

Universidade de São Paulo
Instituto de Física de São Carlos - IFSC

Datas e personagens na História da Termodinâmica

Prof. Dr. José Pedro Donoso

Termometria: tentativas de medir o grau de calor

Invento do termómetro: Robert Fludd, Cornelius Drebbel, Santorio

1624 – J. Leurechon descreve um termómetro de ar. Seus defeitos foram levantados por Pascal (1648) e Boyle (1662)

1694 – Renaldini: pontos fixos - a fusão do gelo e a ebulição da água

1632 - Jean Rey: primeira menção a um termómetro de líquido

1708 - Ole Römer e Daniel Fahrenheit. Termómetros com dois pontos de referência e o emprego do mercurio como líquido termométrico

1743 – J.P. Christin e Andres Celsius: termómetro de mercúrio com a escala centigrada. Adoptada mais tarde pela *Comissão de Pesos e Medidas* criada pela revolução francesa em 1794

1730 – J.A. Deluc e René Réaumur: escala termométrica de 80 graus

1779 – J.H. Lambert, determina em -270° C, o valor do zero absoluto



Invento do termómetro

O astrónomo italiano Galileo Galilei (1564 – 1642) foi um dos primeiros a construir um termómetro em 1593, em Florença.

O termómetro florentino mostrado na figura, surgiu logo a seguir. Ele registrava mudanças de temperatura pela elevação e queda das bolas de vidro no interior de tubos com água.

O livro de Perguntas & Respostas
Coleção Aventura Visual
Editora Globo, 1994

Medidas de temperaturas elevadas

1782 – Pirômetro de Wedgwood (constituído de cilindros de argila seca)

1836 – Pirômetro de Pouillet (termómetro a gás com depósito de platina)

1828 e **1855** – Pirômetros de Princep e de Appold

(baseado na fusão e ebulição de corpos)

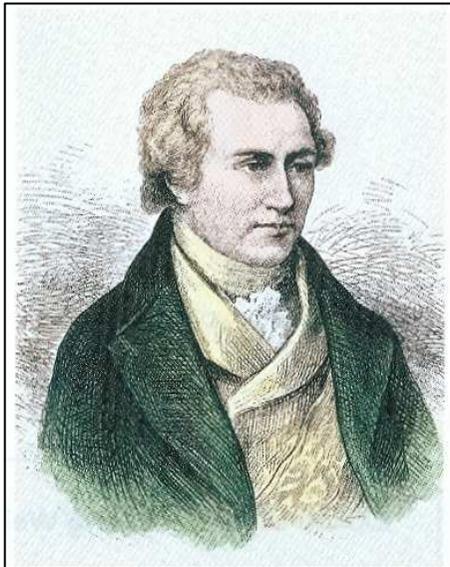
1886 – **1891** – Pirômetros de Siemens e Callendar (resistência elétrica)

1896 – Holborn e Wien: termopar de ródio - platina

Natureza do calor

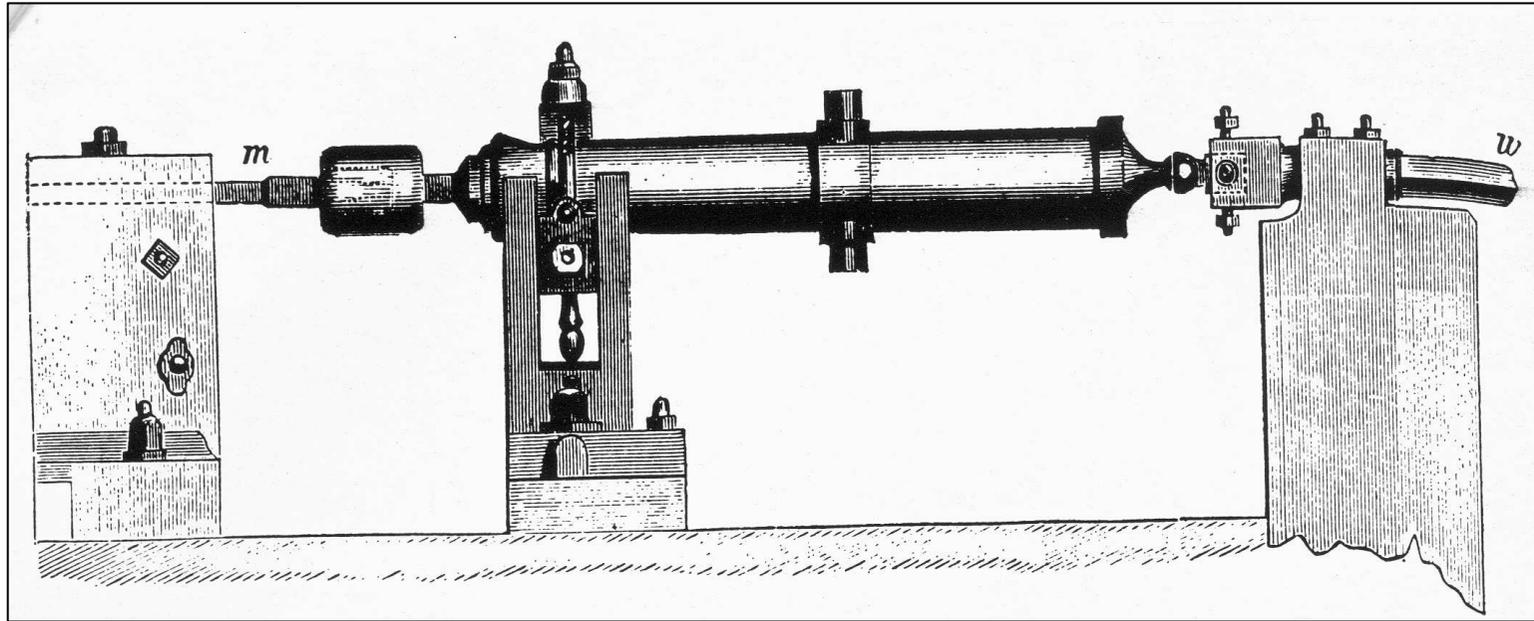
Teoria do calórico: o calor como um fluido imponderável: Pierre Gassendi (astrónomo e filósofo francês), Lavoisier e Bertholet (químicos franceses), William Thomson (Lord Kelvin), William Cleghorn (Edimburgh, 1779)

Mecanicistas: o calor resulta do movimento das partículas: Francis Bacon e Robert Hooke

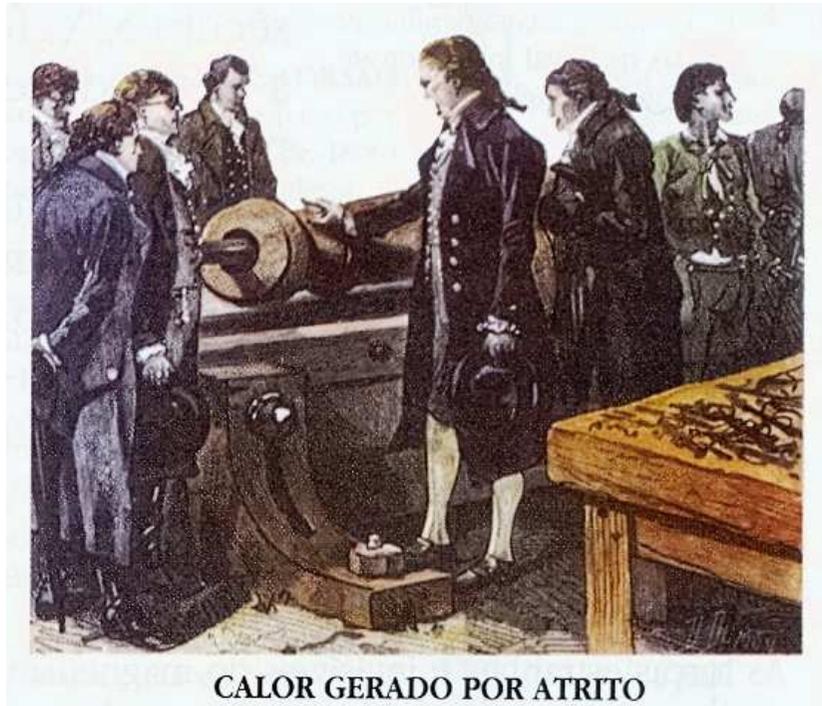


1798 - Benjamin Thompson (conde Rumford): observa a produção de calor na perfuração dos canos para canhões (calor gerado pela fricção). Suas experiências forneceram um argumento contra a hipótese do *calórico*.

Benjamin Thompson, Conde Rumford (1753 – 1814)



Um dos deveres de Rumford, como diretor do Arsenal, era supervisionar a boca dos canhões. Ao observar a perfuração de canos de canhões numa fábrica de armas em Munique, percebeu que enormes quantidades de calor eram geradas por atrito entre os torneadores e os canos metálicos das armas. Era necessário mergulhar a peça num tanque com água, a qual aquecia a ponto de ferver.

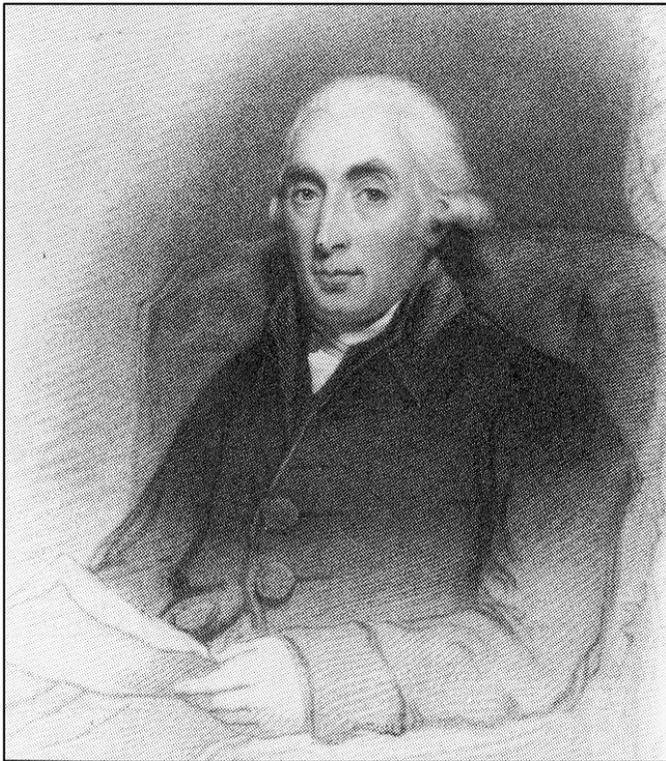


Este comportamento não podia ser explicado pela teoria do *calórico*. Se o calor constituísse um fluido, seria consumido muito depressa, mais o calor gerado pelo atrito continuava a ser liberado enquanto os canos estavam sendo perfurados. Na década de 1790, Rumford concluiu que o calor devia ser uma forma de movimento.

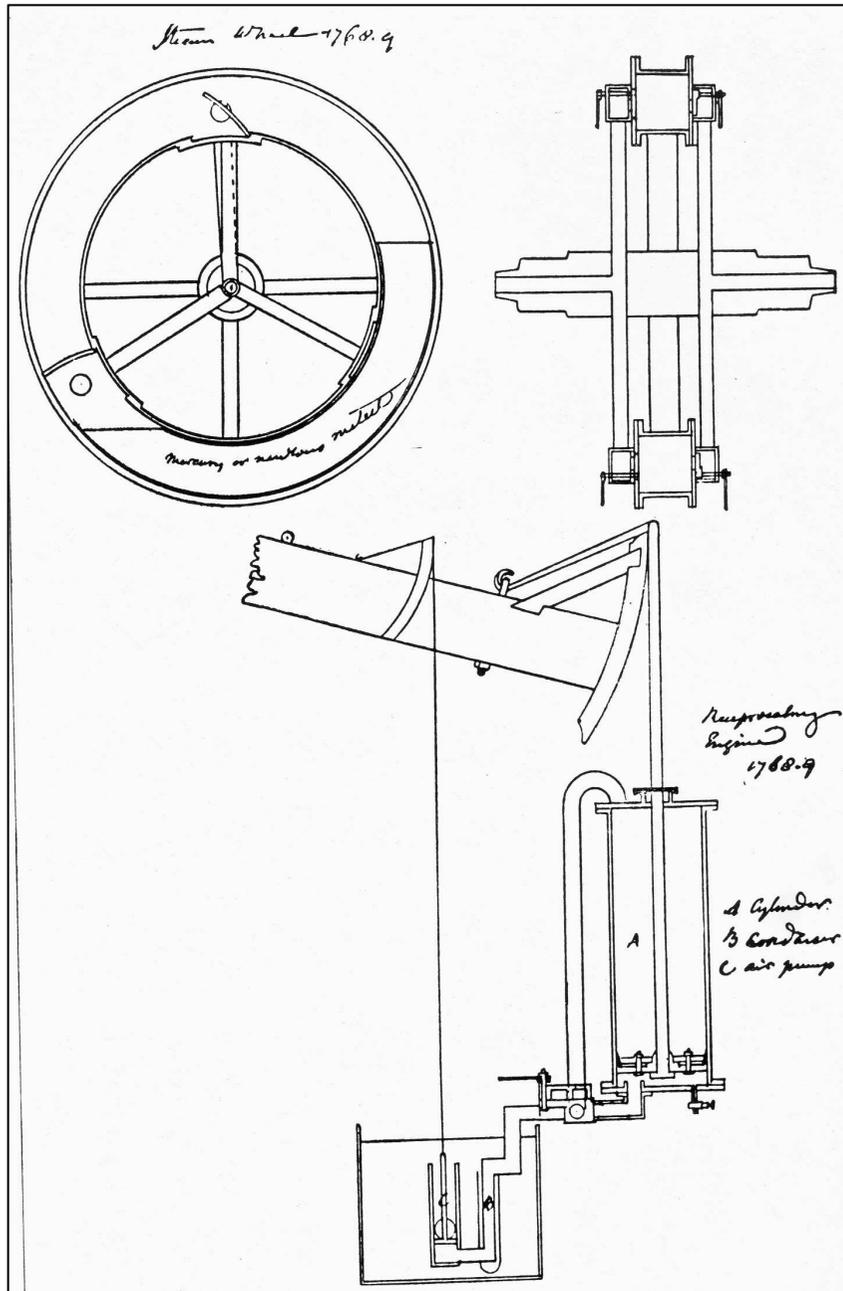
Energia. Coleção Aventura na Ciência (Editora Globo, 1994)

Termometria: medição do calor

Experiências de calorimetria: temperatura de equilíbrio resultante da mistura de água e outros líquidos: Jean Baptiste Morin (1661), G.W. Krafft (1744), W. Richmann (1747), J.C. Wilcke (1772)

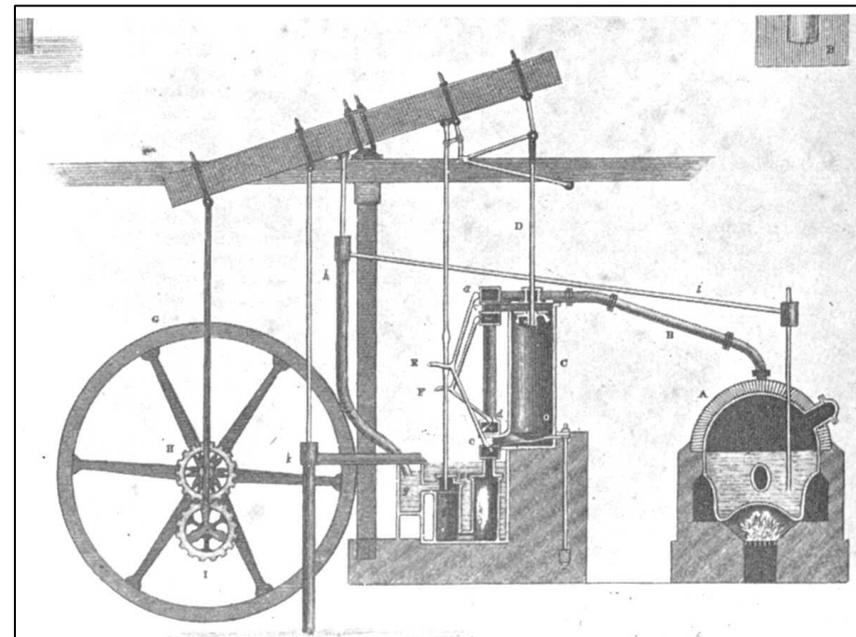


1760 - Joseph Black: no estudo da fusão do gelo descobre a noção de calor latente. Ele fez a distinção entre temperatura e calor. Black achava que a capacidade térmica era a quantidade de calor que uma substância pode reter. Mas, na realidade, trata-se da quantidade de energia necessária para se elevar a temperatura de uma substância até um dado valor.



James Watt (1736 – 1819)

Reconhece a relação ente a área compreendida numa curva P-V e o trabalho produzido pela máquina térmica. Fez importantes aperfeiçoamentos nas máquinas a vapor, a ponto de estimular a Revolução Industrial.



Termometria: medição do calor

1772 – Wilcke introduz – sem caracterizar - a noção de calor específico.

1783 – Lavoisier e Laplace, numa comunicação à Academia das Ciências de Paris, deram ao calor específico o seu conceito atual. Construção do primeiro *calorímetro* (1789)



Antoine-Laurent Lavoisier
(1743 – 1794)





Visão em corte de um *calorímetro de gelo* dos cientistas **Lavoisier** (1743-1794) e **Laplace** (1749-1827). Com este aparelho mede-se a quantidade de calor liberado por um objeto quente à medida que ele esfria. O objeto esfria até o ponto em que para de derreter o gelo, adquirindo a mesma temperatura deste. A água derretida é escoada pelo fundo do calorímetro. O peso dela determina a capacidade térmica do objeto.

Energia.
Coleção Aventura na Ciência
(Editora Globo, 1994)

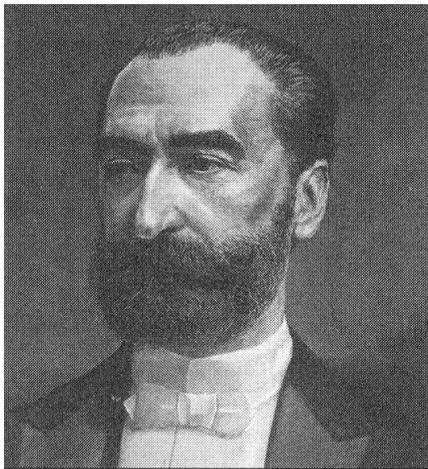
1813 – Delaroche e Bérard: medidas de calor específico de gases a P cte.

1819 – Clément e Desormes: determinação da razão $\gamma = C_P/C_V$

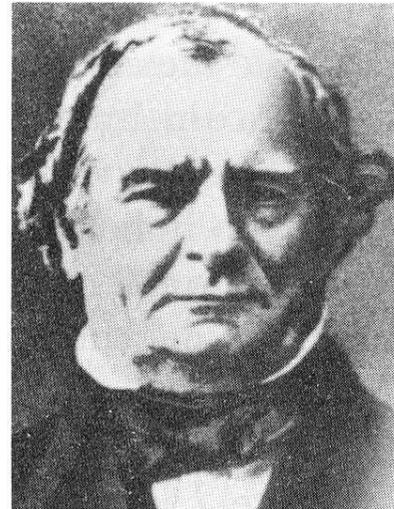
1820 – Dulong e Petit: medidas de calor específico de sólidos simples

1824 – Sadi Carnot: experiências com motor a vapor (a fonte de calor, a água e o vapor, e o condensador como recipiente de calor). Introduz o conceito de ciclo e estudou a transformação de calor em trabalho

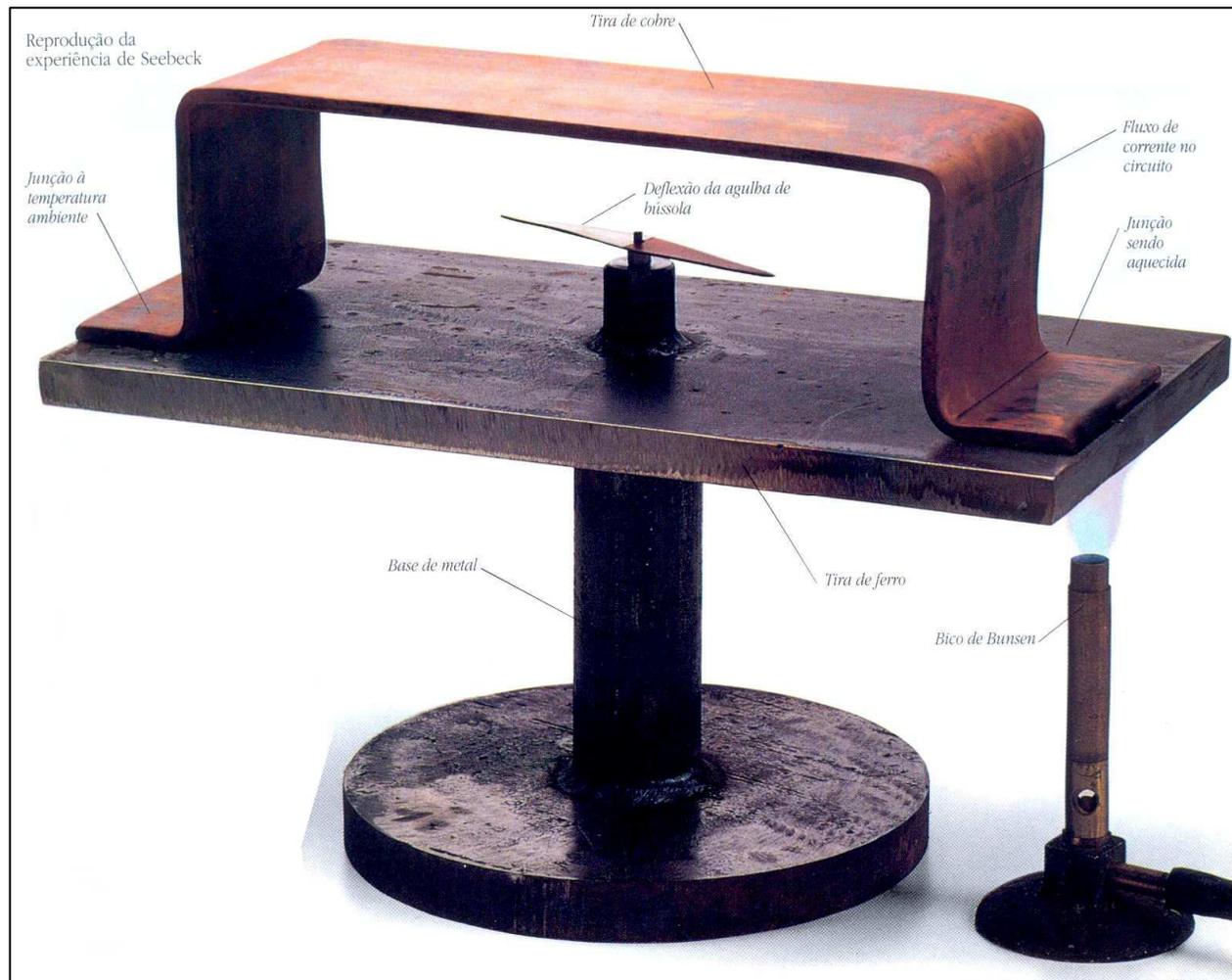
1834 – Clapeyron fornece o formalismo matemático e geométrico da teoria das máquinas térmicas de Carnot



Sadi Carnot



Clapeyron (1799 – 1864)



O efeito Seebeck (termoeletricidade)



Eletricidade
Coleção Aventura na Ciência
(Editora Globo, 1994)

Thomas Seebeck (1770-1831) estudou os efeitos do calor sobre condutores. Num circuito formado por duas tiras de metal, Seebeck aqueceu uma das extremidades da junção, observando o movimento de uma bússola entre as tiras. A corrente elétrica é gerada quando as junções estão com temperaturas diferentes, e o campo magnético produzido pela corrente desvia a agulha da bússola.



Calorímetro de gases

Projetado pelo inglês **Charles Boys** (1855-1944) para determinar quanta energia está contida num combustível fóssil. O gás é queimado no interior, aquecendo a água. Medindo-se a elevação da temperatura da água, pode-se calcular o valor calorífico do gás que queima.

Energia.
Coleção Aventura na Ciência
(Editora Globo, 1994)

Estudos de condutividade térmica

Em metais: Biot e Despretz (1816), Wiedemann e Franz (1853), Angström (1861), F. Neumann (1862), Kirchhoff (1880) e Kohlrausch (1900).

Em cristais: Sénarmont (1847), von Lang (1868), Jannettaz (1873) e Roentgen (1874)

Líquidos (água): Despretz (1839), Guthrie (1868), Winkelmann (1880) e Wachsmuth (1893)

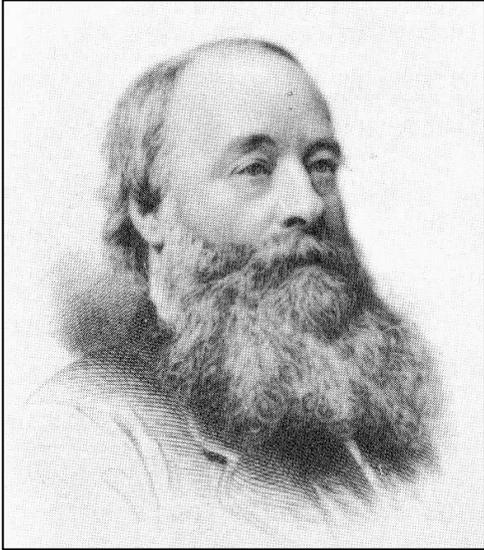
Gases: Magnus (1861), Narr (1871), Stefan (1872), Winkelmann (1872 a 1893) e Andrews

Teoria moderna do calor



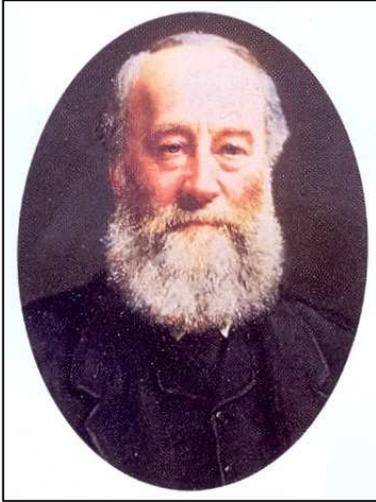
1842 – Julius R. von Mayer propõe que a energia de um sistema fechado é constante: Princípio da conservação da energia. Em 1845 fornece um valor ao equivalente mecânico da unidade de calor.

Teoria moderna do calor



1847 - James Joule estudou o trabalho realizado por um gás quando se expande e o calor gerado quando se comprime. Determinou a quantidade de trabalho necessária para gerar uma quantidade determinada de calor (a equivalência entre a energia mecânica e o calor).

Posteriormente, Hirrn (1858), Rowland (1880) e Miculescu (1892) determinam o equivalente mecânico do calor com maior precisão



AQUECIMENTO POR AGITAÇÃO

Joule sabia que o calor produzido em seu eletroímã giratório vinha da energia muscular empregada para girar a manivela. Por isso, queria encontrar a relação entre esse “trabalho” mecânico e o calor. Em sua experiência mais famosa, fez exatamente isso sem usar nenhuma corrente elétrica. Usou um aparelho dotado de uma roda de latão com pás que, movimentada por pesos em queda, agitava a água num recipiente de cobre.

À medida que os pesos desciam, adquiriam energia mecânica ou cinética (pág. 16) e giravam a roda. Joule repetiu o processo várias vezes e constatou que, a cada vez, a temperatura da água subia, numa graduação que dependia da altura da qual os pesos caíam. Isso demonstrava que a energia cinética dos pesos em queda passava a existir, depois, como energia térmica na água.



*Energia. Coleção
Aventura na Ciência
(Editora Globo, 1994)*

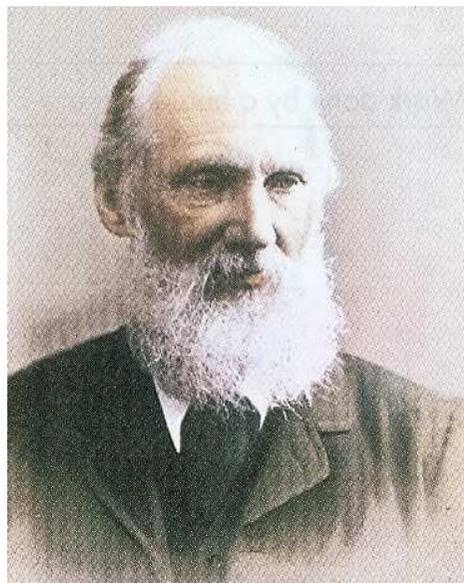


O Equivalente Mecânico do Calor

Este aparelho, feito em 1884, assemelha-se ao modelo de roda com pás de Joule, mas fornece um resultado mais preciso para o Equivalente Mecânico do Calor.

*Energia. Coleção
Aventura na Ciência
(Editora Globo, 1994)*

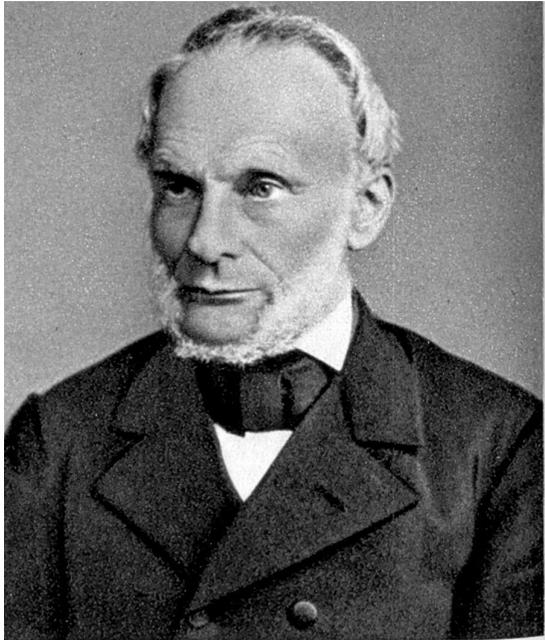
Teoria moderna do calor



1848 - William Thomson (feito **Lord Kelvin** por seu trabalho no desenho da bússola) propõe uma escala de temperatura em que a unidade de calor e de trabalho mecânico desenvolvido fosse sempre a mesma. Esta escala independente da substância utilizada ou do corpo. Ele também foi um pioneiro na engenharia elétrica e projetou o primeiro cabo telegráfico transatlântico

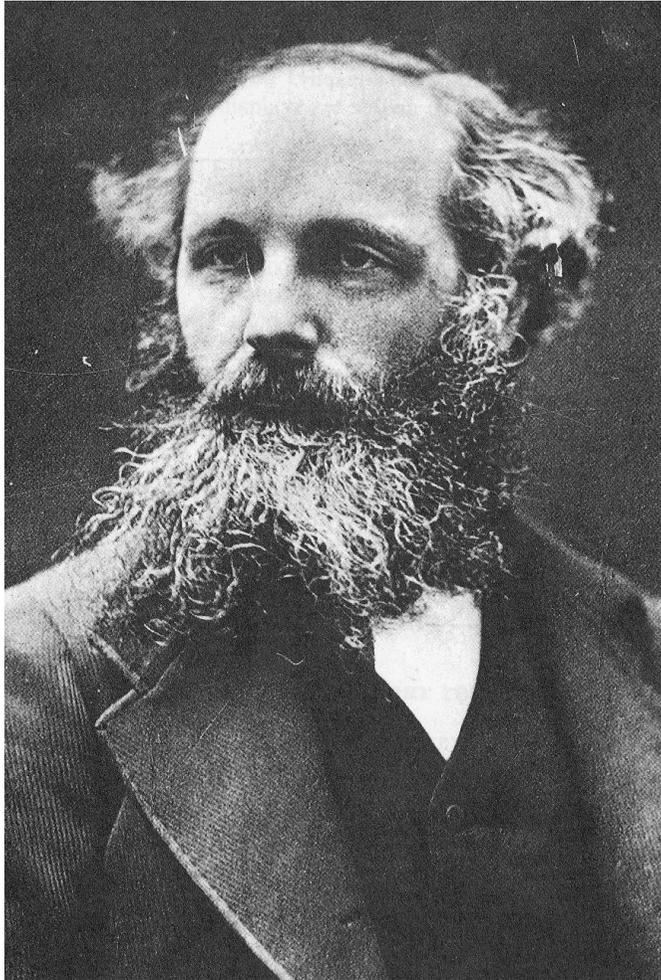
O valor de $1/(273)$ para o coeficiente de dilatação dos gases tinha sido encontrado por Gay-Lussac, Regnault (França) e por Magnus (Alemanha) A Lei de Charles (1746 – 1823) prevê que, se pudéssemos de alguma forma inventar um gás ideal para preencher um termômetro a gás, o volume aprisionado desapareceria completamente a $- 273.15$ C

Teoria moderna do calor



1850 – 1865 **Rudolf Clausius:**
formula a relação entre o fluxo de calor e o trabalho mecânico. Introduz o conceito de entropia (do grego, *tropé*, transformação). Enunciado da segunda Lei da Termodinâmica

O trabalho de Clausius e de Kelvin tornou claro que o calor não era nenhum misterioso fluido mas sim uma forma de **energia**.



1841 – Hess: a variação da energia interna depende somente dos estados inicial e final do sistema.

1858 – Clausius estuda os choques moleculares e introduz o conceito de percurso livre médio

1859 - James C. Maxwell formula a lei de distribuição de velocidades. Em 1871 publica a obra *The Theory of Heat*, onde expõe os fundamentos da termodinâmica.

Termodinâmica



FIGURA 7.22 Josiah Willard Gibbs
(1839–1903)

1876 – Willard Gibbs publica sua obra *On the Equilibrium of Heterogeneous Substances*, que marca o início da termoquímica. Introduz a regra de fases. Estudando as transformações a volume constante, ele introduz e a função termodinâmica G

Termodinâmica

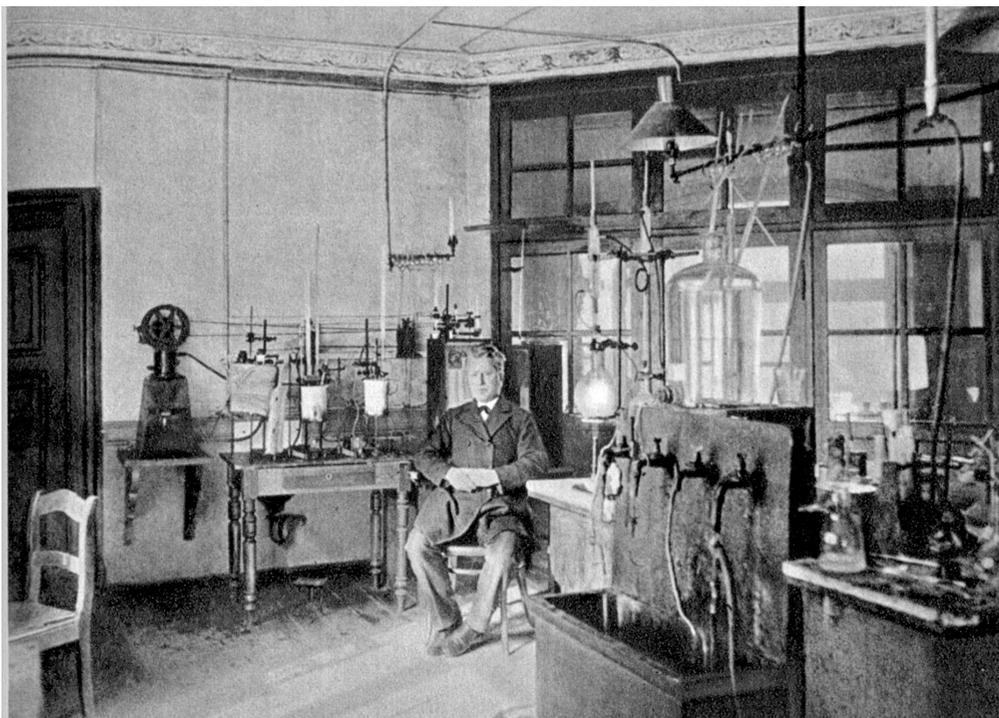


1877 – Boltzmann estabelece o vínculo entre o teorema de Clausius sobre o aumento da entropia e a probabilidade de estado de um sistema.

Interpretação estatística da entropia:

$$S = k_B \ln \Omega$$

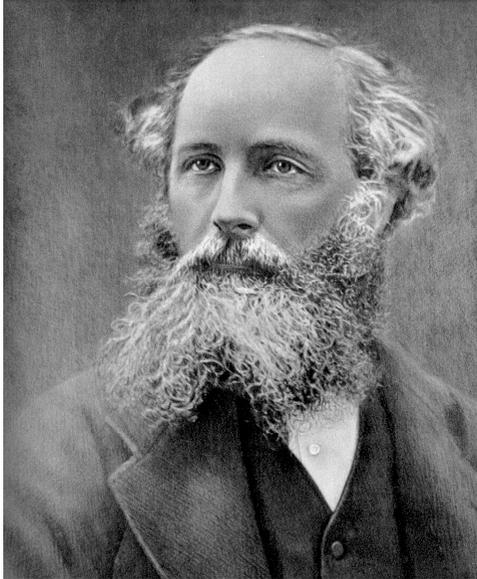
Termodinâmica



1878 – François Marie Raoult apresenta a sua lei sobre as soluções diluídas.

1882 – Hermann von Helmholtz: estudando as reações reversíveis introduz o conceito de energia livre.

1884 – Van't Hoff apresenta as leis da pressão osmótica



James Maxwell publica sua obra *Lectures on the Gas Theory*, introduzindo a termodinâmica estatística.

1897 – Max Planck publica seu *Treatise on Thermodynamics*, revisando noções anteriores da natureza do calor. Demonstra a conexão entre a 2ª Lei e o conceito de reversibilidade.



1901 – Gibbs apresenta uma exposição da mecânica estatística.

1906 – W. Nernst postula o Princípio de que a variação de entropia numa transformação a $T = 0 \text{ K}$, é nula



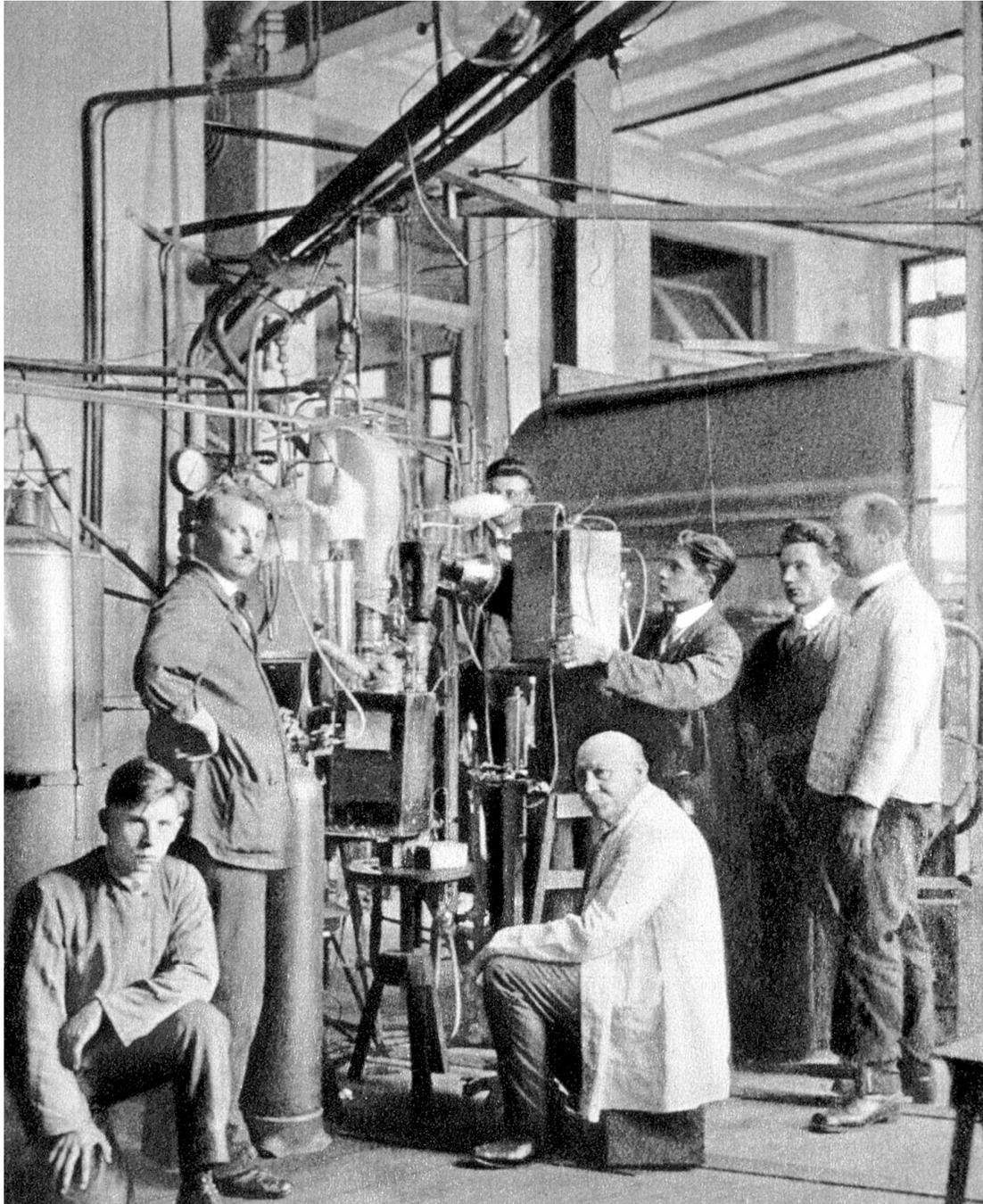
1908 – Henri Poincaré publica sua obra *Thermodynamique* onde estrutura a termodinâmica clássica com base em definições consistentes e quantidades mensuráveis

1909 – C. Carathéodory apresenta uma estrutura diferente da de Poincaré, introduzindo as paredes adiabáticas na discussão de trabalho e fornece um novo enunciado da 1ª Lei.

1933 – Gilbert N. Lewis e Merle Randall, introduzem o conceito de *atividade* de um constituinte de uma mistura e publicam *Thermodynamics and the Free Energy of Chemical Reactions* (1923) Em

1913 - 1927 – M Wolfke, Kamerlingh Onnes, Kapitza: propriedade de superfluidez do He(II), explicada por L.D. Landau em 1941

1929 – Leo Szilard: discute os conflitos entre a mecânica estatística e a termodinâmica



1908

H. Karmelinhg Onnes:
Liquefação do hélio a
4.2 K

1930 – 1934: Experiências de Zartman e Ko sobre a distribuição de velocidades das moléculas

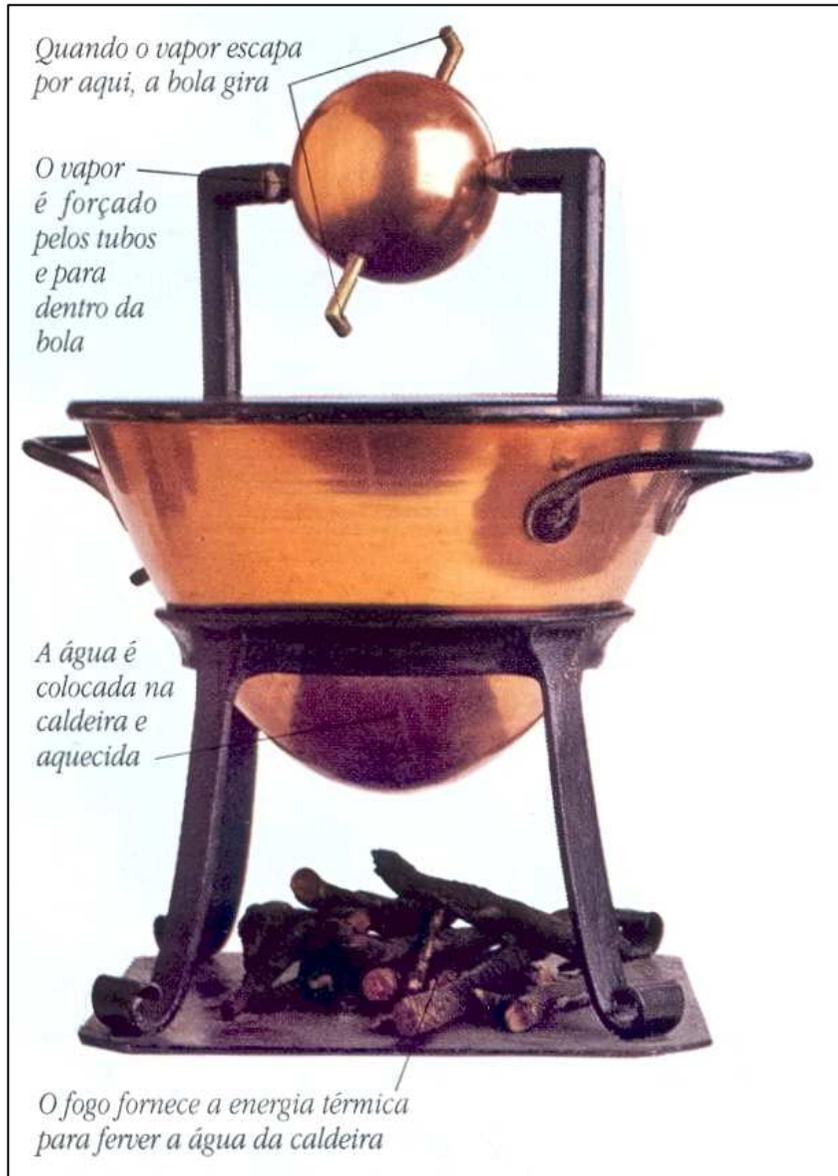
1951 – M.W. Zemansky: enunciado da terceira Lei da Termodinâmica

1955 – Experiências de Miller e Kusch sobre a distribuição de velocidades das moléculas de tálio e sua concordância com a distribuição de Maxwell - Boltzmann.

1964 – B. Mandelbrot, abordagem fenomenológica da termodinâmica

1965 – George Hatsopoulos e Joseph Keenan publicam o livro *Principles of General Thermodynamics*

Desenvolvimento das máquinas de vapor

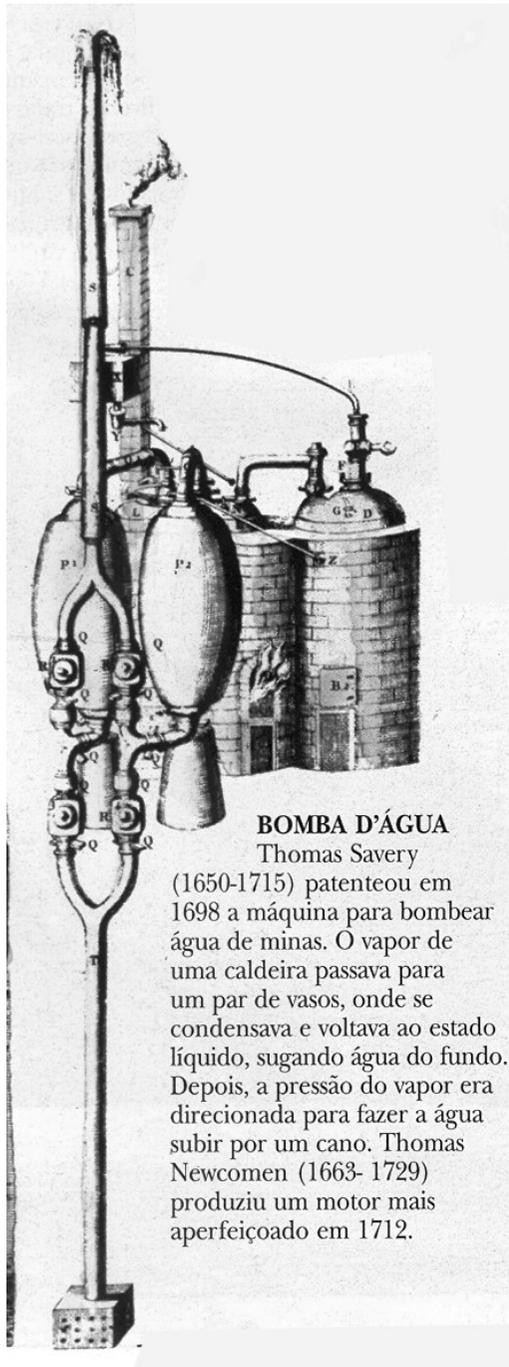


O engenheiro grego **Hero de Alexandria** (100 d.C.) inventou a *aelolípila*, um motor a vapor simples. O vapor liberado pela água fervida dentro de uma esfera saía por bicos recurvos, fazendo a esfera girar.

Energia. Coleção Aventura na Ciência
Invenções. Coleção Aventura Visual
(Editora Globo, 1994)

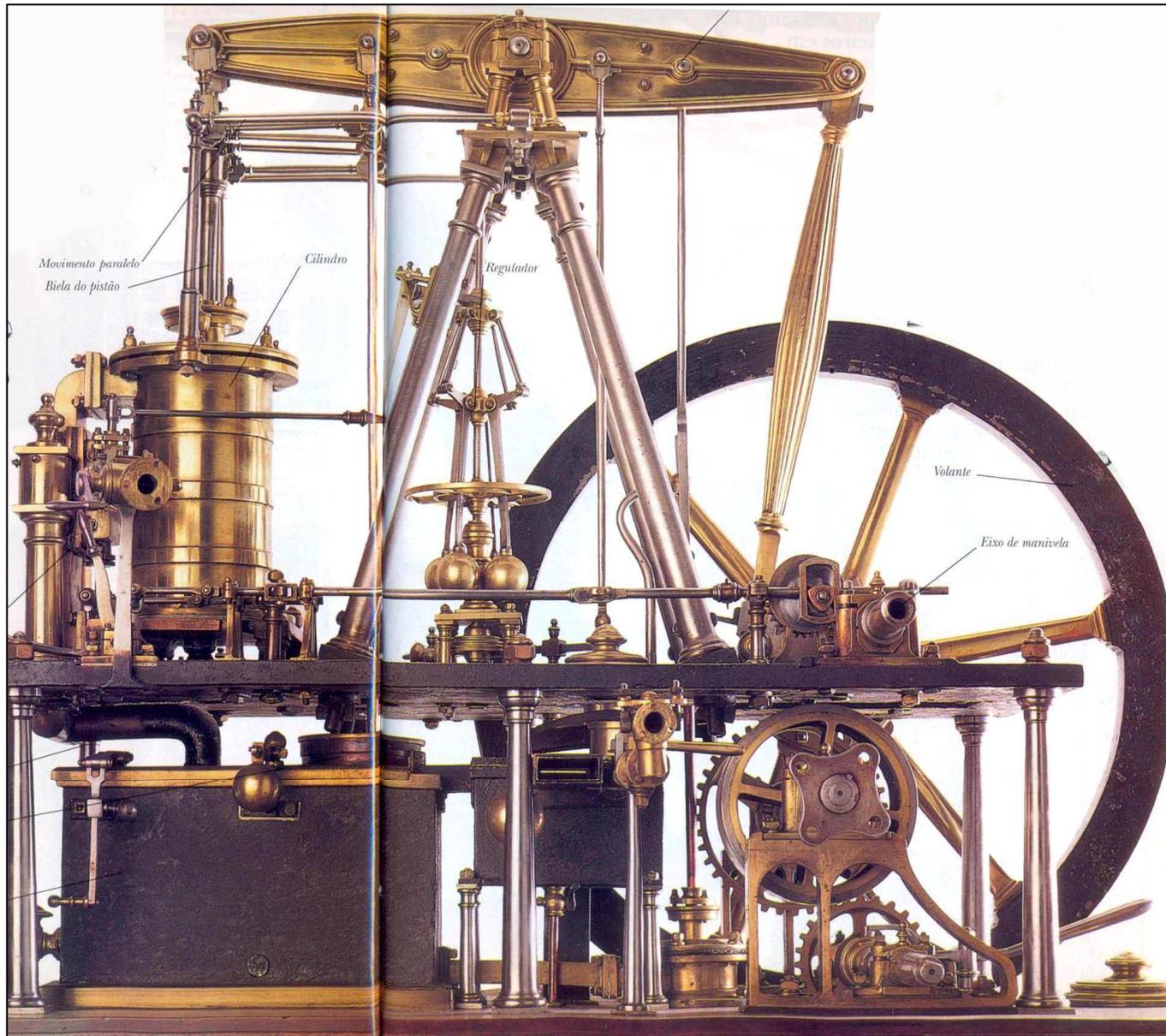
Bomba de água de Savery

Esta bomba de água desenvolvida por Thomas Savery era usada para drenar a água de minas inundadas



Energia. Coleção Aventura na Ciência
Invenções. Coleção Aventura Visual
(Editora Globo, 1994)





Motor de haste de Newcomen (1712)

A haste transferia potência de um pistão que se movimentava dentro de um cilindro. O vapor entrava no cilindro quando o pistão subia, e era condensado. A pressão do ar forçava o pistão para baixo.

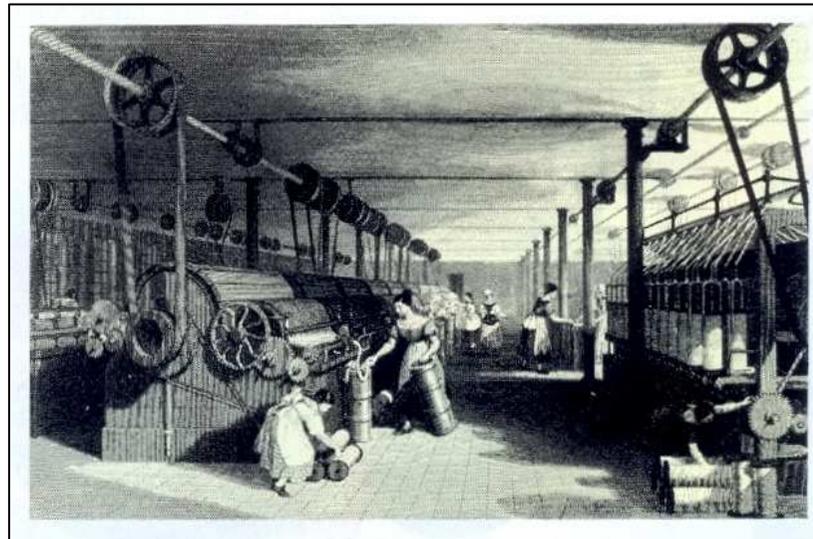
Invenções.
Coleção Aventura
Visual
(Ed. Globo, 1994)

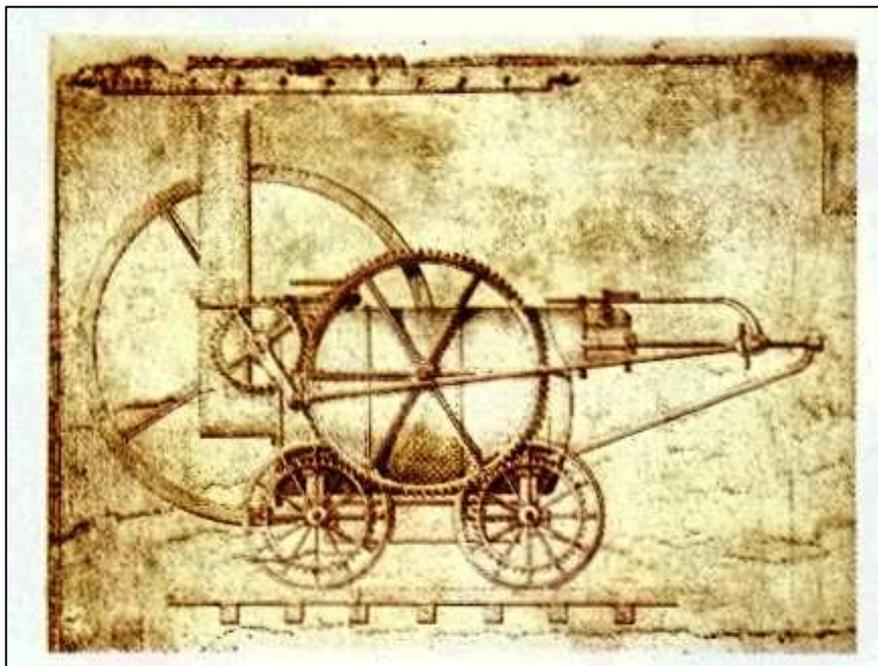


James Watt (1736 – 1819)

Engenheiro escocês que desenvolveu a primeira máquina a vapor eficiente. Estas máquinas impulsionaram a Revolução Industrial. Suas máquinas faziam uso de um tipo de engrenagem de dentes retos, que transformava o movimento de cima para baixo do pistão em um movimento giratório que acionava um eixo.

Energia. Coleção Aventura na Ciência
(Editora Globo, 1994)





Richard Trevithick (1771 – 1833)

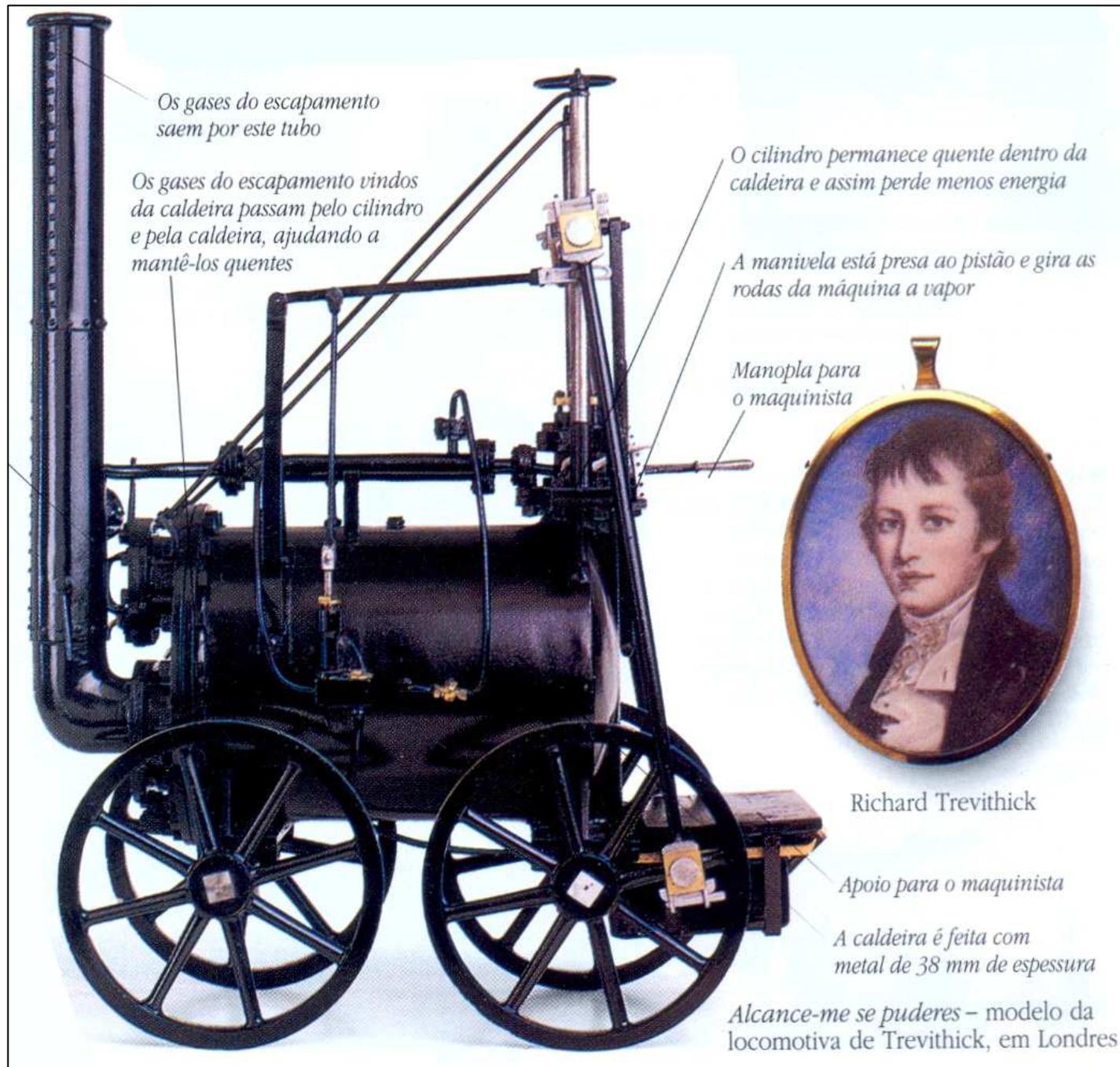
Construiu a primeira locomotiva a vapor em 1803. A figura mostra o desenho original da sua versão de 1805. O movimento para trás e para frente do pistão fazia as rodas girarem por meio de engrenagens. A primeira locomotiva Trevithick foi testada numa mina de carvão no sul do País de Gales, onde puxou cinco vagões e setenta homens por uma distância de 15 km a uma velocidade de 8 km/h



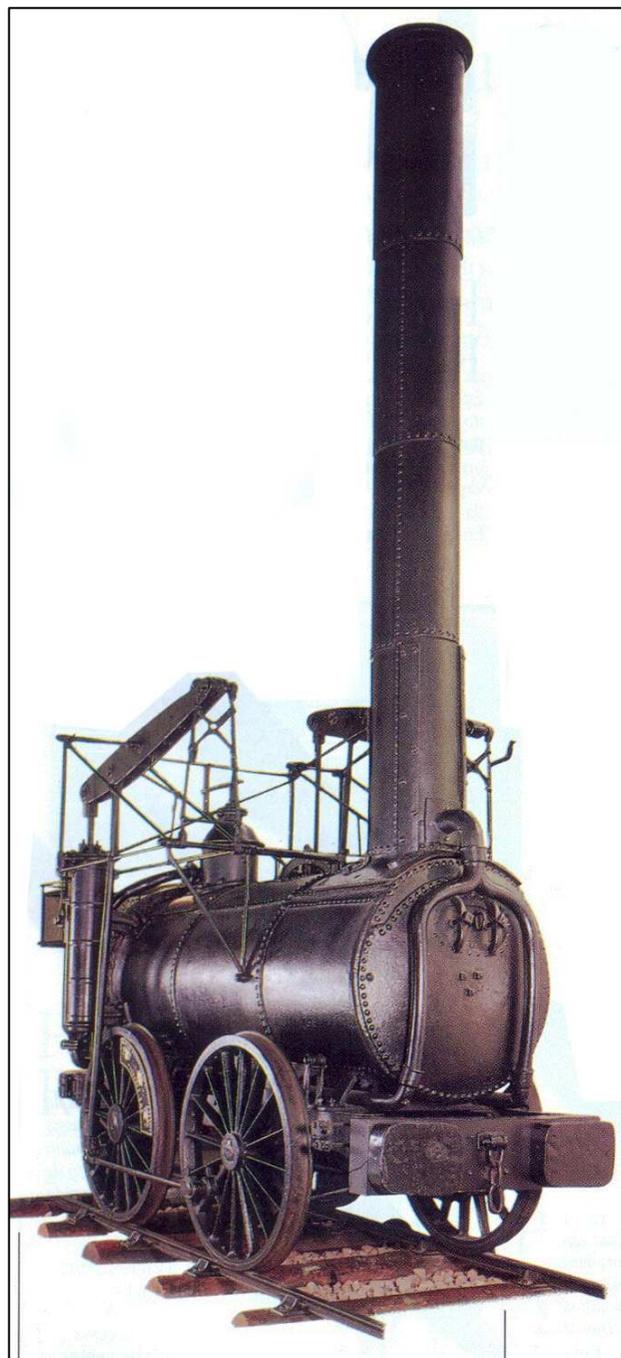
A PRIMEIRA LOCOMOTIVA

Richard Trevithick (1771- 833), um engenheiro de minas britânico, desenvolveu um pequeno motor a vapor de alta pressão, que usou para acionar a primeira locomotiva a vapor, em 1802. George Stephenson (1781- 848) construiu sua primeira locomotiva, a *Blücher*, em 1814. Logo vieram outras, como a *Rocket*, o primeiro veículo mais rápido que um cavalo, com velocidade de 47 km/h.

Força e Movimento.
Coleção Aventura na Ciência
Invenções. Coleção Aventura Visual
(Editora Globo, 1994)



*Energia. Coleção
Aventura na Ciência
(Editora Globo, 1994)*

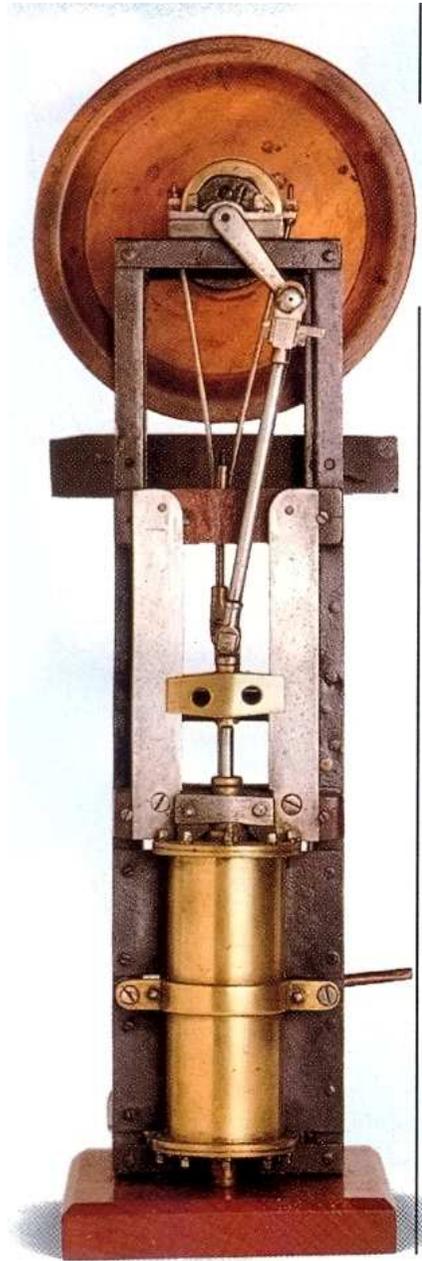


A locomotiva **Azenoria** surgiu em 1829. Possuía quatro rodas, uma caldeira e uma chaminé bem alta. Esta melhorava o fluxo de ar sobre o fogo e tornava a locomotiva mais eficiente.



O primeiro navio a cruzar o Atlântico foi o **Savannah**, em 1819. Ele partiu de New York (USA) para Liverpool (Inglaterra), numa viagem de 21 dias. O navio usava motor e velas. O primeiro navio movido apenas a vapor foi o **Sirius**, que cruzou o Canal da Mancha em 1838.

Invenções. Coleção Aventura Visual (Ed. Globo, 1994)



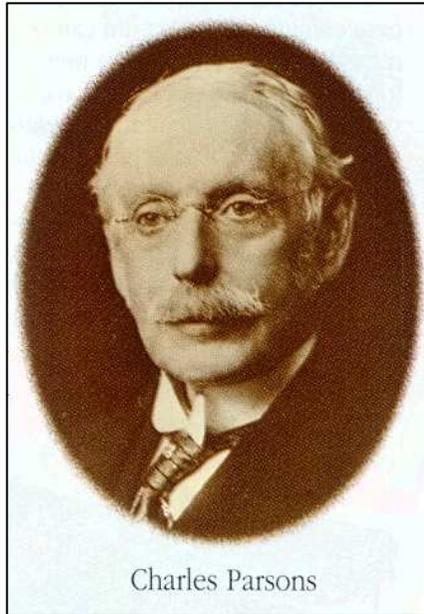
Aerial Steam Carriage

O primeiro motor aéreo movido a vapor desenvolvido pelos ingleses ***William Henson*** e ***John Stringfellow*** em 1845. Este protótipo mostrou duas desvantagens: seu motor era frágil e ao mesmo tempo pesado demais.

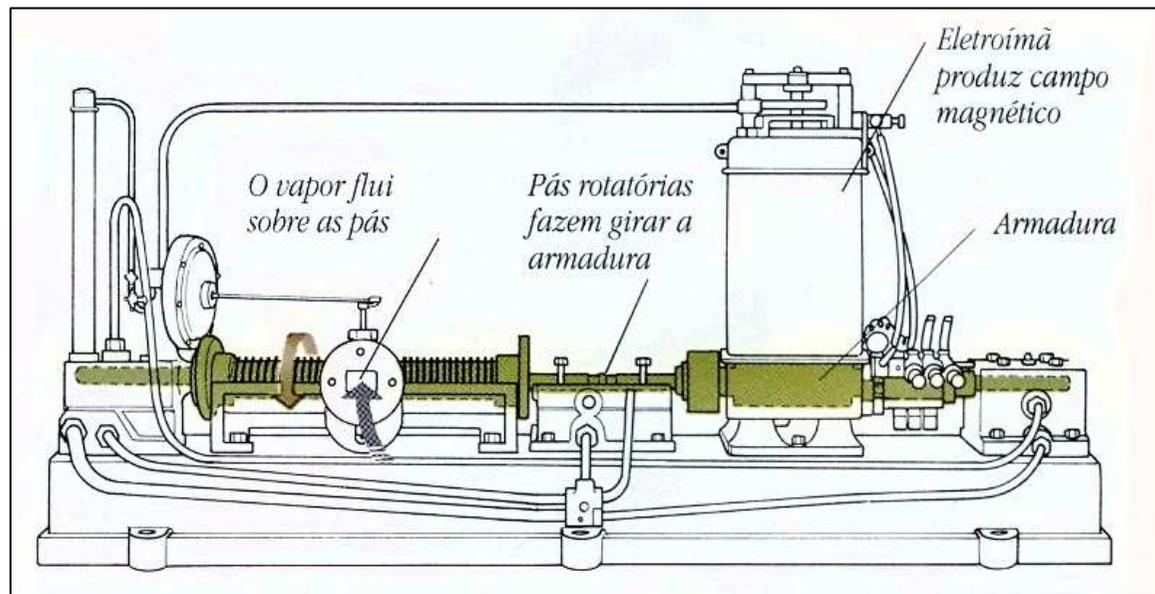
Em 1876, o alemão ***Nikolaus Otto*** foi o primeiro a fabricar e vender um motor de quatro tempos. Uma de suas principais características é o tempo de compressão: quando o combustível é um vapor sob pressão, aumenta a liberação de energia para o movimento.



O livro de perguntas e respostas. Coleção Aventura Visual Energia. Coleção Aventura na Ciência (Ed. Globo, 1994)



Em 1884, **Charles Parsons** patenteu seu projeto para uma turbina na qual apenas o vapor faz girar o eixo. Antes disso, a pressão de vapor impulsionava os pistões (nos cilindros) ligados a manivelas que giravam o eixo. O modelo de Parson era menor, mais eficiente e produzia menos ruído e vibrações. Vapor de alta pressão a 200 °C incidia sobre as pás da turbina, fazendo girar o dinamo com rapidez. Os primeiros geradores a turbina produziam cerca de 4 kW de potência.



*Energia.
Eletricidade*
Coleção Aventura na Ciência
(Editora Globo, 1994)

Referências bibliográficas

- Colin A. Ronan, *História Ilustrada da Ciência*. Univ. de Cambridge (Zahar, 1987)
- Freeman J. Dyson, *Scientific American* 191 (3) 58 – 63 (1954)
- D.S.L. Cardwell, *La Recherche* 5 (48), 726 - 733 (Sept. 1974)
- G.N. Hatsopoulos, J.H. Keenan, *Principles of General Thermodynamics* (Wiley 1965)
- Robert Locqueneux, *Histoire de la Physique*. Collection Que sais je? (PUF 1987)
- Jose Maria F. Bassalo, *Crônicas da Física*, Tomo 3 (Editora UFPA, Belém, 1992)
- René Taton (direção), *Historia Geral das Ciências* (Difusão Europeia do Livro, 1960)
- Armando Gibert, *Origens Históricas da Física Moderna*. Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 1982
- Raymond A. Serway, *Physics* (4th edition, Saunders College, 1996)
- Nelson Studart: *Historia da Física*. Apresentação em power point (UFSCar)