equal quantities of mechanical effect are produced by any means whatever from purely thermal sources, or lost in purely thermal effect, equal quantities of heat are put out of existence or are generated” (THOMSON, 1851, p. 178).

⁶⁸ “PROP. II (Carnot and Clausius) – If an engine be such that, when it is worked backwards, the physical and mechanical agencies in every part of its motions are all reversed, it produces as much mechanical effect as can be produced by any thermodynamic engine, with the same temperatures of source and refrigerator, from a given quantity of heat” (THOMSON, 1851, p. 178).

⁶⁹ “It is impossible, by means of inanimate material agency, to derive mechanical effect from any portion of matter by cooling it below the temperature of the coldest of the surrounding objects” (THOMSON, 1851, p. 179).

⁷⁰ “It is impossible for a self-acting machine, unaided by any external agency, to convey heat from any body to another at a higher temperature” (THOMSON, 1851, p. 181).

as quais ele origina, para o caso de uma máquina expansiva trabalhando com uma série de temperaturas infinitamente pequenas (THOMSON, 1851, p. 185).

Para Thomson, a aplicação da primeira proposição deve ser apenas uma modificação da expressão analítica do axioma de Carnot com relação à estabilidade do calor. O trabalho produzido por uma massa, inicialmente ocupando um volume v , sob pressão uniforme p em todas as direções e com temperatura t , após expandir dv e sofrer um aumento de temperatura dt , é dado por:

$$pdv \quad (2)$$

Sendo

$$Mdv + Ndt, \quad (3)$$

a quantidade de calor adicionada para que haja o aumento de temperatura dt durante a expansão.

Se J é o equivalente mecânico de uma unidade de calor, temos que o equivalente mecânico de (2) é dado por:

$$J(Mdv + Ndt). \quad (4)$$

Logo, a medida mecânica do efeito externo total produzido nestas circunstâncias será dada por (2)-(4):

$$(p - JM)dv - JNdt. \quad (5)$$

Após uma expansão finita acompanhada por uma mudança contínua de temperatura, o efeito externo total será, conseqüentemente:

$$\int [(p - JM)dv - JNdt], \quad (6)$$

onde supomos t variando com v .

Se o volume e a temperatura média depois de algum tempo permanecem constantes, o efeito externo total, de acordo com a Proposição I, deve ser igual a zero, então

$(p - JM) dv - JN dt$ deve ser a diferencial de uma função de duas variáveis independentes, logo, devemos ter:

$$\frac{\partial(p - JM)}{\partial t} = \frac{\partial(-JN)}{\partial v}. \quad (7)$$

Para chegar a esta equação, usamos a noção de derivada parcial, entretanto, no seu artigo original Thomson não utiliza esta notação. Como sabemos que:

$$dU = \frac{\partial U}{\partial t} dt + \frac{\partial U}{\partial v} dv$$

E, por outro lado:

$$dU = dW - dQ,$$

$$dU = (p - JM) dv - JN dt.$$

Comparando estas duas equações, temos:

$$\frac{\partial U}{\partial v} = p - JM \quad \text{e} \quad \frac{\partial U}{\partial t} = -JN.$$

Portanto:

$$\frac{\partial}{\partial t} \left[\frac{\partial U}{\partial v} \right] = \frac{\partial}{\partial t} [p - JM]$$

$$\frac{\partial}{\partial v} \left[\frac{\partial U}{\partial t} \right] = \frac{\partial}{\partial v} [-JN]$$

Assumindo que estas equações são iguais, temos a equação (7), que é a expressão analítica que satisfaz a condição de que os valores, inicial e final, de v e t sejam os mesmos. Como J é uma constante absoluta, temos:

$$\frac{\partial p}{\partial t} - J \frac{\partial M}{\partial t} = -J \frac{\partial N}{\partial v} \Rightarrow \frac{\partial p}{\partial t} = J \left(\frac{\partial M}{\partial t} - \frac{\partial N}{\partial v} \right) \quad (8)$$

A inclusão do parâmetro J no equivalente mecânico do calor expressa a aplicação da primeira proposição fundamental (THOMSON, 1851, p. 187).

Para demonstrar matematicamente a segunda proposição fundamental de Carnot, com a modificação proposta por Clausius, Thomson obtém que sua aplicação é completamente expressa pela equação:

$$\frac{\partial p}{\partial t} = \mu M \quad (9)$$

onde μ é a chamada “função de Carnot”, denominada por Clapeyron, uma quantidade que tem um valor absoluto, o mesmo para todas as substâncias a uma dada temperatura, mas que pode variar com a temperatura de modo que pode ser determinado experimentalmente (THOMSON, 1851, p. 187).

Vejam as passagens que levam a esta equação : sendo $\frac{\partial p}{\partial t} \tau dv$ o trabalho total dado no ciclo completo, e Mdv a quantidade de calor absorvida na primeira operação (quando a temperatura é constante), temos a razão entre essas grandezas:

$$\frac{\frac{\partial p}{\partial t} \tau dv}{Mdv} = \frac{\frac{\partial p}{\partial t} \tau}{M} \quad (10)$$

deve ser a mesma para todas as substâncias, com os mesmos valores de t e τ ; assumindo τ como um fator, chegamos à expressão (9), onde μ depende somente de t . Desta forma, conclui-se que a segunda proposição foi provada (THOMSON, 1851, p. 188).

Se substituirmos (8) em (9), obtemos a fórmula mais conveniente e importante para Thomson, que só acrescentou esta equação numa nota de novembro de 1881 (KESTIN, 1976, p. 120).

$$\frac{J \left(\frac{\partial M}{\partial t} - \frac{\partial N}{\partial v} \right)}{M} = \mu \quad (10a)$$

O teorema que diz que a expressão (9) deve ser a mesma para todas as substâncias com a mesma temperatura foi primeiramente apresentado (embora não precisamente com os mesmos termos) por Carnot, e foi demonstrado de acordo com seu princípio. Agora, podemos admitir que esta expressão pode ser satisfatoriamente estabelecida sem atribuir ao calor a ideia de substância (THOMSON, 1851, p. 188-189).

Assim, podemos considerar que as conclusões de Carnot, e todas as conclusões derivadas por outros de sua teoria, que dependem da equação (9), não requerem modificação quando a teoria dinâmica é adotada. A expressão de Carnot para o efeito mecânico derivável de uma dada quantidade de calor por meio de uma máquina perfeita em que a mudança de temperatura é indefinidamente pequena, expressa realmente o melhor efeito que pode ser obtido nestas circunstâncias. No entanto, apenas uma pequena fração será usada para realização de trabalho, “o restante sendo irreversivelmente perdido para o homem, e desta forma ‘perdido’, embora não *aniquilado*”⁷¹ (THOMSON, 1851, p. 189).

⁷¹ Em itálico no original.

ALGUMAS CONSIDERAÇÕES

Neste capítulo, procuramos evidenciar as influências exercidas por outros pensadores sobre Thomson em sua formulação da segunda lei da termodinâmica, bem como a mútua influência existente entre Thomson e Clausius. Ressaltamos que Thomson, em seu trabalho de 1851, apontou para o axioma no qual Clausius fundamentou sua formulação (Proposição II) como sendo a base para seu enunciado da segunda lei (THOMSON, 1851, p. 178). Mas, antes disso, Clausius havia mencionado as dificuldades enumeradas por Thomson para aceitar o princípio de Joule como sendo o ponto de partida de sua investigação de 1850. Com isso, salientamos que Thomson e Clausius percorreram caminhos independentes, mas em interação, para formularem a segunda lei.

Thomson teve a preocupação de relacionar seu próprio trabalho com o de outros pesquisadores como Joule, Carnot, Clapeyron, Clausius e outros, para tornar mais sólida as bases da nova ciência. Além disso, o enunciado moderno da segunda lei, tanto por Thomson quanto por Clausius, dependeu da compatibilização encontrada por Clausius entre o princípio de Carnot e o de Joule de acordo com o problema suscitado por Thomson, o que sugere que as duas formulações, no próprio processo de sua criação, interagiram fortemente até o alcance do enunciado correto.

Klein (1974, p. 28) afirma que “a escolha que Thomson antecipou, entre o equivalente de calor e trabalho de Joule e o Princípio de Carnot da potência motriz do calor, nunca deveria ter sido feita”. O argumento de Klein é oriundo da solução apresentada por Clausius que veio, não dos experimentos como Thomson esperava, mas de uma nova análise realizada. Apesar deste autor que aponta o “erro” de Thomson em seu trabalho de 1849 no que se refere à escolha “either-or” entre as teorias de Carnot e Joule, entendemos que sua contribuição neste sentido foi de grande importância, abrindo o caminho para Clausius atingir a conciliação necessária eliminando a escolha “either-or”. E como consequência disso Thomson passou a aceitar os dois princípios como sendo verdadeiros e posteriormente apresentou seu enunciado da segunda lei da termodinâmica. Ademais sua formação de cientista natural e de engenheiro também foi de suma importância em direção ao aprofundamento dos trabalhos de Carnot e de Clapeyron, bem como sua atenção dispensada ao trabalho de Joule. Em suas palavras:

A dificuldade que pesou principalmente comigo em não aceitar a teoria tão habilmente defendida por Mr. Joule foi que o efeito mecânico expressado na teoria de Carnot é *absolutamente perdido* na condução, não é considerado na teoria dinâmica a não ser pela afirmação de que *não é perdido*; e não é conhecido que é disponível para a humanidade. O fato é que, pode, acredito, ser demonstrado, trabalho é irremediavelmente *perdido para a humanidade*; mas não perdido no mundo material (THOMSON *apud* DIAS, 1996, p. 515)⁷².

Interpretamos que suas dificuldades em aceitar o princípio de Joule residiam em sua concepção de calor. A partir do momento em que ele aceitou o calor como sendo uma forma de energia, Thomson passou a entender o princípio de Joule e relacioná-lo com o de Carnot, ressaltando o trabalho de Carnot e explicitando argumentos importantes nos cálculos apresentados por Clapeyron.

⁷² “The difficulty that weighed principally with me in not accepting the theory so ably supported by Mr. Joule was that the mechanical effect stated in Carnot’s Theory to be *absolutely lost* by conduction, is not accounted for in the dynamical theory otherwise than by asserting that it is not lost; and it is not known that it is available to mankind. The fact is, it may I believe be demonstrated that work is *lost to man* irrecoverably; but not lost in the material world” (THOMSON *apud* DIAS, 1996, p. 515).

REFERÊNCIAS

- AURANI, K. M. **Estudos das Origens da 2ª Lei da Termodinâmica e do Conceito de Entropia a partir do século XVIII**. São Paulo, 1986, 113 p. Dissertação (Mestrado em Ensino de Ciências). Instituto de Física, Faculdade de Educação, Universidade de São Paulo.
- BERNAL, J. D. Calor y Energía. In: _____. **Ciência e Indústria em El Siglo XIX**. Ediciones Martínez Roca, 1973, p. 50-73.
- _____. D. Desenvolvimentos das Ciências nos Séculos XVIII e XIX. In: _____. **Ciência na História**. Lisboa, Livros Horizontes. Vol I, p. 585-603. 1975.
- BUCHWALD, J. Z. Kelvin, Lorde [William Thomson]. **Dicionário de Biografias Científicas**. Org.: Charles Coulston Gillispie; tradução: Carlos Almeida Pereira.. [et al.]. Rio de Janeiro: Contraponto, 2007, p. 1297-1310.
- CARNOT, S. **Réflexions sur la Puissance Motrice du Feu**. Paris: Chez Bachelier Libraire, 1824.
- CHALLEY, J. F. Carnot, Nicolas Leonard Sadi. **Dicionário de Biografias Científicas**. Org.: Charles Coulston Gillispie; tradução: Carlos Almeida Pereira [et al.]. Rio de Janeiro: Contraponto, 2007, p. 79- 84.
- CLAPEYRON, E. (1834) Memoir on the Motive Power of Heat. In: KESTIN, J. **The Second Law of Thermodynamics**. Benchmark Papers on Energy. Dowden Hutchinson & Ross, 1976, p. 36-51.
- CLAUSIUS, R. On the moving force of heat, and the laws regarding the nature of heat itself which are deducible therefrom, 1850. In: KESTIN, J. **The Second Law of Thermodynamics**. Benchmark Papers on Energy. Dowden Hutchinson & Ross, 1976, p. 87-98.
- COELHO, R. L. On the Concept of Energy: How Understanding its History can Improve Physics Teaching. **Science & Education**, 18, 2009, p. 961-983.
- DIAS, P. M. À procura do trabalho perdido. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 19, n. 4, 493-498, 2007.
- DIAS, P. M. William Thomson and the Heritage of Caloric. **Annals of Science**, v. 53, 1996, p. 511-520.
- DIAS, P. M., PINTO, S. P., & CASSIANO, D. H. The Conceptual Import of Carnot's Theorem to the Discovery of the Entropy. **Archive for History of Exacts Sciences**, 135-161, 1996.
- HOBBSAWM, E. A ciência. In: _____. **A era das revoluções – 1789-1848**. Rio de Janeiro: Paz e Terra, 2007, p. 383-407.

_____. Ciência, religião, ideologia. In: _____ **A era do capital – 1848-1875**. Rio de Janeiro: Paz e Terra, 2007, p. 349-382.

KERKER, M. Clapeyron, Benoit-Pierre-Émile. In: Gillespie (org.). **Dictionary of Scientific Biography**. Nova York, 1991, p. 286-287.

KESTIN, J. **The Second Law**. Benchmark Papers on Energy, vol. 5, 1976.

KLEIN, M. J. Carnot's Contributions to Thermodynamics. **Physics Today**, pp. 23-28, agosto, 1974.

JOULE, J. J. P. (1843) On the Calorific Effects of Magneto-Electricity, and on the Mechanical Value of Heat. In: **Select Papers of Joule**, published by Physcal Society of London, p. 123-159.

LERVIG, P. On the Structure of Carnot's Theory of Heat. **Archive for History of Exact Science**, 9, 222-239.

MAFFIOLI, Cesare. **Una strana scienza: materiali per una storia critica della termodinâmica**. 2ª ed. Milano: Giangiacomo Feltrinelli Editore, 1980.

MORUS, I. R. 'A Dynamical Form of Mechanical Effect': Thomson's Thermodynamics. In: **Kelvin: Life, Labor and Legacy**. Editado por: FLOOD, R.; McCARTNEY, M; WHITAKER, A. 2008.

SMITH, C.W. William Thomson and the Creation of Thermodynamics: 1840-1855. **Archive for History of Exact Sciences**. Vol 16 (3). 1977, p. 231-288.

SMITH, C. Force, Energy and Thermodynamics. **The Cambridge History of Science**. Volume 5: The Modern Physical and Mathematical Sciences, editado por: Mary Jo Nye, 2003, p. 289-310.

THOMSON, W. (1848) A escala termométrica absoluta baseada na teoria da potência motriz de Carnot e calculada a partir das observações de Regnault. Tradução: SANTOS, W. M. S & DIAS, P. M. C. **Revista Brasileira de Ensino de Física**. V. 9, n. 4, p. 487-490, 2007. [On an Absolute Thermometric Scale Founded on Carnot's Theory of the Motive Power of Heat, and Calculated from Regnault's Observations. *Mathematical and Physical Papers of William Thomson*, Vol. 1, p. 100-106]

_____. (1849) An account of Carnot' Theory of the Motive Power of Heat; with Numerical Results Deduced from Regnault's Experiments on Steam. 1849. In: KESTIN, J. **The Second Law of Thermodynamics**, 1976. [*Mathematical and Physical Papers of William Thomson*, Vol. 1, p. 113-140]

_____. (1851) On the dynamical theory of heat, with numerical results deduced from Mr. Joule's equivalent of a thermal unit, and M. Regnault's observations on steam. 1851, p. 174-200. In: KESTIN, J. **The Second Law of Thermodynamics**, 1976, p. 106-132. [*Mathematical and Physical Papers of William Thomson*, Vol. 1, p. 174-200]

_____. On the dynamical theory of heat, with numerical results deduced from Mr. Joule's equivalent of a thermal unit, and M. Regnault's observations on steam. 1851. **Transactions of the Royal Society of Edinburgh**, p. 261-298.

APÊNDICE 1

Para chegar à equação (1), Clapeyron partiu da análise da figura 2. Seja dp a variação da pressão entre os pontos b e n da figura 2, que pode ser obtido a partir da derivada da equação ⁷³, onde v é constante. Logo:

$$dp = R \frac{dt}{v} \quad (\text{i})$$

A quantidade de ação desenvolvida é desta forma expressa por:

$$(dp)(dv) = R \frac{(dt)(dv)}{v} \quad (\text{ii})$$

E a quantidade de calor necessária para produzir este efeito é:

$$dQ = \frac{\partial Q}{\partial v} dv + \frac{\partial Q}{\partial p} dp, \quad (\text{iii})$$

e como a temperatura permanece constante na etapa ab em que há variação de volume, temos:

$$vdp + pdv = 0 \Rightarrow dp = -\frac{p}{v} dv. \quad (\text{iv})$$

Logo:

$$dQ = \left(\frac{\partial Q}{\partial v} - \frac{p}{v} \frac{\partial Q}{\partial p} \right) dv \quad (\text{v})$$

Dividindo a quantidade de ação (ii) pela quantidade de calor (v), obtemos:

$$\frac{Rdt}{v \frac{\partial Q}{\partial v} - p \frac{\partial Q}{\partial p}}, \quad (\text{vi})$$

⁷³ Esta equação surge da combinação da lei de Mariotte com a de Gay-Lussac (CLAPEYRON, 1834, p. 45).

que é “a expressão para o máximo efeito que uma quantidade de calor igual a uma unidade pode desenvolver passando de um corpo mantido a uma temperatura t para um corpo mantido a uma temperatura $t-dt$ ”⁷⁴ (CLAPEYRON, 1834, p. 47)⁷⁵.

Após demonstrar a expressão do rendimento máximo para uma máquina, Clapeyron demonstra que a “quantidade de ação desenvolvida é independente do agente que serve para transmitir o calor; é desta forma a mesma para todos os gases, também não depende da massa do corpo empregado, mas não há nada que indique independência da temperatura”

(CLAPEYRON, 1834, p. 48)⁷⁶. Desta forma $\left(v \frac{\partial Q}{\partial v} - p \frac{\partial Q}{\partial p} \right)$ deve ser igual a uma função desconhecida de t que é a mesma para todos os gases. Então, devido à equação $pv = R(267 + t)$, t é uma função do produto pv , desta forma, vdQ depende de t de modo que temos as derivadas:

$$v \frac{\partial Q}{\partial v} - p \frac{\partial Q}{\partial p} = F(p \cdot v) \Rightarrow dQ = \frac{F(p \cdot v)}{v} dv \quad (\text{vii})$$

Como t é constante na etapa ab , temos $\frac{dv}{v} = -\frac{dp}{p}$. Logo, integrando a equação (vii),

obtemos:

$$Q = -\int F \frac{(p \cdot v)}{p} dp \quad (\text{viii})$$

$$Q = -F(p \cdot v) \ln p + f(p \cdot v)$$

Segundo Clapeyron (1843, p. 48), a generalidade desta fórmula não muda em nada pela substituição destas duas funções arbitrárias de pv pelas funções B e C da temperatura, multiplicada pelo coeficiente R, desta forma temos:

⁷⁴ “The expression for the maximum effect which a quantity of heat equal to unity can develop by passing from a body maintained at the temperature t to a body maintained at the temperature $t-dt$ ” (CLAPEYRON, 1834, p. 47).

⁷⁵ Estamos usando a paginação do livro editado por Kestin.

⁷⁶ “The quantity of action developed is independent of the agent which serves to transmit the heat; it is therefore the same for all gases, neither does it depend on the mass of the body employed; but there is nothing to show that it is independent of the temperature” (CLAPEYRON, 1834, p. 48).

$$Q = R(B - C \ln p). \quad (\text{ix})$$

Verifica-se que este valor de Q satisfaz todas as condições requeridas, para termos:

$$\frac{\partial Q}{\partial v} = R \left(\frac{dB}{dt} \frac{p}{R} - \ln p \frac{dC}{dt} \frac{p}{R} \right) \quad (\text{x})$$

$$\frac{\partial Q}{\partial p} = R \left(\frac{dB}{dt} \frac{v}{R} - \ln p \frac{dC}{dt} \frac{v}{R} - C \frac{1}{p} \right)$$

De (x), obtemos:

$$v \frac{\partial Q}{\partial v} - p \frac{\partial Q}{\partial p} = CR. \quad (\text{xi})$$

E, conseqüentemente:

$$\frac{Rdt}{v \frac{\partial Q}{\partial v} - p \frac{\partial Q}{\partial p}} = \frac{dt}{C}. \quad 1$$

CAPÍTULO 3

A SÍNTESE DE PLANCK

INTRODUÇÃO

Como vimos no capítulo anterior, a segunda lei da termodinâmica foi enunciada em meados do século XIX, primeiro por Rudolf Clausius em 1850 e um ano depois, em 1851, por William Thomson. Mas, será que podemos considerar satisfatório o enunciado apresentado por Thomson? Essa pergunta me foi feita por Peter Clark, Professor da University of St. Andrews e editor do *British Journal for the Philosophy of Science*, no XXIII ICHST⁷⁷, quando apresentava uma comunicação baseada no capítulo 2 desta dissertação. Clark chamou atenção para o fato de que a segunda lei, como apresentada por Thomson, não se configura como uma lei geral, pois se restringe a um determinado tipo de agente, um agente inanimado.

Outros autores também apresentaram suas versões do enunciado da segunda lei. Ao mencionar os enunciados clássicos da segunda lei da termodinâmica, Salinas (2008, p. 21) fez referência às versões apresentadas por James Clerk Maxwell (1831-1879) e por Enrico Fermi (1901-1954), além dos enunciados de Clausius e de Thomson. No tratado de Maxwell, *Theory of Heat*, publicado em 1888, o enunciado da segunda lei é apresentado da seguinte forma: “É impossível, apenas pela ação de processos naturais, transformar alguma parte de calor de um corpo em trabalho mecânico, exceto permitindo que calor passe de um corpo para outro com temperatura mais baixa” (MAXWELL, 1888, p. 153)⁷⁸.

Entretanto, Clark parece sugerir que, este enunciado só alcançou a generalidade após os trabalhos de Max Planck (1858-1947), e em especial em seu livro *Treatise on Thermodynamics*, de 1897⁷⁹. Em seu trabalho de doutorado de 1879, Planck fez uma revisão dos dois princípios da termodinâmica clássica: a primeira e a segunda leis. Em 1897, Planck reuniu suas investigações sobre termodinâmica em um único texto inspirado na mais importante síntese teórica da física clássica, feita por Rudolf Clausius e William Thomson na década de 1850: a termodinâmica (HEILBRON, 1986, p. 9). Como podemos ver no trecho retirado do prefácio à primeira edição do livro que reuniu as investigações de Planck sobre termodinâmica:

⁷⁷ XXII International Congress of History of Science and Technology, 29 de julho de 2009, Budapest, Hungria.

⁷⁸ “It is impossible, by the unaided action of natural processes, to transform any part of heat of a body into mechanical work, except by allowing heat to pass from that body into another at a lower temperature” (MAXWELL, 1888, p. 153).

⁷⁹ Essa questão é abordada por Clark (1976), trabalho que não tivemos acesso.

Os pedidos frequentes para publicar minha coletânea de artigos sobre Termodinâmica, ou trabalhá-los em um tratado global, sugeriram pela primeira vez a escrita deste livro. Embora o primeiro plano tivesse sido o mais simples, especialmente porque eu não encontrei nenhuma ocasião de fazer quaisquer mudanças importantes na linha de pensamento dos meus trabalhos originais, decidi reescrever todo o assunto, com a intenção de dar maior extensão, e com maiores detalhes (PLANCK, 1897, p. vii)⁸⁰.

Com todos os trabalhos publicados, e o livro que sintetizava suas publicações, Planck “tornara-se e manteve-se a autoridade mundial em termodinâmica clássica” (HEILBRON, 1986, p. 13)⁸¹. Vale ressaltar que no momento em que Planck faz esta síntese o conceito de entropia, já havia sido introduzido por Clausius em 1862, em seu trabalho *On the application of the theorem of the equivalence of transformations to the internal work of a mass of matter*.

O fato de Planck ser uma figura respeitada na termodinâmica o levou a mencionar o debate que ocorria naquela época entre atomistas e energeticistas. Enquanto os primeiros defendiam a teoria atômica da matéria, os últimos acreditavam que “estava fora do escopo da física lidar com entidades hipotéticas não-observáveis”⁸² (VOLCHAN, 2006, p. 313). De acordo com Fleming (2000, p.10), Planck acreditava na veracidade absoluta do princípio proposto por Clausius em 1862 no trabalho intitulado *On Different Forms of the Fundamental Equations of the Internal Work of a Mass of Matter*. segundo o qual a entropia de um sistema sempre tende a crescer, fato que fez dele desde cedo um anti-atomista. Em suas palavras:

O segundo princípio da teoria mecânica do calor, levado às últimas consequências, é incompatível com a suposição de que existem átomos finitos. É de se pressupor, por este motivo, que no desenvolvimento da teoria venha a se travar uma guerra entre essas duas hipóteses, que custe a vida a uma delas. Se o resultado desta luta ainda não pode ser predito com segurança, diversos indícios parecem sugerir que, apesar dos sucessos da teoria atomística até o presente, teremos que optar pela hipótese de uma matéria contínua (PLANCK *apud* FLEMING, 2000, p. 11).

⁸⁰ “The oft-repeated requests either to publish my collected papers on Thermodynamics, or to work them up into a comprehensive treatise, first suggested the writing of this book. Although the first plan would have been the simpler, especially as I found no occasion to make any important changes in the line of thought of my original papers, yet I decided to rewrite the whole subject-matter, with the intention of giving at greater length, and with more detail” (PLANCK, 1897, p. vii).

⁸¹ “He had become and remained the world’s authority on classical thermodynamics” (HEILBRON, 1986, p. 13).

⁸² “Os energeticistas achavam que a ‘energia’ era o ‘princípio’ fundamental. É curioso notar que eles consideravam a termodinâmica como modelo ideal de teoria física; entretanto, a termodinâmica contém, como, aliás, toda teoria física não-trivial, grandezas não-observáveis, entre as quais a entropia é uma das mais intangíveis” (VOLCHAN, 2006, p. 313).

Contudo, Planck logo chegou à conclusão de que não poderia permanecer na vanguarda da termoquímica, investigando o calor envolvido nas reações químicas, sem recorrer a uma visão molecular da matéria. E, em 1887, incluiu a hipótese de Avogadro sobre a constituição molecular dos gases em seus estudos sobre as leis da termodinâmica (HEILBRON, 1986, p. 14-15). Neste capítulo, realizamos uma investigação de caráter exploratório para verificar qual o tratamento dado por Planck à segunda lei da termodinâmica em seu livro de 1897. O termo exploratório se deve tanto a uma análise ainda inicial do livro de Planck quanto a um levantamento exaustivo, que ainda não foi feito, da literatura secundária sobre a formulação da termodinâmica por Planck. Além disso, faremos uma breve consulta em alguns livros didáticos utilizados nos cursos de graduação em física com o intuito de observar como as versões originais dos enunciados da segunda lei foram aparecem em livros texto atuais.

O ENUNCIADO DE PLANCK

Segundo Planck, a segunda lei da termodinâmica é essencialmente diferente da primeira lei, uma vez que se trata de questões que não são englobadas pela primeira lei, como a direção em que um processo ocorre na natureza. Nem tudo que é consistente com o princípio da conservação de energia satisfaz as condições da segunda lei, ou seja, o princípio da conservação da energia não é suficiente para uma determinação única de um processo natural (PLANCK, 1897, p. 79).

Planck ressalta como caso particular quando a mecânica através do princípio da conservação da energia prescreve uma direção para o processo. Tomemos, por exemplo, um sistema de partículas em repouso. O princípio prescreve essa direção quando uma das formas de energia em um sistema é um máximo absoluto, ou um mínimo absoluto, e a direção da transformação deve ser tal que a energia considerada aumente, ou diminua. Em um sistema de partículas em repouso, a energia cinética está em um mínimo absoluto, desta forma, qualquer alteração do sistema é acompanhado por um aumento de energia cinética. Isto dá origem a uma importante proposição na mecânica, que caracteriza a direção do movimento possível, e estabelece, em consequência, a condição geral do equilíbrio mecânico (PLANCK, 1897, p. 80).

Outro exemplo relatado por Planck (1897, p. 81), é o caso de um metal líquido, inicialmente em repouso, em dois tubos comunicantes a diferentes níveis. Se este metal mover-se, de forma a igualar os níveis, para o centro de gravidade de um sistema, a energia potencial diminui. Neste caso, o equilíbrio existe quando o centro de gravidade está mais baixo e, portanto, a energia potencial atinge valor mínimo, ou seja, quando o líquido está no mesmo nível em ambos os tubos. Entretanto, se nenhuma hipótese especial for feita com relação à velocidade inicial do líquido, a energia potencial não necessariamente diminui, e o metal no nível superior pode subir ou afundar em função das circunstâncias.

O que Planck queria destacar com estes exemplos era que: “É, portanto, impossível tentar reduzir as leis gerais sobre a direção das mudanças termodinâmicas, bem como as de equilíbrio termodinâmico, às proposições correspondentes em mecânica que valem apenas

para os sistemas em repouso” (PLANCK, 1897, p. 81)⁸³. Aqui está clara a oposição de Planck às tentativas de reduzir as leis da termodinâmica a um tratamento mecânico. Um dos principais representantes destas idéias era Ludwig Boltzmann (1844-1906), que acreditava ter reduzido a segunda lei aos princípios da mecânica molecular, mas sua interpretação foi contestada e tornou-se objeto de muitas controvérsias. Um de seus críticos foi o alemão Ernst Zermelo (1871-1953), assistente de Planck, que “argumentou que, com o teorema da recorrência de Poincaré de 1896⁸⁴, a segunda lei não poderia ser derivada da mecânica e, portanto, era incompatível com uma concepção unitária de mundo apenas baseada na mecânica” (KRAGH, 1999, p. 7)⁸⁵.

Planck, evidenciou que o princípio da conservação da energia não pode servir para determinar a direção dos processos termodinâmicos, e enfatizou que tais tentativas, em muitos casos, atrapalham uma apresentação clara da segunda lei. E, deixou claro sua postura de distanciamento crítico em relação a estas tentativas:

[...] O termo muito restrito “Energetics” é às vezes aplicado a todas as investigações sobre essa questão. [Entretanto] o conceito de energia não é suficiente para a segunda lei. Ele não pode ser exaustivamente tratado dividindo um processo natural em uma série de mudanças de energia, e em seguida investigando a direção de cada mudança. Podemos sempre dizer, é verdade, que os diferentes tipos de energia são transformados um no outro, pois não há dúvida de que o princípio da energia deve ser necessário, mas a expressão das condições dessas mudanças permanece arbitrária, e essa ambigüidade não pode ser completamente removida por nenhum pressuposto geral (PLANCK, 1897, p. 81)⁸⁶.

Estava claro que, para Planck, as tentativas de reduzir o tratamento da segunda lei ao princípio da conservação da energia eram ingênuas. Então, ele destacou como se falava da segunda lei na época:

⁸³ “It is, therefore, hopeless to seek to reduce the general laws regarding the direction of thermodynamical changes, as well as those of thermodynamical equilibrium, to the corresponding propositions in mechanics which hold good only for systems at rest” (PLANCK, 1897, p. 81).

⁸⁴ O teorema de Recorrência de Poincaré afirma que todo sistema mecânico, sujeito apenas a forças conservativas, encontrar-se-á, em algum instante, em um estado próximo ao estado inicial.

⁸⁵ “He argued in 1896 from Poincare's so-called recurrence theorem that the second law could not be derived from mechanics and thus incompatible with a unitary mechanical world picture” (KRAGH, 1999, p.7).

⁸⁶ “[...] The too restricted term 'Energetics' is sometimes applied to all investigations on these questions. The concept of energy is not sufficient to the second law. It cannot be exhaustively treated by breaking up a natural process into a series of changes of energy, and then investigating the direction of each change. We can always tell, it is true, what are the different kinds of energy exchanged for one another; for there is no doubt that the principle of energy must be fulfilled, but the expression of the conditions of these changes remains arbitrary, and this ambiguity cannot be completely removed by any general assumption” (PLANCK, 1897, p. 81).

A transformação de trabalho mecânico em calor pode ser completa, porém no sentido contrário de calor em trabalho deve necessariamente ser incompleta, uma vez que, sempre que certa quantidade de calor é transformada em trabalho, outra quantidade de calor deve ser submetida a uma mudança correspondente e compensadora; como por exemplo, a transferência de calor de uma fonte de alta para baixa temperatura (PLANCK, 1897, p. 81-82)⁸⁷.

Planck enfatiza que esta proposição é correta para alguns casos especiais, mas que de forma nenhuma expressa a característica essencial do processo. Para ele existe apenas uma forma de mostrar claramente a importância da segunda lei, e que se baseie em fatos, formulando proposições que podem ser provadas ou refutadas por experimentos. De acordo com Planck, são três as proposições essenciais que caracterizam o processo de transformação de calor em trabalho:

[Proposição I] De maneira alguma é possível reverter completamente qualquer processo em que o calor tenha sido produzido pelo atrito (PLANCK, 1897, p. 83)⁸⁸.

[Proposição II] De forma alguma é possível reverter completamente algum processo em que um gás expande sem realizar trabalho ou absorver calor, ou seja, com energia total constante (PLANCK, 1897, p. 83)⁸⁹.

[Proposição III] Supondo que um corpo recebe certa quantidade de calor de outro com maior temperatura, de forma alguma é possível reverter completamente este processo, ou seja, transmitir o calor de volta sem realizar nenhuma mudança (PLANCK, 1897, p. 84)⁹⁰.

Com isso, Planck estava querendo chegar na seguinte definição: “Um processo que não pode de forma alguma ser completamente revertido é chamado *irreversível*, todos os

⁸⁷ “The change of mechanical work into heat may be complete, but, on the contrary, that of heat into work must needs be incomplete, since, whenever a certain quantity of heat is transformed into work, another quantity of heat must undergo a corresponding and compensating change; e.g. transference from higher to lower temperature” (PLANCK, 1897, p. 81-82).

⁸⁸ “It is in no way possible to completely reverse any process in which heat has been produced by friction” (PLANCK, 1897, p. 83).

⁸⁹ “It is in no way possible to completely reverse any process in which a gas expands without performing work or absorbing heat, *i. e.* with constant total energy” (PLANCK, 1897, p. 83).

⁹⁰ “Supposing that a body receives a certain quantity of heat from another of higher temperature, the problem is completely reverse this process, *i. e.* to convey back the heat without leaving any change whatsoever” (PLANCK, 1897, p. 84).

outros processos são chamados *reversíveis*” (grifos do autor) (PLANCK, 1897, p. 84)⁹¹. Assim Planck enfatiza que para afirmar que um processo é irreversível não é suficiente dizer que ele não possa ser revertido completamente. A exigência para tal afirmação é que seja impossível restaurar o estado inicial exato do processo uma vez que este tenha ocorrido. E é isso que é destacado nas três proposições precedentes que apresentam processos irreversíveis. A proposição III afirma que a condução de calor é um processo irreversível, e coincide exatamente com o princípio fundamental de Clausius que nos diz que “calor não pode por si só passar de um corpo frio para um corpo quente” (CLAUSIUS, 1862, p. 81). E Planck deixa claro que “este princípio não se limita a dizer que o calor não flui diretamente de um corpo frio para um corpo quente - isto é evidente, e é uma condição da definição de temperatura - mas refere expressamente que o calor não pode, de forma alguma e por nenhum processo ser transportado de um corpo frio para um mais quente sem realizar novas alterações, ou seja, sem *compensação*.” (grifo do autor) (PLANCK, 1897, p. 85)⁹².

Para Planck, o significado da segunda lei da termodinâmica dependia do fato de que ela forneceu um critério necessário e importante: saber se um determinado processo que ocorre na natureza é reversível ou irreversível. A segunda lei aponta para o fato de que se um processo é reversível, existe a possibilidade de ter estados inicial e final idênticos, mas se é irreversível evidentemente estes estados serão diferentes. Disso depende a grande fertilidade da segunda lei no tratamento de processos cíclicos. Além disso, Planck destaca que “existe na natureza, para cada sistema de corpos, uma quantidade – a entropia introduzida por Calusisu - que em todas as mudanças de um sistema ou permanece constante (em processos reversíveis) ou aumenta o valor (em processos irreversíveis)” (PLANCK, 1897, p. 88)⁹³.

Planck afirma que o segundo princípio fundamental da termodinâmica poderá ser deduzido a partir de uma única lei simples a qual suas experiências não deixam dúvidas:

⁹¹ “A process which can in no way be completely reversed is termed *irreversible*, all the other process *reversible*. (PLANCK, 1897, p. 84).

⁹² “This principle does not merely say that heat does not flow directly from a cold to a hot body - that is self-evident, and is a condition of the definition of temperature - but it expressly states that heat can in no way and by no process be transported from a colder to a warmer body without leaving further changes, i. e. without compensation” (PLANCK, 1897, p. 85).

⁹³ “The second law of thermodynamics states that there exists in nature for each system of bodies a quantity, which by all changes of the system either remains constant (in reversible processes) or increases in value (in irreversible processes)” (PLANCK, 1897, p. 88).

É impossível construir uma máquina que trabalhe em um ciclo completo e cujo único efeito seja o levantamento de um peso e o resfriamento de um reservatório de calor (PLANCK, 1897, p. 89)⁹⁴.

Essa máquina poderia ser utilizada simultaneamente como um motor e um refrigerador, sem qualquer desperdício de energia ou material, e seria em qualquer caso, o motor mais rentável de todos os tempos. Tal máquina “não seria equivalente ao moto perpétuo, pois não produz trabalho a partir do nada, mas a partir do calor que retira o reservatório. Não contradiria, portanto, como o moto perpétuo, o princípio da conservação da energia, mas, todavia, possuiria para o homem a vantagem essencial do moto perpétuo, a oferta de trabalho sem custo” (PLANCK, 1897, p. 89)⁹⁵. Por esta razão, Planck assumiu a proposição acima como ponto de partida para deduzir a segunda lei, partindo da proposta de Ostwald que nos diz que o moto perpétuo de segunda espécie está relacionado com a segunda lei da mesma forma que o moto perpétuo de primeira espécie está relacionado com a primeira lei.

Então, em uma nota de rodapé, Planck afirma:

O ponto de partida escolhido por mim para a prova da segunda lei coincide fundamentalmente com o que R. Clausius, ou que Sir W. Thomson, ou que J. Clerk Maxwell utilizaram para a mesma finalidade. A proposição fundamental que cada um destes investigadores colocou no início de suas deduções, afirma a cada vez, apenas de forma diferente, a impossibilidade da realização do moto perpétuo do segundo tipo (PLANCK, 1897, p. 90)⁹⁶.

Desta forma, não existe apenas uma única prova realmente racional da segunda lei, mas várias contribuições foram dadas nesse sentido (PLANCK, 1897, p. 90).

A formulação de Planck confere maior generalidade ao enunciado de Thomson, e seu enunciado evidencia a inexistência de um moto contínuo de segunda espécie, isto é, uma

⁹⁴“It is impossible to construct an engine which will work in a complete cycle, and produce no effect except the raising of a weight and the cooling of a heat-reservoir” (PLANCK, 1897, p. 89).

⁹⁵ “It would, it is true, not be equivalent to perpetual motion, for it does not produce work from nothing, but from the heat, which it draws from the reservoir. It would not, therefore, like of perpetual motion, contradict the principle of energy, but would, nevertheless, possess for man the essential advantage of perpetual motion, the supply of heat without cost” (PLANCK, 1897, p.89).

⁹⁶ “The starting point selected by me for the proof of the second law coincides fundamentally with that which R. Clausius, or which Sir W. Thomson, or which J. Clerk Maxwell used for the same purpose. The fundamental proposition which each of these investigators placed at the beginning of his deductions asserts each time, only in different form, the impossibility of the realization of perpetual motion of the second kind” (PLANCK, 1897, p.90).

máquina térmica que troca calor com apenas um reservatório térmico transformando-a completamente em trabalho (motor térmico ideal). Planck relaciona de forma mais estreita o enunciado de Thomson com o princípio de aumento de entropia. Outro dividendo da contribuição de Planck ao enunciado proposto por Thomson é evidenciar a equivalência com o enunciado de Clausius segundo o qual não existe uma máquina que transfira calor completamente de um reservatório para outro a temperatura mais alta. Sua síntese, através da inexistência do moto contínuo de segunda espécie traduz o caráter irreversível dos processos naturais. Neste sentido, sua contribuição tem grande importância na forma que a segunda lei é apresentada hoje nos livros didáticos de graduação em Física.

EPÍLOGO

Como vimos no capítulo anterior, o enunciado de Thomson para a segunda lei nos diz que “é impossível, por meio de um agente material inanimado, derivar efeito mecânico por alguma parte de matéria resfriando-a abaixo da temperatura do mais frio dos objetos adjacentes” (THOMSON, 1851, p. 179). Contudo, sabemos que a apresentação deste enunciado, em livros didáticos posteriores ao de Planck de 1897, incluindo os atuais, se dá de uma forma mais genérica.

Alguns destes livros destacam o enunciado como sendo o enunciado Kelvin-Planck. Talvez isso se deva ao fato de que o enunciado apresentado por Planck tem um caráter mais geral do que o de Thomson. Outros apresentam como sendo o enunciado de Kelvin, embora os termos do enunciado sejam muito próximos da formulação de Planck. Essas diferenças em livros didáticos contemporâneos colocam um problema histórico interessante, que é o de examinar as vicissitudes que cercaram a transmissão dos enunciados da segunda lei, tanto o de Kelvin quanto o de Planck. Tal problema, entretanto, escapa ao escopo dessa dissertação. Examinemos apenas como o enunciado aparece em alguns desses livros, lembrando que Planck define a segunda lei da seguinte forma: “É impossível construir uma máquina que trabalhe em um ciclo completo, cujo único efeito seja o levantamento do peso e do resfriamento de um reservatório térmico” (PLANCK, 1897, p. 89). Quarenta anos após o trabalho de Planck, Fermi apresenta o enunciado no formato hoje adotado pelos livros didáticos: “Uma transformação cujo único resultado final é o de transformar em trabalho calor extraído de uma fonte que está em uma mesma temperatura é impossível.” (FERMI, 1936, p.30)⁹⁷.

De acordo com Tisza, o enunciado, da forma apresentada por Planck, “é normalmente designada como a formulação de Kelvin-Planck. Pode ser mostrado ser equivalente à formulação de Clausius: é impossível construir um dispositivo que, operando em um ciclo, não irá produzir nenhum efeito, para além de transferência de calor do mais frio para um corpo mais quente” (Tisza, 1966, p. 37)⁹⁸.

⁹⁷ “A transformation whose only final result is to transform into work heat extracted from a source which is at the same temperature throughout is impossible” (FERMI, 1936, p. 30).

⁹⁸ “This statement of the second law is usually designated as the Kelvin-Planck formulation. It can be shown to be equivalent with Clausius’ formulation: It is impossible to construct a device that, operating in a cycle, will produce no effect other than transfer of heat from a colder to a hotter body” (TISZA, 1966, p. 37).

Destacamos aqui quatro livros-textos utilizados em cursos de física básica, para verificarmos como tal enunciado se apresenta:

Kelvin: “É impossível realizar um processo cujo único efeito seja remover calor de um reservatório térmico e produzir uma quantidade equivalente de trabalho” (NUSSENZVEIG, 2002, p. 207).

Kelvin: “Nenhum processo é possível cujo único resultado seja a conversão de calor, extraído de um reservatório térmico, em trabalho. Em outros termos, é impossível construir uma máquina térmica que converta todo o calor recebido em trabalho” (OLIVEIRA, 2005, p. 44).

Kelvin-Planck: “É impossível para qualquer sistema passar por um processo no qual absorve calor de um reservatório a uma dada temperatura e converte o calor completamente em trabalho mecânico de modo que o sistema termine em um estado idêntico ao inicial” (YOUNG, 2008, p. 286).

Kelvin-Planck: “Nenhum processo é possível cujo único efeito seja um fluxo de calor Q saindo de um reservatório a uma temperatura T e a realização de trabalho W igual em magnitude a Q ” (SEARS & SALINGER, 1979, p. 126).

Como vimos, alguns livros reconhecem também a contribuição de Planck ao enunciado da segunda lei da termodinâmica. Este é um assunto que carece de maiores investigações, haja vista que aparentemente as contribuições dadas por Planck para que o enunciado da segunda lei alcançasse generalidade não são evidenciadas nos livros. Outro aspecto que merece maior investigação, e que não fez parte do escopo desta dissertação, é a relação entre os trabalhos de Clausius de 1862 e de Planck de 1897, pontuando a evolução da formulação da segunda lei da termodinâmica e a relevância do conceito da entropia na Termodinâmica.

Apesar da vasta gama de temas a serem investigados no que se refere à apresentação da segunda lei da Termodinâmica nos livros didáticos, há que se destacar que muitos aspectos conceituais neste tema, tais como a equivalência entre os enunciados de Kelvin-Planck e de Clausius, tem sido apresentado nos livros didáticos de forma a revelar, ainda que parcialmente, a origem e a evolução destes conceitos no desenvolvimento da Termodinâmica.

REFERÊNCIAS

CLARK, P. J. Atomism versus thermodynamics. In: HOWSON, C. **Method and Appraisal in the Physical Sciences: The Critical Background to Modern Science**, 1800-1905. Cambridge University Press: 1976, p. 41-106.

CLAUSIUS, R. (1865). On different forms of the fundamental equations of the mechanical theory of heat and their convenience for application. In: KESTIN, J. **The Second Law of Thermodynamics**. Benchmark Papers on Energy. Dowden Hutchinson & Ross, 1976, p. 162-193. [Über verschiedene für die Anwendung bequeme Formen der Hauptgleichungen der mechanischen Wärmetheorie. Abhandlungen über die mechanische Wärmetheorie, Vol. II, Vieweg, Braunschweig, 1867, p. 1-44]

_____. (1862). On the Application of the Theorem of the Equivalence of Transformations to the Internal Work of a Mass of Matter. In: KESTIN, J. **The Second Law of Thermodynamics**. Benchmark Papers on Energy. Dowden Hutchinson & Ross, 1976, p. 133-161. (Traduzido do Mittheilungen der Naturforschenden Gesellschaft in Zürich, vol. vii. p. 48, comunicado para Sociedade em 27 de janeiro de 1862)

HEILBRON, J. L. Establishing the World Picture. In: _____. **The dilemmas of an upright man**. London, England, 1896, p. 1-46.

FERMI, H. **Thermodynamics**. Dover Publications, Inc. New York: 1936.

FLEMING, H. Max Planck e a Idéia do Quantum de Energia. In: HUSSEIN, M. S.; SALINAS, S. **100 Anos de Física Quântica**. São Paulo: Editora Livraria da Física, 2001, p. 1- 12.

KRAGH, H. Fin-de-Siècle Physics: A World Picture in Flux. In: _____. **Quantum generations: a history of physics in the twentieth century**. Princeton: Princeton University Press, 1999, p. 3-12.

MAXWELL, J. C. [1888] Theory of Heat. Dover Publications, Inc: New York, 2001.

NUSSENZVEIG, H. M. **Curso de Física Básica – vol 2**. 4ª Edição rev. São Paulo: Blucher: 2002.

OLIVEIRA, M. J. **Termodinâmica**. São Paulo: Editora Livraria da Física, 2005.

PLANCK, M. [1897]. Treatise on Thermodynamics. Third Edition: Translated from the Seventh German Edition. Dover Publications.

SALINAS, S. R. Lord Kelvin: contribuições à teoria mecânica do calor e da eletricidade. **Excursão à física do século XIX, anterior à relatividade e a teoria quântica**. UFF, Niterói, 2008. 42 transparências: color. e p & b.

SEARS, F. W. & SALINGER, G. L. **Termodinâmica, Teoria Cinética e Termodinâmica Estatística**. Rio de Janeiro: Editora Guanabara Dois, 1979.

TISZA, L. Evolution of the Concepts of Thermodynamics. In: _____ . **Generalized Thermodynamics**. Massachusetts Institute of Technology, 1966, p. 3-52.

VOLCHAN, S. A Probabilidade na Mecânica Estatística Clássica. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 28, n. 3, 2006, p. 313-318.

YOUNG, H. D. **Física II: Termodinâmica e Ondas / Young e Freedman**. Tradução: Cláudia Santana Martins. 12 ed. São Paulo: Addison Wesley, 2008.