

# Nascimentos da Física

José Maria Filardo Bassalo

Departamento de Física da UFPA,

66075-900 - Belém, Pará

e-mail: bassalo@amazon.com.br

home-page: <http://amazon.com.br/bassalo>

Trabalho recebido em 6 de junho de 1996

Com este trabalho, iniciamos uma nova saga. Desta vez, a exemplo do escritor uruguaio Eduardo Hughes Galeano (1940- ) em sua fantástica trilogia **Memória do Fogo (Nascimentos, 1986; As Caras e as Máscaras, 1985; O Século do Vento, 1988** - Editora Nova Fronteira), apresentaremos em forma de verbetes, e na ordem cronológica (seguindo a divisão clássica das idades históricas), os principais fatos (*nascimentos*) referentes aos conceitos físicos, os quais serão apresentados por temas separados. Para isso, basicamente, usaremos os dados que coletamos nos quatro tomos de nossas **Crônicas da Física** (EUFPA: 1987, 1990, 1992, 1994) e nas referências aí indicadas.

With this work, we begin a new saga. This time, as the Uruguayan writer Eduardo Hughes Galeano (1940- ) made in his fantastic trilogy **Memória do Fogo (Nascimentos, 1986; As Caras e as Máscaras, 1985; O Século do Vento, 1988** - Editora Nova Fronteira), we present in entries, and in chronological order (following the classical division of historical ages), the main events (*births*) concerned to the physical concepts, which will be presented in separated subjects. For that, basically, we use the data that we gather in our four books **Crônicas da Física** (EUFPA: 1987, 1990, 1992, 1994) and in the references therein.

## Idade Moderna: Calor

### Primeira Metade do Século 19 (1801-1850)

Em 1802, nos *Annales de Chimie 43*, o químico francês Joseph Louis Gay-Lussac (1778-1850) publicou um trabalho no qual descreveu suas experiências sobre a expansão térmica do ar e de outros gases, e que apresentaram um resultado semelhante ao obtido pelos físicos franceses Guillaume Amontons (1663-1705), em 1702, e Jacques Alexandre Cesar Charles (1746-1823), em 1787. Nessas experiências, chegou a determinar o **coeficiente de expansão cúbica**  $\alpha$  de todos os gases, obtendo o valor de  $\frac{1}{266,66}$ .

Em 1802, o químico inglês John Dalton (1766-1844) observou que para atingir uma temperatura de  $-266,66^\circ\text{C}$ , o volume de qualquer gás deveria se anular; portanto, se fosse possível atingir essa temperatura, qualquer gás desapareceria. Em vista disso, Dalton designou essa temperatura de **zero absoluto**. Ainda

nesse ano de 1802, Dalton demonstrou que se um gás é composto de uma mistura de gases, então a pressão total é a soma das pressões parciais dos gases componentes.

Em 1803, foi publicado, postumamente, o livro do químico escocês Joseph Black (1728-1799), intitulado *Lectures on the Elements of Chemistry (Conferências sobre Elementos de Química)*.

Em 1803, o general e engenheiro militar francês Lazare Nicolas Marguerite Carnot (1753-1823) fez um estudo sobre a eficiência das máquinas em geral, ocasião em que tratou com a noção de **energia potencial** à qual deu o nome de **força viva virtual**.

Em 1804, nas *Philosophical Transactions of the Royal Society of London 94*, o físico anglo-norte-americano Sir Benjamin Thompson, Conde de Rumford (1753-1814) registrou uma série de experiências que realizou sobre a radiação calorífica. Por exemplo, para demonstrar que o calor se propagava no vácuo, colo-

cou um termômetro no interior de um balão rarefeito, e levou-o, fechado, a um recipiente com água quente. Ao submergi-lo, observou uma pequena alteração na temperatura do termômetro. Também observou que a temperatura de um corpo enegrecido se relacionava com a intensidade da radiação solar, e que as superfícies que irradiavam calor mais fracamente eram aquelas que o refletem mais intensamente.

Em 1804, o físico e matemático escocês Sir John Leslie (1766-1832) publicou o livro intitulado *Experimental Inquiry into the Nature and Propagation of Heat (Indagação Experimental sobre a Natureza e a Propagação do Calor)*, no qual descreveu suas experiências sobre a radiação do calor, obtendo resultados semelhantes aos de Rumford.

Em 1804, o físico francês Jean Baptiste Biot (1774-1862) realizou um trabalho no qual estudou a condução do calor nas barras metálicas, ocasião em que fez a distinção entre condução interna e radiação externa. Esse trabalho, contudo, apresentava uma grande dificuldade pois a equação diferencial proposta por Biot para estudar esse problema calorífico, qual seja:  $d^2T - k T dx = 0$ , onde  $T$  significava a temperatura, e  $k$  a condutividade térmica, não representava um modelo físico adequado para tratar o problema da condução do calor, já que não levava em consideração o tempo. Essa dificuldade foi contornada pelo matemático francês Jean Baptiste Joseph, Barão de Fourier (1768-1830), em 1807, ao apresentar à Academia Francesa de Ciências, sua célebre equação diferencial da condução do calor.

Em 1805, no *Nicholson's Journal 11*, Rumford apresentou o resultado de uma experiência na qual encontrou que a densidade máxima da água ocorria em torno de  $41^\circ\text{F}(5^\circ\text{C})$ . No entanto, não apresentou nenhuma explicação para essa anomalia, uma vez que a mistura de água e álcool utilizada em sua experiência, acompanhava a regra geral das outras misturas, ou seja, a de diminuir de volume na medida em que a temperatura também diminuía.

Em 1807, o físico e médico inglês Thomas Young (1793-1829) publicou o livro intitulado *Lectures on Natural Philosophy (Conferências sobre Filosofia Natural)*, no qual usou o termo **energia** no sentido hoje conhecido, qual seja, a capacidade de realizar trabalho.

Em 1807, Fourier comunicou à Academia Francesa de Ciências uma memória sobre a difusão do calor em corpos de formas especiais (retângulo, anel, esfera, cilin-

dro e prisma), baseada na equação de difusão:

$$\frac{\partial^2 v}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 v}{\partial z^2} = k \frac{\partial v}{\partial t}.$$

Observe-se que os examinadores desse trabalho designados pela Academia para estudar essa publicação, foram os matemáticos franceses Gaspard Monge (1746-1818), Sylvestre François Lacroix (1765-1843), Pierre Simon, Marquês de Laplace (1749-1827) e Joseph Louis, Conde de Lagrange (1736-1813); os três primeiros foram favoráveis à sua publicação, porém, Lagrange foi contra. O argumento usado por este matemático foi o de simplesmente rejeitar a função apresentada por Fourier para expressar a condição inicial da temperatura (a hoje famosa **série de Fourier**):

$$f(x) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} f(t) dt + \frac{1}{\pi} \sum_{r=1}^{\infty} [\cos rx \int_{-\pi}^{\pi} f(t) \cos rt dt + \sin rx \int_{-\pi}^{\pi} f(t) \sin rt dt],$$

por não acreditar que as funções pudessem ser representadas por séries trigonométricas. Lagrange mantinha essa opinião desde a década de 1750, quando trabalhou no problema da corda vibrante.

Em 1808, Gay-Lussac e o químico francês Louis Jacques Thenard (1777-1857) realizaram experiências com gases e observaram que sob pressão e temperatura constantes um volume de gás oxigênio se combina exatamente com dois volumes de gás hidrogênio para formar dois volumes de vapor d'água. Observaram mais ainda que um volume de gás nitrogênio se combina com um volume de gás oxigênio para formar dois volumes de óxido nítrico. Esses resultados ficaram conhecidos como a famosa **lei dos volumes** ou **lei de Gay-Lussac**: - "Se os gases A e B se combinam para formar um composto C, os três volumes relativos podem ser representados por números inteiros".

Em 1808, Dalton publicou o livro intitulado *New System of Chemical Philosophy (Novo Sistema de Filosofia Química)*, no qual apresentou a seguinte lei: - "Se dois gases A e B formarem mais de um composto, as massas de A que se combinam com a mesma massa de B, nos diferentes compostos, devem ter, como razões, números inteiros". Essa lei ficou conhecida como a **lei das proporções múltiplas** ou **lei de Dalton**.

Em 1810, a Academia Francesa de Ciências ofereceu um prêmio a quem resolvesse o problema da condução do calor.

Em 1811, Fourier preparou um trabalho para concorrer ao prêmio da Academia Francesa de Ciências, instituído em 1810, para resolver o problema da condução do calor. Nesse trabalho (uma versão revisada do de 1807), Fourier estudou a difusão do calor em corpos infinitos. No entanto, como nesses casos a periodicidade das chamadas **séries de Fourier** não era capaz de representar as condições iniciais do problema, Fourier substituiu-as por uma integral (mais tarde conhecida como **integral de Fourier**):

$$f(x) = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} f(t) dt \int_0^{\infty} \cos [q(x - t)] dq .$$

Nesse trabalho, as suas últimas seções foram dedicadas aos aspectos físicos do calor, principalmente o problema da intensidade de sua radiação.

Em 1811, no *Journal de Physique* 73, o físico e químico italiano Amedeo Avogadro (Conde de Quaregna e de Cerreto) (1776-1856) enunciou a sua famosa hipótese segundo a qual “todos os gases à mesma temperatura e pressão contêm o mesmo número de partículas por unidade de volume”. Contudo, teve o cuidado de especificar que as partículas referidas poderiam ser **átomos** ou **moléculas**, fazendo, desse modo, a distinção entre esses dois tipos de partículas. Observe-se que essa **hipótese de Avogadro** não foi levada em consideração pelos melhores químicos da época, particularmente Dalton.

Em 1813, o químico sueco Jöns Jakob Berzelius (1779-1848) apresentou a nomenclatura química, usada até hoje.

Em 1813, nos *Annales de Chimie* 85, o físico francês Jacques Étienne Bérard (1789-1869) descreveu uma experiência sobre a polarização dos raios caloríficos, apenas na região luminosa.

Em 1814, nas *Denks. d. Kgl. Akademie Wissenschaften zu München* 5, o físico alemão Joseph von Fraunhofer (1787-1826) descreveu suas observações sobre a presença de linhas escuras no espectro solar, mais tarde conhecidas como **raias de Fraunhofer**.

Por volta de 1815, o matemático francês Siméon Denis Poisson (1781-1840) aplicou o método do desenvolvimento em séries trigonométricas, desenvolvido por Fourier, em 1807, na solução de alguns problemas de condução do calor.

Em 1815, o químico inglês William Prout (1785-1850) formulou a hipótese de que os pesos atômicos dos elementos químicos eram múltiplos inteiros do peso atômico do hidrogênio.

Em 1816, nos *Annals of Philosophy* 8, o físico e matemático inglês John Herapath (1790-1869) apresentou sua teoria sobre os gases, análoga à de Bernoulli, porém, com a hipótese de que a temperatura era proporcional ao momento linear das moléculas, ao invés de ser com a energia cinética, conforme mais tarde seria demonstrado. Apesar disso, Herapath conseguiu explicar mais ou menos a mudança de estado, a difusão e a propagação do som.

Em 1816, Biot mediu o fluxo de calor em barras metálicas.

Em 1817, nos *Annals of Philosophy* 9, o físico J. B. Emmett publicou um trabalho no qual desenvolveu um modelo para explicar as experiências de Rumford por intermédio da teoria do calórico. Nesse modelo, o átomo era envolvido por uma atmosfera de calórico cuja densidade diminuía mais rapidamente do que a intensidade da força gravitacional. Porém, enquanto a gravidade atraía os átomos segundo a lei newtoniana (1665), a atmosfera calórica causava uma repulsão entre eles, repulsão essa que obedecia a uma lei logarítmica análoga à lei da atmosfera apresentada pelo físico e astrônomo inglês Edmund Halley (1656-1742), em 1686.

Em 1818, nos *Annales de Chimie* 9, Gay-Lussac descreveu suas experiências sobre a produção de frio pela expansão de gases, ocasião em que colocou dúvida sobre o zero absoluto.

Em 1818, nos *Annales de Chimie et de Physique* 7, o químico francês Pierre Louis Dulong (1785-1838) e o físico, também francês, Alexis Thérèse Petit (1791-1820) publicaram um trabalho no qual confirmaram uma previsão teórica do modelo do calórico, isto é, a de que a dilatação de um corpo não é uma função uniforme da temperatura.

Em 1818, Berzelius publicou a primeira tabela de pesos atômicos de 42 elementos, tomando como base o peso atômico do oxigênio.

Em 1819, nos *Annales de Chimie et de Physique* 10, Dulong e Petit apresentaram o resultado de seus estudos sobre o calor específico. Usando o método do resfriamento bastante aperfeiçoado por eles, mediram o calor específico de vários sólidos (bismuto, chumbo, cobalto, cobre, enxofre, estanho, ferro, níquel, ouro, platina, prata, telúrio e zinco), tomando como base o da água. Por outro lado, ao tomarem, também, como base o peso atômico do oxigênio e considerando-o como unitário, Dulong e Petit descobriram que o produto do

calor específico de cada sólido considerado pelo seu respectivo pêso atômico é sempre constante e  $\sim 0.38$ . Em consequência desse resultado, enunciaram (a hoje conhecida **lei de Dulong-Petit**): - “Os átomos de todos os corpos simples têm exatamente a mesma capacidade para o calor”.

Em 1820, nos *Annals of Philosophy 16*, Emmett voltou a apresentar o seu modelo do calórico, apresentado em 1818. Nesse modelo, o átomo era envolvido por uma atmosfera de calórico cuja densidade diminuía mais rapidamente do que a intensidade da força gravitacional. Porém, enquanto a gravidade atraía os átomos segundo a lei newtoniana (1665), a atmosfera calórica causava uma repulsão entre eles, repulsão essa que obedia a uma lei logarítmica análoga à lei da atmosfera halleyana (1686). Segundo esse modelo, os estados sólido, líquido e gasoso eram explicados pelo balanço entre essas forças. No estado sólido, por exemplo, a força gravitacional suplantava a repulsão calórica, resultando a rigidez entre os átomos. Já nos líquidos, o conteúdo calórico era muito alto, o suficiente para enfraquecer essa rigidez. Por fim, no estado gasoso, a repulsão calórica era muito maior do que a gravitacional.

Em 1820, Herapath submeteu à *Royal Society of London* seu trabalho sobre os gases, formulado em 1816. Contudo, esse trabalho foi rejeitado por “não apresentar profundo estudo matemático”, segundo escreveu o Presidente dessa Sociedade, o químico inglês Sir Humphry Davy (1778-1829).

Em 1821, nos *Annals of Philosophy 1*, Herapath publicou seu trabalho sobre os gases, desta vez um pouco mais elaborado matematicamente.

Em 1821, nas *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, Davy publicou um artigo no qual registrou que arames de metais diferentes apresentavam resistências elétricas também diferentes e, em vista disso, ordenou os metais segundo a sua condutibilidade. Registrou, também, que essas resistências variavam com a temperatura, ao observar que um fio, levado ao rubro fraco pela passagem de uma corrente elétrica, perdia essa coloração quando esquentado pela chama de uma vela.

Em 1821, o físico russo-alemão Thomas Johann Seebeck (1770-1831) colocou um disco de bismuto sobre uma placa de prata e uniu-os por meio de fios a um galvanômetro. Pois bem, ao apertar com a mão esses fios contra o disco de bismuto, percebeu que o

galvanômetro registrava uma **polarização magnética** (corrente elétrica, conforme mais tarde foi identificada). Substituindo o bismuto por antimônio, Seebeck observou que a “polarização” invertia de sentido e, de pronto, identificou esse fenômeno como sendo devido ao calor de sua mão, razão pela qual denominou-o de **efeito termoelétrico** (mais tarde denominado **efeito Seebeck**). Em vista disso, construiu um **termoelemento** constituído de um retângulo com duas bandas metálicas soldadas entre si nas extremidades, no qual uma agulha magnética era desviada quando as soldas eram submetidas a uma diferença de temperatura.

Em 1822, Fourier publicou seu famoso livro *Théorie Analytique de la Chaleur* (*Teoria Analítica do Calor*) no qual demonstrou que a condução do calor em um sólido isotrópico e homogêneo satisfaz a seguinte equação diferencial (na notação atual):  $\Delta T(x,y,z,t) + \frac{1}{k} \frac{\partial T}{\partial t} = 0$ , onde  $T$  é a temperatura do material,  $k$  é a sua condutividade térmica,  $t$  é o tempo, e  $\Delta$  é o operador laplaciano. Uma parte do trabalho exposto nesse livro foi desenvolvido por Fourier, em 1807 e 1811. Nesse livro, há dois importantes aspectos pioneiros. Pela primeira vez uma equação física foi examinada sob o ponto de vista da consistência das unidades físicas das grandezas nelas envolvidas, podendo então Fourier ser considerado o iniciador da Análise Dimensional; e, também, pela primeira vez, um fenômeno físico foi estudado no âmbito matemático, o mais geral possível, através de uma equação diferencial. (É oportuno observar que na solução de sua equação, Fourier encontrou as hoje famosas **séries de Fourier**, envolvendo as funções trigonométricas.)

Em 1822, nos *Annales de Chimie et de Physique 21*, o físico francês Charles Cagniard de la Tour (1777-1859) publicou um trabalho no qual demonstrou que certos líquidos, tais como o éter, o álcool e a água, quando esquentados em tubos de vidro hermeticamente fechados, tornavam-se, aparentemente, reduzidos a vapor em um espaço que variava de duas a quatro vezes o volume original do líquido considerado.

Em 1822-1823, os trabalhos de Seebeck sobre a descoberta do **efeito termoelétrico** foram publicados na *Abhandlungen der Königlich Akademien der Wissenschaften in Berlin*.

Em 1823, o físico e químico inglês Michael Faraday (1791-1867) realizou experiências nas quais liquefez o dióxido de carbono, o sulfeto de hidrogênio, o

brometo de hidrogênio e o cloro. Nessas experiências, Faraday observou que tanto a pressão quanto a temperatura eram importantes na liquefação de um gás.

Em 1823, o físico dinamarquês Hans Christiaan Oersted (1777-1851) foi um dos primeiros cientistas a se preocupar em medir a radiação calorífica, sugerindo que os pares termoelétricos de Seebeck (1821) poderiam ser usados para essa medição.

Em 1824, nas *Mémoires de l'Académie des Sciences de l'Institut de France (1819-1820)*, foi publicado o trabalho realizado por Fourier, em 1811, com o qual concorreu e ganhou o prêmio da Academia Francesa de Ciências, instituído em 1820, para resolver o problema da condução do calor.

Em 1824, o físico francês Nicolas Léonard Sadi Carnot (1796-1832) publicou o famoso livro *Réflexions sur la Puissance Motrice du Feu et sur les Machines Propres à Developper cette Puissance (Reflexões sobre a Potência Motriz do Fogo e sobre as Máquinas Próprias para Desenvolver essa Potência)*, no qual descreveu sua **máquina de calor**. Esta máquina descrita por Carnot é uma máquina ideal sem atrito, que realiza um ciclo completo, de modo que a substância usada - vapor, gás ou outra qualquer - é levada de volta a seu estado inicial, havendo, então, concluído: - “A potência motriz do fogo (calor) é independente dos agentes empregados para produzi-la; sua quantidade é determinada somente pelas temperaturas dos corpos entre os quais, no resultado final, ocorre a transferência do calórico”. Nesse ciclo, mais tarde denominado de **ciclo de Carnot**, o **calórico** era transformado em “força mecânica” e essa transformação dependia apenas da diferença de temperatura entre a fonte quente (caldeira) e a fonte fria (condensador). É interessante registrar que nesse livro, Carnot usou o conceito de **calórico**, que havia sido introduzido pelo químico francês Antoine Laurent Lavoisier (1743-1794), e usado por Black em seus estudos de calorimetria, já que esta era a única grandeza que se conservava segundo a teoria do calor vigente. Contudo, ainda nesse livro, Carnot falou distintamente de **calorique** e de **chaleur** fato esse que provocou uma polêmica entre os historiadores da ciência, chegando alguns deles a acreditar que o **calórico** de Carnot seria a **entropia**, conceito que o físico alemão Rudolf Julius Emmanuel Clausius (1822-1888) introduziria mais tarde, em 1865. Outro fato que alimentou aquela polêmica, relaciona-se com o

objeto de estímulo para os estudos que Carnot realizou sobre os baixos rendimentos (cerca de 5 a 7 por cento) das máquinas a vapor, isto é, se foi o **motor a gás** construído por de la Tour; a **máquina a vapor** que havia sido construído pelo engenheiro escocês James Watt (1736-1819); ou os estudos de seu pai Lazare sobre a eficiência das máquinas em geral. (É oportuno notar que, hoje, identifica-se a **potência motriz do fogo** referida por Carnot em seu *Réflexions*, como sendo o **rendimento**  $\eta$  da **máquina de Carnot** e traduz-se pela expressão:  $\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$ , onde  $T_1$  e  $T_2$  são, respectivamente, as temperaturas absolutas de Kelvin da fonte quente (caldeira) e da fonte fria (condensador).)

Em 1826, o matemático e general francês Jean Victor Poncelet (1788-1867) usou o termo **trabalho** para designar o produto da força pelo deslocamento.

Em 1826, Berzelius reviu sua tabela de pesos atômicos (1818), usando para isso a lei de Dulong-Petit (1819). (Observe-se que foi Berzelius quem demonstrou que o peso atômico do oxigênio era 16 e não 8 como havia sido proposto por Dalton, em 1802.)

Em 1826, Oersted verificou que a lei de Boyle-Mariotte era válida até a pressão de oito atmosferas.

Em 1828, na *Philosophical Magazine 4*, o botânico escocês Robert Brown (1773-1858) descreveu suas experiências nas quais observou, com a ajuda de um microscópio, que numa suspensão de grãos de pólen (da planta **Clareckia pulchella**) em água, cada grão se movia irregularmente. Como esse fenômeno repetiu-se com todas as espécies de substâncias orgânicas, Brown acreditou haver encontrado a **molécula primitiva** da matéria viva. No decorrer dessas experiências, Brown observou que o mesmo fenômeno acontecia com as substâncias inorgânicas ao distribuir partículas de corante em água, havendo, então, concluído que toda a matéria viva era constituída de moléculas primitivas. Esse fenômeno passou a ser conhecido como **movimento browniano**.

Em 1829, o físico francês Gustave Gaspard Coriolis (1792-1843) publicou o livro intitulado *Du Calcul de l'Effet des Machines (Sobre o Cálculo da Ação Mecânica)*, no qual demonstrou que o importante no movimento de um corpo era a metade da **força-viva**, isto é:  $\frac{1}{2}mv^2$ . (Registre-se que o conceito de **força-viva** fora introduzido pelo matemático alemão Gottfried Wilhel Leibniz (1646-1716), em 1686.) Ainda nesse livro, Coriolis usou o termo **trabalho** para repre-

sentar o produto da força pelo deslocamento, do mesmo modo como havia sido definido por Poncelet, em 1826.

Em 1829, Dulong calculou os valores de  $C_P$  e  $C_V$ , respectivamente, as capacidades calorífica à pressão e volume constantes, para o ar.

Em 1832, nos *Annalen der Physik* 26, o físico francês André Marie Ampère (1775-1836) demonstrou que o calor e a luz deveriam ser considerados como ondas do mesmo éter.

Em 1832, Carnot escreveu uma série de notas (que só foram publicadas muito tempo após sua morte), nas quais descreveu novas experiências com sua máquina. Por exemplo, ao comparar a “queda” do calórico em sua máquina com a queda de água de uma caixa de água, e ao considerar o fato de que essa água pode voltar à sua caixa por intermédio de uma bomba, Carnot concluiu que sua máquina poderia trabalhar de modo **reversível**, isto é, ora deixando o calórico “cair” da fonte quente para a fonte fria, ora “elevando-o” da fria para a quente. No entanto, surgiu uma dúvida nesse raciocínio de Carnot, qual seja, como era que a conservação do calórico nesse processo reversível se coadunava com a conservação do calórico nos processos irreversíveis como, por exemplo, a produção de calor por atrito? Para responder a essa pergunta, nessas experiências, Carnot tentou determinar o **equivalente mecânico do calor J** usando um raciocínio semelhante ao que seria utilizado, mais tarde, em 1842, pelo médico alemão Julius Robert Mayer (1814-1878), isto é, relacionar o calor necessário para aquecer uma certa quantidade de ar com o trabalho necessário para expandi-lo isobaricamente.

Em 1834, no *Journal de l'Ecole Polytechnique* 14, o engenheiro e físico francês Émile Clapeyron (1799-1864) publicou um trabalho no qual aparecem pela primeira vez os fenômenos gasosos (principalmente o ciclo de Carnot) representados graficamente em um sistema de eixos ortogonais, o hoje famoso **diagrama P-V**. Nesse trabalho, além das figuras de transformações dos gases, encontra-se, também, uma equação para representar qualquer estado de um gás, que engloba as leis de Boyle-Mariotte (temperatura constante:  $t = t_o$ ), Amontons-Charles (pressão constante:  $P = P_o$ ) e Gay-Lussac (volume constante:  $V = V_o$ ), ou seja:  $PV = P_oV_o [1 + \alpha(t - t_o)]$ . Essa **lei de Clapeyron**, hoje é escrita na forma:  $PV = nRT$ , onde **n** é o número de moles (moléculas-grama ou moléculas-kilograma), **T** é a tem-

peratura absoluta e  $R = kN_o$  é a **constante universal dos gases**, sendo **k** a **constante de Boltzmann** e  $N_o$ , o **número de Avogadro**. Registre-se que Clapeyron, de posse de sua equação, demonstrou matematicamente que a produção de trabalho na máquina de Carnot dependia somente da diferença de temperatura entre os reservatórios térmicos considerados por Carnot. E mais ainda, que a máquina e o gás utilizado na mesma retornavam ao seu estado inicial, no final de cada ciclo, com o calórico sendo conservado nesse ciclo.

Em 1834, o físico francês Jean Charles Athanase Peltier (1785-1845) observou que uma junção de dois metais (bismuto e cobre) se tornava mais quente quando era percorrida por uma corrente elétrica em um certo sentido, e se esfriava, quando esse sentido era invertido, constituindo-se em um **efeito eletrotérmico** (mais tarde conhecido como **efeito Peltier**).

Em 1835, Poisson publicou o livro intitulado *Théorie mathématique de la chaleur* (*Teoria matemática no calor*), no qual apresentou a solução de vários problemas de condução de calor em corpos de diversas formas. Nessa solução, Poisson usou o desenvolvimento de funções em séries de Fourier e em polinômios de Legendre (estes, obtidos pelo matemático francês Adrien Marie Legendre (1752-1833), em 1782.)

Em 1835, na *Philosophical Magazine* 7, o físico escocês James David Forbes (1809-1868) descreveu uma experiência sobre a polarização dos raios caloríficos.

Em 1835, o químico francês A. Thilorier liquefez o anidrido carbônico.

Em 1837, nos *Annales de Chimie* 65, o físico italiano Macedônio Melloni (1798-1854) descreveu as experiências sobre o caráter ondulatório do calor radiante. Nessas experiências, usando uma pilha termoeletrica que inventara, obteve a reflexão, refração, interferência e polarização da radiação infravermelha.

Em 1837, nos *Annalen der Chemie und Pharmacie* 24, o físico-químico franco-alemão Carl Friedrich Mohr (1806-1879) publicou um trabalho no qual procurou determinar o **equivalente mecânico do calor J**, usando um raciocínio semelhante ao que seria utilizado por Mayer, em 1842, segundo o qual procurou relacionar o calor necessário para aquecer uma certa quantidade de ar, e o trabalho necessário para expandi-lo isobaricamente.

Em 1838, Dulong introduziu o conceito de unidade de quantidade de calor: - “Calor necessário para elevar

de um grau a massa de um grama de água”.

Em 1839, o físico francês César Mansuète Despretz (1791-1863) mediu pela primeira vez, a condutividade térmica da água.

Em 1840, o químico e físico franco-alemão Henri Victor Regnault (1810-1878) realizou experiências nas quais confirmou a lei de Dulong-Petit, assim como verificou que a lei de Boyle-Mariotte não permanecia mais válida em altas pressões. Por exemplo, observou que para uma pressão de mil atmosferas, o produto PV era duas vezes maior do que para uma pressão de apenas uma atmosfera.

No verão de 1840, Mayer realizou experiências fisiológicas, ocasião em que observou a diferença entre a cor do sangue arterial (vermelho vivo) e do venoso (vermelho escuro) entre as pessoas dos trópicos e das zonas temperadas, isto é, nos trópicos o sangue venoso era muito semelhante ao arterial. (Essa observação foi feita por Mayer ao sangrar alguns europeus que estavam em um navio, já que era médico de bordo, no porto de Surabaya, a noroeste de Java (ilha da Indonésia), e percebeu que o sangue coletado era de cor vermelha brilhante surpreendente.) Para explicar essa diferença, Mayer supôs que a mesma se devia ao fato de haver uma certa relação quantitativa entre o calor desenvolvido internamente pelo corpo e o perdido para o exterior, sendo que este, no entanto, depende da temperatura externa. Ora, pensou Mayer, como nos trópicos a temperatura é maior que nas zonas temperadas, estaria então aí a razão daquela diferença. Para Mayer, contudo, o calor total produzido por um ser vivo era composto de duas parcelas: um calor corporal e um calor produzido mecanicamente pelo atrito entre os órgãos.

Em Dezembro de 1840, o físico inglês James Prescott Joule (1818-1889) comunicou um trabalho à *Royal Society of London* no qual demonstrou que há produção de calor na passagem da corrente elétrica em um fio condutor; e mais ainda, que a quantidade de calor **Q** era proporcional à resistência elétrica **R** do fio, ao quadrado da intensidade da corrente **I** e ao tempo **t** durante o qual a corrente circula no condutor. Tal demonstração ficou conhecida como a **lei** ou **efeito Joule** que, na notação atual, se escreve:  $Q = A R I^2 t$ , onde  $A = \frac{1}{J}$ , sendo **J** o **equivalente mecânico do calor**.

Em Fevereiro de 1841, Mayer retornou a Heilbronn, cidade natal, depois de uma viagem de navio que fizera

no verão de 1840, na qual percebeu a diferença entre a cor do sangue arterial (vermelho vivo) e do venoso (vermelho escuro) entre as pessoas dos trópicos e das zonas temperadas, isto é, nos trópicos o sangue venoso era muito semelhante ao arterial. Para explicar essa diferença, Mayer supôs que a mesma se devia ao fato de haver uma certa relação quantitativa entre o calor desenvolvido internamente pelo corpo e o perdido para o exterior, sendo que este, no entanto, depende da temperatura externa. Assim, já em casa, Mayer procurou formalizar essa idéia sobre a conversão de calor em trabalho e, também, a maneira de medir o **equivalente mecânico do calor J**.

Em 1841, na *Philosophical Magazine 19*, foi publicado o trabalho realizado por Joule, em 1840, sobre a produção de calor na passagem da corrente elétrica em um fio condutor.

Em 1841, na *Philosophical Magazine 20*, foi publicado um outro trabalho de Joule no qual há a demonstração de que o calor oriundo da combustão dos equivalentes dos corpos é proporcional às intensidades de suas afinidades para o oxigênio, e medido pela força eletromotriz de uma pilha voltaica usada para decompor o óxido eletroliticamente.

Em 1841, o químico francês Eugène Melchior Péligot isolou o elemento químico urânio.

Em 16 de Junho de 1842, Mayer enviou à *Annalen der Physik und Chemie* o trabalho intitulado *Über quantitative und qualitative Bestimmung der Kräfte (Sobre a Determinação quantitativa e qualitativa das Forças)*, no qual descreveu uma experiência sobre o cálculo do **equivalente mecânico do calor J**. Nessa experiência, Mayer observou que a diferença **y** entre a quantidade de calor necessária para aquecer de 1°C um grama de ar, mantidos constantes a pressão e o volume, é igual ao trabalho realizado por esse gás em sua expansão isobárica. Para calcular esse trabalho, Mayer usou o seguinte artifício. Se **P** é o peso que comprime isobaricamente o gás, e se esse peso é erguido de uma altura **h** pela dilatação desse mesmo gás, então o trabalho realizado nessa expansão será **Ph**. Portanto, concluiu Mayer, o **equivalente mecânico do calor J** será a relação  $\frac{Ph}{y}$ . (Registre-se que esse trabalho foi rejeitado pelo Editor da *Annalen*, o físico alemão Johann Christian Poggendorf (1796-1877), por conter uma série de erros conceituais básicos de Mecânica.)

Em 1842, nos *Annalen der Chemie und Pharmacie*

42, Mayer publicou um trabalho intitulado *Bemerkungen über die Kräfte der Unbelebten Natur (Observações sobre as Forças da Natureza Inanimada)* no qual apresentou o cálculo do **equivalente mecânico do calor J** obtido pela relação entre a **quantidade de força** (trabalho) de um peso que cai de uma altura aproximada de 365 m e a quantidade de calor necessária para aquecer um igual peso de água de 0°C a 1°C. Desse modo, e baseado nos dados experimentais disponíveis em sua época (como, por exemplo, os valores de  $C_P$  e  $C_V$  para o ar determinados por Dulong, em 1829), Mayer obteve para **J** um valor em torno de  $3,65 \frac{\text{joules}}{\text{calorias}}$ , em unidades atuais. (Observe-se que na notação atual da Termodinâmica, esse cálculo é realizado da seguinte maneira. Para um gás ideal, a diferença entre a quantidade de calor necessária para elevar de  $dT$  a temperatura de 1 mol, à pressão e volume constantes, isto é:  $(C_P - C_V) dT$ , é igual ao trabalho na dilatação isobárica ( $PdV$ ). Ora, segundo a equação de Clapeyron, tem-se:  $PV = RT$ , então:  $PdV = RdT$ . Portanto, se o trabalho for dado em unidades mecânicas, então:  $J(C_P - C_V)dT = RdT = PdV$ . Esta é a razão pela qual a relação  $C_P - C_V = R$ , ficou conhecida, desde 1842, como a **relação de Mayer**. Observe-se, também, que se Mayer tivesse usado os dados experimentais atuais, ele teria encontrado o valor correto de  $J = 4,18 \frac{\text{joules}}{\text{calorias}}$ .)

Em 1843, o engenheiro dinamarquês Ludwig August Colding (1815-1888) publicou um trabalho no qual apresentou o cálculo do **equivalente mecânico do calor J**, utilizando o atrito entre superfícies de latão e outros materiais, tais como: o próprio latão, zinco, chumbo, ferro, madeira e tecido. Ainda nesse trabalho, Colding afirmou que: - “Em todos os fenômenos naturais só se troca a forma de energia”.

Em 1843, o instrutor naval inglês John James Waterston (1811-1883) publicou o livro *Thoughts on the Mental Functions (Reflexões sobre Funções Mentais)*, em cujo final apresentou um texto intitulado *Note on the Physical Constitution of Gaseous Fluids and a Theory of Heat (Nota sobre a Constituição dos Fluidos Gasosos e uma Teoria do Calor)*, no qual introduziu o conceito de **livre caminho médio**, afirmando que “a distância percorrida por uma molécula, após colidir com uma outra e antes de encontrar uma segunda, é inversamente proporcional à densidade do meio”.

Em 21 de Agosto de 1843, Joule comunicou um tra-

balho na Reunião da *British Association for the Advancement of Science (Associação Britânica para o Progresso da Ciência)*, realizada em Cork, no qual apresentou a primeira medição do equivalente mecânico do calor J. Essa medição foi feita comparando o calor gerado por corrente elétrica produzida por indução eletromagnética e o excesso de trabalho gasto pela máquina produtora dessa corrente. Contudo, o valor de J obtido por Joule nesse tipo de experiência apresentava uma ampla oscilação, entre 3,2 e  $5,5 \frac{\text{joules}}{\text{calorias}}$ . Esse trabalho foi publicado, ainda em 1843, no *The London, Edinburgh and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science 23*.

Em 1844, o físico e químico alemão Wilhelm Gottlieb Hankel (1814-1899) demonstrou a existência de **forças eletromotrizes termoelétricas** entre as extremidades de um termopar de Seebeck.

A partir de 1845 e até 1850, o físico inglês James Prescott Joule (1818-1889) realizou uma série de experiências no sentido de encontrar alguma lei de conservação de natureza geral relacionando formas de energia química, elétrica e calorífica. Nessas experiências, agitou água e óleo de cachalote, mercúrio e ferro fundido, por intermédio de pás, usando, para isso, um dispositivo no qual o eixo com as pás agitadoras era acionado por um peso suspenso em uma corda que passava por uma polia. Desse modo, o trabalho realizado por esse peso, em sua descida, era transformado em calor devido ao atrito entre as pás e o fluido utilizado, provocando o aumento de temperatura desse fluido. Logo em 1845, Joule publicou um primeiro resultado dessas experiências no *The London, Edinburgh and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science 27*.

Em Dezembro de 1845, Waterston enviou de Bombay, Índia, para a *Royal Society of London*, um trabalho no qual discutiu alguns aspectos da lei dos gases: o efeito de diferentes massas moleculares, a condensação e a dilatação, o valor da **vis viva**, a resistência do meio ao movimento de uma superfície através dele, o equilíbrio da atmosfera e a velocidade do som.

Em Março de 1846, foi lido o trabalho de Waterston na *Royal Society of London*, e seu resumo publicado nos *Proceedings of the Royal Society of London 5*. Esse trabalho, contudo, não foi considerado para publicação nas *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*.

Em 1846, o físico inglês Sir William Robert Grove (1811-1896) publicou o livro intitulado *On the Correlation of Physical Forces (Sobre a Correlação das Forças Físicas)* no qual defendeu idéias semelhantes às de Mayer e Joule, sobre “conservação de energia”.

Em 1847, Joule comunicou um trabalho na Reunião da *British Association for the Advancement of Science (Associação Britânica para o Progresso da Ciência)*, realizada em Oxford, no qual apresentou novos resultados de suas experiências sobre a transformação de trabalho mecânico em calor por fricção de fluidos, iniciadas em 1845. Por ocasião dessa Reunião, recebeu apoio do físico e matemático escocês William Thomson (Lord Kelvin) (1804-1907), também participante dessa Reunião. Esse trabalho foi publicado no *The London, Edinburgh and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science* 31.

Em 27 de Julho de 1847, o fisiologista e físico alemão Hermann Ludwig Ferdinand von Helmholtz (1821-1894) apresentou à Sociedade de Física de Berlim seu célebre artigo intitulado *Über die Erhaltung der Kraft (Sobre a Conservação da Força)*, no qual enunciou o **Princípio Geral da Conservação da Energia**. (Observe-se que Mayer, Joule, Colding, Grove e Helmholtz usavam a palavra **força (Kräft, em alemão; force, em inglês)** num duplo sentido: força propriamente dita e trabalho, sentido este, aliás, que já havia sido assinalado por Young, em 1807.) Hoje, esse princípio é conhecido como **Primeira Lei da Termodinâmica** e tem o seguinte enunciado: - “ Todo sistema termodinâmico possui, em estado de equilíbrio, uma variável de estado chamada **energia interna U**, cuja variação é dada por:  $dU = \delta Q - \delta W$ , onde  $\delta Q$  representa a troca de calor e  $\delta W$  é o trabalho realizado sobre (ou pelo) sistema”. É oportuno destacar que nessa representação diferencial da Primeira Lei da Termodinâmica a troca de calor ( $\delta Q$ ) e o trabalho externo ( $\delta W$ ) não são representadas por diferenciais (d) porque tais grandezas não são variáveis de estado (como o caso da energia interna U), uma vez que elas dependem do tipo de transformação que realiza o sistema termodinâmico em estudo.

Em 1847, nas *Mémoires de l'Académie des Sciences de l'Institut de France* 21, Regnault apresentou o resultado de suas experiências sobre a dilatação dos gases, nas quais encontrou para o coeficiente de dilatação cúbica, o seguinte valor:  $\alpha = \frac{1}{272,75}$ .

Em 1847, o físico francês Gustave Adolphe Hirn (1815-1890) realizou experiências nas quais determinou o equivalente mecânico do calor.

Em 1848, o físico alemão Karl Herrmann Knoblauch (1820-1895) obteve a dupla-refração e a difração da radiação calorífica.

Em 1848, nos *Proceedings of Cambridge Philosophical Society* 1, William Thomson (Kelvin) propôs a idéia de uma **escala absoluta** de temperatura, conforme se depreende de suas próprias palavras: - “ A propriedade característica da escala que ora proponho é a de que todos os graus têm o mesmo valor; isto é, a unidade de calor que desce de um corpo A na temperatura  $T^\circ$  desta escala, para um corpo B na temperatura  $(T-1)^\circ$ , dará o mesmo efeito mecânico, qualquer que seja o número T. Isto pode ser justamente denominado uma escala absoluta, visto que sua característica é inteiramente independente das propriedades físicas de qualquer substância específica”.

Em 21 de Junho de 1849, Faraday apresentou à *Royal Society of London*, o famoso trabalho de Joule sobre a determinação do **equivalente mecânico do calor J**.

Em 1849, o engenheiro inglês James Thomson (1822-1892) (irmão de Kelvin) demonstrou teoricamente (usando a teoria de Carnot) que o ponto de fusão do gelo diminuía com o aumento da pressão.

Em Fevereiro de 1850, Clausius apresentou à Academia de Ciências de Berlim um trabalho intitulado *Über die bewegende Kraft der Wärme (Sobre a Força Motriz do Calor)* no qual afirmou que a produção de trabalho nas máquinas térmicas não resulta meramente do deslocamento do calor da fonte quente para a fonte fria e sim, também por consumo do calor. Afirmou mais ainda que o calor poderia ser produzido às expensas de trabalho mecânico. Esses dois princípios fundamentais afirmados por Clausius nesse trabalho, quais sejam, que existe uma equivalência entre **calor** e **trabalho**; e que (como dizemos hoje), “é impossível realizar um processo cíclico cujo único efeito seja transferir calor de um corpo mais frio para um corpo mais quente”, constituem, respectivamente, a **Primeira Lei da Termodinâmica** e a **Segunda Lei da Termodinâmica**. Ainda nesse trabalho, que foi publicado nos *Annalen der Chemie und Pharmacie* 79 (1850), Clausius previu teoricamente que o ponto de fusão do gelo diminuía com o aumento da pressão.

Em 1850, o engenheiro e físico escocês William John Macquorn Rankine (1820-1872) usou a hipótese dos **vórtices moleculares** para demonstrar a equivalência entre calor e trabalho igualando o trabalho produzido pela rotação da atmosfera elástica envolvendo partículas de matéria com o calor então produzido.

Em 1850, nos *Philosophical Transactions of the Royal Society of London 140*, foi publicado o trabalho de Joule que havia sido apresentado à *Royal Society of London*, por Faraday, em 21 de Junho de 1849. Nesse trabalho, concluiu suas experiências sobre a determinação do **equivalente mecânico do calor J**, afirmando: - “A quantidade de calor capaz de aumentar a temperatura de uma libra de água de 1°F, é equivalente à força mecânica representada pela queda de 772 libras pelo espaço de um pé”.

Em 1850, foi adotado o termo **caloria** para representar a unidade de quantidade de calor.

Em 1850, Hankel desenvolveu a construção de um eletrômetro de alta sensibilidade e baixa auto-capacidade, o qual foi utilizado em conjunção com um microscópio.

### Segunda Metade do Século 19 (1851-1900)

Em 1851, nos *Transactions of the Royal Society of Edinburgh 20*, físico e matemático escocês William Thomson (Lord Kelvin) (1804-1907) publicou um trabalho intitulado *On the Dynamical Theory of Heat (Sobre a Teoria Dinâmica do Calor)* no qual apresentou uma nova versão para a Segunda Lei da Termodinâmica, baseada na tese da irreversibilidade e dissipação do calor (na linguagem atual): - “É impossível realizar um processo cíclico cujo único efeito seja remover calor de um reservatório térmico e produzir uma quantidade equivalente de trabalho”. (É oportuno esclarecer que em seus trabalhos sobre a Segunda Lei da Termodinâmica, o físico alemão Rudolf Julius Emmanuel Clausius (1822-1888) (1850) e o próprio Kelvin (1851) aceitaram a idéia apresentada pelo físico francês Nicolas Léonard Sadi Carnot (1796-1832) (1824) de que há conversão de calor em trabalho sempre que o calor flui de uma fonte quente para uma fonte fria, porém, rejeitaram a hipótese de que o calórico é conservado no ciclo de Carnot. Para esses físicos, portanto, o trabalho (W) convertido nada mais é do que a diferença entre o calor gerado pela fonte quente ( $Q_1$ ) e entregue à fonte fria ( $Q_2$ ), ou seja:  $W = Q_1 - Q_2$ . Mais tarde, com o

desenvolvimento da Termodinâmica, mostrou-se que os enunciados de Clausius e de Kelvin para a Segunda Lei da Termodinâmica, eram equivalentes.) Ainda nesse trabalho, Kelvin estudou matematicamente os efeitos Seebeck (1821) e Peltier (1834). Nesse estudo, determinou as relações entre os coeficientes de Peltier ( $\pi$ ) e de Seebeck (S), que ficaram posteriormente conhecidas como **relações de Kelvin**.

Em 1851, o instrutor naval inglês John James Waterston (1811-1883) apresentou um novo trabalho na Reunião da *British Association for the Advancement of Science (Associação Britânica para o Progresso da Ciência)*, no qual, dentre outras coisas, afirmou que “a **vis viva** do movimento caótico de uma dada quantidade de gás constitui a quantidade de calor nela contida”. Afirmou, também, que “o equilíbrio entre a pressão e o calor entre dois gases ocorre quando há igualdade entre os seus números de átomos na unidade de volume, assim como entre suas **vis viva**”. Em vista disso, concluiu que “a temperatura em todos os gases é proporcional à massa de um átomo multiplicado pela média quadrática das velocidades dos movimentos moleculares, sendo medida a partir de um zero absoluto, situado 491° abaixo do zero Fahrenheit.” Esse trabalho foi publicado apenas como resumo nos *Reports of the British Association for the Advancement of Science (1851)*.

Em 1851, o físico sueco A. F. Svanberg inventou o **bolômetro**, um tipo de termômetro para medir o calor de radiação. Esse aparelho se constitui, basicamente, em uma resistência de platina colocada em um dos braços de uma **ponte de Wheastone** (dispositivo prático para medir a resistência elétrica de um condutor, construído pelo físico inglês Sir Charles Wheastone (1802-1875), em 1843). Quando uma radiação atingia essa resistência, uma mudança de valor era registrada no galvanômetro da ponte, e a intensidade da radiação podia então ser calculada.

Em 1851, nas *Memoirs and Proceedings of the Manchester Literary and Philosophical Society 9*, o físico inglês James Prescott Joule (1818-1889) publicou um trabalho no qual calculou pela primeira vez a velocidade das moléculas gasosas. Nesse trabalho, ao considerar um recipiente de um pé cúbico contendo gás de hidrogênio na temperatura de 60° e pressão barométrica de 30 polegadas, e ao admitir a hipótese de Herapath sobre o movimento translacional das moléculas (ao

invés do movimento rotacional considerado pelo físico e matemático suíço Leonhard Euler (1707-1783)), Joule calculou a velocidade da molécula de hidrogênio como sendo de  $6\,225 \frac{p\text{és}}{\text{seg}}$  ( $\sim 1\,897 \frac{m}{\text{seg}}$ ), partindo do fato de que a pressão do hidrogênio no recipiente era proporcional ao quadrado da velocidade de suas moléculas.

Em 1852, o médico escocês Sir William Aitken (1825-1892) inventou o **termômetro de máxima** ao reduzir a coluna de mercúrio impedindo que a mesma baixasse com a diminuição da temperatura.

Em 1852, o químico e físico franco-alemão Henri Victor Regnault (1810-1878) obteve para o coeficiente de dilatação dos gases  $\alpha$  o valor aproximado de  $\frac{1}{273}$ .

Em 1853, o químico francês Pierre Antoine Favre (1813-1880) foi um dos primeiros a usar o termo **caloria** para representar a unidade de quantidade de calor.

Em 1853, Favre e o físico francês Johann Theobald Silbermann realizaram uma série de experiências sobre termoquímica.

Em 1853, nas *Proceedings of the Glasgow Philosophical Society 3*, o engenheiro e físico escocês William John Macquorn Rankine (1820-1872) publicou um trabalho no qual usou o termo **energia** como a capacidade de produzir trabalho, do mesmo modo como Young havia feito em 1807.

Em 1854, Clausius começou a pensar que a transformação de calor em trabalho e a transformação de calor em alta temperatura para calor em baixa temperatura, poderiam ser equivalentes. Em vista disso, propôs que o fluxo de calor de um corpo quente para um corpo frio (com a conseqüente transformação de calor em trabalho) deveria ser compensado pela conservação de trabalho em calor, de modo que o calor deveria fluir do corpo frio para o quente. Clausius introduziu então o conceito de **valor de equivalência** de uma transformação térmica e que era medido pela relação entre a quantidade de calor ( $\Delta Q$ ) e a temperatura (T) na qual ocorre a transformação. Por intermédio desse conceito físico, pôde Clausius fazer a distinção entre processos reversíveis e irreversíveis. Assim, assumindo arbitrariamente que a transformação de calor de um corpo quente para um frio tenha um valor de equivalência positivo, apresentou uma nova versão para a Segunda Lei da Termodinâmica: - “A soma algébrica de todas as transformações ocorrendo em um processo circular somente pode ser positiva”.

Em 1855, William Thomson (Kelvin) demonstrou a

existência de **forças eletromotrizes termoelétricas** entre as extremidades de um termopar de Seebeck.

Em 1855, o físico alemão (Johann) Heinrich (Wilhelm) Geissler (1814-1879) inventou uma bomba de vácuo sem partes móveis. Com efeito, movendo uma coluna de mercúrio para cima e para baixo, o vácuo acima da coluna poderia ser usado para aspirar o ar de dentro de um recipiente, pouco a pouco, até que o vácuo obtido no mesmo se aproximasse do vácuo existente sobre a coluna de mercúrio. Com essa bomba, ele construiu tubos rarefeitos, mais tarde denominados de **tubos de Geissler**.

Em 1856, William Thomson (Kelvin) demonstrou que o **zero absoluto** (proposto pelo físico francês Guillaume Amontons (1663-1705), em 1699) era atingido quando a energia cinética das moléculas (e não o volume como indicava a lei de Amontons-Charles) se anulava.

Ainda em 1856, William Thomson (Kelvin) descobriu que em um pedaço de metal há o aparecimento de uma corrente elétrica, se o mesmo estiver sob um gradiente de temperatura. Esse efeito, mais tarde, passou a ser conhecido como **efeito Thomson**.

Em 1856, nos *Annalen der Physik 99*, o físico alemão August Karl Krönig (1822-1879), publicou um trabalho no qual propôs um modelo dinâmico para estudar os gases. Assim, considerou-os como sendo constituídos de esferas perfeitamente elásticas movendo-se segundo as leis da probabilidade. Desse modo, demonstrou que a pressão (p) de um gás isotérmico no interior de um recipiente, podia ser calculado pela expressão:  $p = \rho \langle v \rangle^2$ , onde  $\langle v \rangle$  indica o valor médio da velocidade de um gás de densidade  $\rho$ . (É oportuno observar que Krönig errou no cálculo dessa expressão (o valor correto é multiplicado por  $\frac{1}{3}$ ) ao trocar os momentos das velocidades quando de suas colisões com as paredes do recipiente.)

Em 1857, Favre comprovou as idéias de Joule sobre a conservação da energia ao levantar um peso, operando um motor elétrico acionado por uma bateria voltaica.

Em 1857, o engenheiro germano-inglês Sir Charles (Karl) William (Wilhelm) Siemens (1823-1883), inventou um permutador de calor.

Em 1857, nos *Annalen der Physik 100* e na *Philosophical Magazine 14*, Clausius apresentou seu modelo dinâmico dos gases. Assim, supondo que todas as moléculas tinham energia proporcional à temperatura, demonstrou a lei de Amontons-Charles. Ainda

nesse trabalho, Clausius escreveu que “a energia de uma molécula era igualmente repartida segundo os seus graus de liberdade internos”. Com essa hipótese (mais tarde denominada de **lei da equipartição da energia**), Clausius demonstrou que a relação entre os calores específicos à pressão e volume constantes, isto é:  $\gamma = \frac{c_p}{c_v}$  valia  $\frac{5}{3}$  para os gases monoatômicos (Waterston encontrara  $\frac{4}{3}$ ) e  $\frac{7}{5}$  para os diatômicos (como, por exemplo, o hidrogênio ( $H_2$ ) e o oxigênio ( $O_2$ )), números esses que foram mais tarde confirmados experimentalmente.

Em 1858, nos *Annalen der Physik 105*, Clausius publicou um trabalho no qual demonstrou que uma molécula em um gás viaja uma certa distância média antes de colidir com uma outra, distância essa que depende do tamanho da molécula e de seu número em determinado volume. Desse modo, redescobriu o conceito de **livre caminho médio**, que havia sido definido por Waterston, em 1843.

Em 1858, o físico francês Gustave Adolphe Hirn (1815-1890) usou o termo **caloria** para representar a quantidade de calor, no trabalho intitulado *Recherches sur l'équivalent mécanique de la chaleur (Pesquisas sobre o equivalente mecânico do calor)*.

Em 1858, nas *Transactions of the Royal Society of Edinburgh 22*, o físico e meteorologista escocês Balfour Stewart (1828-1887) descreveu as experiências realizadas sobre a absorção e a emissão de radiação calorífica por uma placa de sal de rocha. Em vista dessas experiências, concluiu que “o poder emissor de cada espécie de substância é igual ao seu poder absorvor, para cada espécie de raio (comprimento de onda) do calor radiante”.

Em 1858, Rankine denominou de **adiabática** a transformação sofrida por um sistema em que não há troca de calor com o exterior. Essa **transformação adiabática** representa a elevação de temperatura de um gás quando o mesmo é comprimido sob as condições de isolamento térmico das paredes que o contém. (Hoje, esse tipo de transformação é caracterizado pela equação  $PV^\gamma = \text{constante}$ , onde  $\gamma = \frac{c_p}{c_v}$ .)

Em 1858, Regnault acreditava que o movimento browniano era devido ao aumento irregular da temperatura da água em decorrência da incidência de luz.

Em 1859, Rankine publicou o livro intitulado *Manual of the Steam Engine and Other Prime Movers (Manual da Máquina a Vapor e Outras Forças Motrizes)*, no qual apresentou uma nova es-

cala termométrica (o zero absoluto considerado como - 459,67°F), e popularizou o conceito de **energia** como a capacidade de produzir trabalho, formulado por ele em 1853.

Em 1859, nas *Monatsberichte der Königlich Preussischen Akademie der Wissenschaften zu Berlin*, o físico alemão Gustav Robert Kirchhoff (1824-1887) descreveu experiências nas quais observou que a razão entre o poder de emissão (**e**) e o poder de absorção (**a**) de um dado corpo é uma função do comprimento de onda ( $\lambda$ ) da radiação emitida ou absorvida e da temperatura (**T**):  $(\frac{e}{a})_\lambda = I(\lambda, T)$ . Em vista desse resultado, Kirchhoff concluiu que o mesmo poderia ser aplicado para explicar as linhas escuras do espectro solar observadas por Fraunhofer, em 1814.

Em 1860, no célebre Congresso Internacional de Química, realizado em Karlsruhe, o químico italiano Stanislao Canizzaro (1826-1910) apresentou a distinção entre **átomo** e **molécula**, ao definir molécula como uma reunião de átomos.

Em 1860, nos *Annalen der Physik 109* e na *Philosophical Magazine 20*, Kirchhoff introduziu o conceito de **corpo negro** ou **radiador integral**, definindo como um corpo que absorve toda a radiação que incide nele, isto é:  $(\frac{e}{a})_\lambda = 1$ . Nessa ocasião, Kirchhoff sugeriu o uso de uma cavidade para representar o corpo negro.

Em 1860, na *Philosophical Magazine 19*, o físico e matemático escocês James Clerk Maxwell (1831-1879) publicou um trabalho no qual obteve sua célebre fórmula da distribuição de velocidades das moléculas em um gás, usando a lei de distribuição dos erros (método dos mínimos quadrados) que havia sido deduzida pelo matemático e físico alemão John Karl Friedrich Gauss (1777-1855), em 1795. Assim, Maxwell observou que N moléculas de um gás apresentavam a seguinte distribuição de velocidades (na notação de hoje):  $N(v)dv = 4\pi N (\frac{m}{2\pi kT})^{\frac{3}{2}} v^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}}$ , onde  $N(v)dv$  representa o número de moléculas que têm velocidades entre **v** e **v + dv**. É ainda nesse trabalho que Maxwell demonstrou a relação entre energia cinética e temperatura absoluta. (Registre-se que a essa lei de distribuições de velocidades foi deduzida por Maxwell por ocasião de um exame que prestou com o físico e matemático inglês Sir George Gabriel Stokes (1819-1903), com o intuito de ser admitido como aluno de pós-graduação da Universidade de Cambridge, na Inglaterra.)

Em 1861, o químico irlandês Thomas Andrews (1813-1885) começou a analisar as experiências realizadas por de la Tour, em 1822. Dessa análise, percebeu que uma ligeira modificação nas condições das experiências realizadas por aquele químico, ele poderia liquefazer certos gases, principalmente o dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), já que este se apresenta gasoso na temperatura ambiente.

Em Outubro de 1862, William Thomson (Kelvin) e o físico inglês Peter Guthrie Tait (1831-1901) publicaram o livro intitulado *Good Words (Boas Palavras)* no qual usaram pela primeira vez o termo **energia cinética**, para representar a energia do movimento.

Em 1862, Hirn publicou o livro intitulado *Exposition analytique et expérimentale de la théorie mécanique de la chaleur (Exposição analítica e experimental da teoria mecânica do calor)* que representou um dos primeiros tratados sistemáticos sobre a Termodinâmica.

Em 1862, William Thomson (Kelvin) verificou experimentalmente o que havia sido demonstrado teoricamente por seu irmão James, em 1849 (e por Clausius, em 1850), de que o ponto de fusão do gelo diminuía com o aumento de pressão.

Em 1862, nas *Proceedings of the Royal Society of London 12*, Joule e William Thomson (Kelvin) descreveram a seguinte experiência. Ao fluírem o ar ao longo de um tampão poroso, sendo a pressão mantida constante, porém em valores diferentes, em cada lado do tampão, com a pressão sendo maior à sua frente, observaram, então, que o ar, assim como seus constituintes, oxigênio e nitrogênio, se arrefeciam ligeiramente nessa expansão. No entanto, observaram, também, que o hidrogênio se esquentava. Esse fenômeno ficou conhecido como **efeito Joule-Thomson**. (É oportuno registrar que estudos posteriores realizados com outros gases demonstraram que para um determinado gás numa dada pressão, existe uma temperatura chamada **temperatura de inversão**, acima da qual esse gás é esquentado na sua expansão e, abaixo dela, é arrefecido.)

Em 1863, no *The London, Edinburgh and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science 4*, o médico alemão Julius Robert Mayer (1814-1878) publicou um trabalho no qual afirmou que o calor produzido mecanicamente pelo atrito estaria relacionado com o trabalho gasto em produzi-lo.

Em 1863, o matemático e físico alemão Christian

Wiener (1826-1896) afirmou que o movimento browniano era devido a “movimentos internos, próprios do estado líquido”.

Em 1864, o inventor alemão Heinrich Geissler (1814-1879) construiu um **termômetro de máxima**.

Em 1865, nos *Annalen der Physik und Chemie 125*, Clausius publicou um trabalho no qual propôs o termo **entropia** (do grego, que significa **transformação**), denotando-o por **S**, em lugar do termo **valor de equivalência**, que havia usado em 1854. Retomando, assim, suas idéias sobre esse novo conceito físico, considerou um ciclo qualquer como constituído de uma sucessão de ciclos infinitesimais de Carnot e chegou ao seu célebre teorema:

$$\frac{\Delta Q_1}{T_1} + \frac{\Delta Q_{21}}{T_2} + \dots + \frac{\Delta Q_i}{T_i} + \dots = \oint \frac{\delta Q}{T} = \oint dS \leq c 0,$$

onde o sinal de menor (<) ocorre para as transformações irreversíveis e o de igualdade (=), para as reversíveis. Ainda nesse trabalho, Clausius resumiu as Leis da Termodinâmica nas expressões: **Primeira Lei** - “A energia do Universo é constante”; **Segunda Lei** - “A entropia do Universo tende para um máximo”.

Em 1866, na *Wiener Ber. 52*, o físico austríaco Johann Joseph Loschmidt (1821-1895) publicou um trabalho, no qual apresentou a primeira estimativa sobre o número de moléculas contido em 22,414 litros de um gás nas condições normais de pressão e temperatura (CNPT), isto é, pressão de uma atmosfera e temperatura de 0°C - o famoso **número de Avogadro N<sub>o</sub>**. Nesse trabalho, Loschmidt calculou o número de moléculas por centímetro cúbico de um gás nas CNPT. Tal número, hoje denominado de **número de Loschmidt L**, se relaciona com N<sub>o</sub> através da expressão: 22 400 L = N<sub>o</sub> = 6,02 × 10<sup>23</sup>. Na experiência realizada por Loschmidt com a qual determinou L, ele chegou a estimar o tamanho aproximado de todos os átomos (~ 10<sup>-8</sup>cm) e a massa do átomo de hidrogênio (~ 10<sup>-24</sup>g).

Em 1866, nos *Sitzungsberichte der Kaiserlichen Akademie der Wissenschaften zu Wien 53*, o físico austríaco Ludwig Edward Boltzmann (1844-1906) propôs um modelo mecânico para os fenômenos caloríficos no qual admitiu que as partículas de um gás se movem em órbitas periódicas. Assim, com esse modelo, deduziu uma expressão analítica para a função entropia dependente do período das partículas em suas órbitas, e que aumentava com o tempo. Contudo, esse

trabalho de Boltzmann foi muito criticado, inclusive por Clausius, e acabou sendo esquecido.

Em 1867, Maxwell escreveu uma carta a Tait na qual apresentou o caráter probabilístico da Segunda Lei da Termodinâmica, através do seguinte exemplo. Seja um recipiente contendo um gás a uma temperatura fixa. Suponhamos que no meio desse recipiente exista uma parede contendo uma janela que poderá ser manejada por um “doorkeep very intelligent and exceedingly quick microscopic eye” (“um porteiro muito inteligente e que tem olhos microscópicos e extremamente rápidos”). Este porteiro (denominado de **demônio de Maxwell** por William Thomson (Kelvin)), deixava passar, através dessa janela, partículas que tivessem velocidade alta e impediria a passagem das que tivessem velocidades baixas, já que, segundo sua distribuição de velocidades, num gás em equilíbrio, as partículas se distribuem com as mais variadas velocidades. Assim, depois de um certo tempo, um lado do recipiente estaria mais quente que o outro, mostrando, assim, que o fluxo de calor poderia ser em dois sentidos, à escolha do “demônio”, e não em apenas um, conforme indicava a Segunda Lei da Termodinâmica. (É oportuno esclarecer que esse “demônio” foi “exorcizado” por volta de 1950, quando o físico francês Léon Nicolas Brillouin (1889-1969) demonstrou que o decréscimo de entropia resultante das ações do “demônio de Maxwell” poderia ser superado pelo aumento da entropia na escolha entre as velocidades baixas e altas.)

Em 1867, Clausius usou o conceito de entropia para formular a hipótese da **morte térmica** do Universo, logo que este atingisse a condição de entropia máxima.

Em 1867, no *Nuovo Cimento* 27, o físico italiano Giovanni Cantoni (1818-1897) afirmou que o movimento browniano decorria da “agitação desordenada das moléculas da água, produzida pelo calor”.

Em 1867, o químico russo Dmitri Ivanovich Mendeleiev (1834-1907) observou existir uma determinada pressão acima da qual um gás não poderá ser liquefeito.

Em 1868, os astrônomos, o francês Pierre Jules César Janssen (1824-1907) e o inglês Sir Joseph Norman Lockyer (1836-1920) anunciaram, independentemente, a descoberta do gás hélio no Sol. (Aliás, o nome **hélio** foi cunhado por Lockyer.)

Em 1868, nos *Sitzungsberichte der Kaiserlichen Akademie der Wissenschaften zu Wien* 58, Boltzmann

publicou um trabalho no qual apresentou um novo tratamento para a entropia, ao admitir colisões binárias entre as moléculas constituintes de um gás e supor que suas velocidades são não-correlacionadas (hipótese essa conhecida como **caos molecular** (**Stosszahlansatz**) e que já havia sido considerada por Clausius e Maxwell). Ainda nesse trabalho, Boltzmann considerou a distribuição de velocidades deduzida por Maxwell, em 1860.

Em 1869, na *Philosophical Magazine* 37; 38, o físico inglês John Tyndall (1820-1893) afirmou que o azul do céu era devido ao espalhamento (dispersão) da luz solar por partículas de poeira ou gotículas.

Em 1869, nas *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, Andrews publicou o resultado de suas experiências sobre a liquefação dos gases, realizadas a partir de 1861. Nessa publicação, escreveu que acima de uma dada temperatura e pressão (às quais chamou de **críticas**), o dióxido de carbono, em particular, e todos os gases em geral, pressão alguma, por maior que seja, pode causar sua liquefação. Nessas experiências, Andrews chegou a determinar como sendo de 31°C a temperatura crítica ( $T_C$ ) do  $\text{CO}_2$ , e de 200°C a do éter. Ainda como resultado dessas experiências, Andrews fez a distinção entre **vapor** e **gás**, afirmando que o vapor é um gás em qualquer temperatura abaixo de sua  $T_C$ .

Em 1870, o filósofo e economista inglês William Stanley Jevons (1835-1882) formulou a tese da origem elétrica para o movimento browniano.

Em 1871, Maxwell publicou o livro intitulado *Theory of Heat (Teoria do Calor)* no qual apresentou seus pontos de vista sobre a Segunda Lei da Termodinâmica.

Em 1871, na *Philosophical Magazine* 41, o físico inglês John William Strutt, Lord Rayleigh (1842-1919; Prêmio Nobel de Física (PNF), 1904) publicou um trabalho no qual demonstrou, por intermédio da Análise Dimensional, a afirmativa feita por Tyndall, em 1869, de que o azul do céu era devido ao espalhamento (dispersão) da luz solar por partículas de poeira ou gotículas.

Em 1871, nos *Proceedings of the Royal Society of London* 19, Siemens descreveu a construção de um termômetro baseado no fato de que a resistência elétrica  $R$  de um metal (no caso, a platina) variava com a temperatura, isto é:  $R(t)$ .

Em 1871 e 1872, em trabalhos publicados nos

*Sitzungsberichte der Kaiserlichen Akademie der Wissenschaften zu Wien* 63 (1871); 66 (1872), Boltzmann voltou a tratar da entropia, assim como deduziu uma equação de transporte - a hoje famosa **equação de transporte de Boltzmann**:  $\frac{dH(t)}{dt} \leq 0$  -, resultado esse também conhecido como **teorema-H de Boltzmann**, e cujo principal resultado é o de que a entropia cresce nos processos irreversíveis.

Em 1873, o físico holandês Johannes Diederik van der Waals (1837-1932; PNF, 1910), em sua tese de doutoramento intitulada *Over de Continuïteit van den Gas-en Vloeïstoofstand* (*Sobre a Continuidade dos Estados Líquido e Gasoso*) demonstrou que a lei dos gases ideais poderia ser deduzida da Teoria Cinética dos Gases, ao assumir que as moléculas não têm volume e que não há forças atrativas entre elas.

Em 1875, o físico inglês William Crookes (1832-1919) inventou novos dispositivos para a produção de vácuo mais perfeitos, chegando, até, a construir uma câmara de vácuo a uma pressão de 75 000 vezes menor que a obtida nos tubos de Geissler, dispositivos esses que mais tarde ficaram conhecidos com o nome de **ampolas de Crookes** ou **ovos elétricos**.

Em 1876, o físico italiano Adolfo Bartoli (1851-1896) publicou o livro intitulado *Sopra il movimento prodotti dalla luce e dal calore e sopra il radiometro di Crookes* (*Sobre o movimento produzido pela luz e pelo calor e sobre o radiômetro de Crookes*), no qual procurou relacionar a pressão da radiação (luminosa e calorífica), com a Termodinâmica.

Em 1876, Boltzmann generalizou a lei de distribuição de velocidades de Maxwell ao introduzir a função potencial na mesma. Assim, essa lei (hoje conhecida como **distribuição de Maxwell-Boltzmann**), apresenta o seguinte aspecto:  $N(v)dv = 4\pi N \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} v^2 e^{-\frac{H}{kT}}$ , onde  $N(v)dv$  representa o número de moléculas que têm velocidades entre  $\mathbf{v}$  e  $\mathbf{v} + d\mathbf{v}$ , e  $H$  é o **hamiltoniano**, que representa a soma das energias cinética ( $\frac{mv^2}{2}$ ) e potencial ( $V(r)$ ).

Em 1876, Loschmidt criticou a interpretação mecânica da entropia feita por Boltzmann (1872), através do seguinte argumento - mais tarde denominado de **paradoxo da irreversibilidade**: - "Sendo as leis da Mecânica reversíveis no tempo ( $\vec{F} = m \frac{d^2\vec{r}}{dt^2}$ ), não poderão, portanto, descrever uma função do tipo entropia e nem os processos irreversíveis que ela descreve". Por exemplo, argüiu Loschmidt, todo processo em que

a entropia cresce, existe um processo análogo, com as velocidades das partículas, em que a entropia diminui, significando isso dizer que o aumento ou a diminuição da entropia depende apenas das condições iniciais do sistema.

Em 1876, nas *Transactions of the Connecticut Academy of Science*, o físico norte-americano Josiah Williard Gibbs (1839-1903) publicou o artigo intitulado *On the Equilibrium of Heterogeneous Substances* (*Sobre o Equilíbrio das Substâncias Heterogêneas*) no qual utilizou as Leis da Termodinâmica nas reações químicas, introduzindo então o conceito de **potencial químico** (hoje, **energia livre de Gibbs**). Ainda nesse artigo, ao estudar termodinamicamente o equilíbrio entre as diferentes fases (sólida, líquida e gasosa), chegou também a uma regra que caracteriza o equilíbrio entre elas, e hoje conhecida como **regra das fases de Gibbs**. É interessante registrar que a importância desse trabalho de Gibbs foi reconhecida por Maxwell, que chegou a deduzir relações matemáticas entre os potenciais termodinâmicos ( $F = U - TS =$  **energia livre de Helmholtz**;  $G = H - TS =$  **energia livre de Gibbs**;  $H = U + PV =$  **entalpia**;  $U =$  **energia interna**) e as variáveis termodinâmicas de estado ( $V$  (Volume),  $P$  (Pressão),  $T$  (Temperatura),  $S$  (Entropia)): as famosas **relações de Maxwell**.

Em 1877, nos *Sitzungsberichte der Kaiserlichen Akademie der Wissenschaften zu Wien* 76, Boltzmann publicou o trabalho no qual respondeu ao **paradoxo de Loschmidt** (1876), com a célebre interpretação probabilística da entropia  $S$ , em que esta é considerada como a medida da desordem molecular, isto é:  $S = k \ln \Omega$ , onde  $k$  ficou mais tarde conhecida como a **constante de Boltzmann** e  $\Omega$  é o número de "configurações de um sistema", representa o que mais tarde Gibbs chamaria de **ensemble**, em seu famoso livro intitulado *Elementary Principles in Statistical Mechanics* (*Princípios Elementares da Mecânica Estatística*, editado em 1902).

Em 1877, o físico belga e jesuíta Joseph Delsaulx (1828-1891) defendeu a idéia de que o movimento browniano decorria da "agitação desordenada das moléculas da água, produzida pelo calor", conforme Cantoni havia sugerido em 1867.

Em 1877, o físico belga e jesuíta Ignace J. J. Carbonnelle (1829-1889) defendeu a idéia de que o movimento browniano decorria da "agitação desordenada

das moléculas da água, produzida pelo calor”, conforme Cantoni havia sugerido em 1867, e Delsaulx também em 1877.

Em 1877, o químico escocês Sir William Ramsay (1852-1916; Prêmio Nobel de Química (PNQ), 1904) afirmou ser partidário da hipótese de que o movimento browniano decorria de colisões moleculares.

Em 2 de Dezembro de 1877, o físico e engenheiro de minas, o francês Louis Paul Cailletet (1832-1913) comunicou à Academia Francesa de Ciências que havia liquefeito (em pequenas quantidades) o oxigênio, ao comprimi-lo a uma pressão de 300 atmosferas, depois arrefecê-lo até  $-29^{\circ}\text{C}$  e, por fim, descomprimi-lo repentinamente.

Em 22 de Dezembro de 1877, o físico suíço Raoul Pierre Pictet (1846-1926) comunicou à Academia Francesa de Ciências que havia liquefeito (em pequenas quantidades) o oxigênio na pressão de 320 atmosferas e na temperatura de  $-140^{\circ}\text{C}$ , por meio de um refrigerador mecânico tipo “cascata”, empregando dióxido de carbono e dióxido de enxofre como pré-resfriamento.

Em 24 de Dezembro de 1877, foi lido na Academia Francesa de Ciências as duas memórias de Cailletet e Pictet, sobre a liquefação do oxigênio. Essas memórias foram publicadas no Volume 85 da *Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des sciences*.

Em 1878, o físico e astrônomo norte-americano Samuel Pierpont Langley (1834-1906) aperfeiçoou o bolômetro que havia sido inventado por Svanberg, em 1851.

Em 1878, nos *Annalen der Physik* 3, o físico alemão Eugen Lommel (1837-1899) descreveu seus trabalhos sobre a radiação térmica. Assim, ao formular um modelo mecânico para descrever as vibrações de um corpo sólido, tentou obter a função  $I(\lambda, T)$ .

Em 1879, o físico norte-americano Henry Augustus Rowland (1848-1901) encontrou para o **equivalente mecânico do calor J**, o seguinte valor:  $J = 4,188 \frac{\text{joules}}{\text{calorias}}$ .

Em 1879, nas *Sitzungsberichte der Kaiserlichen Akademie der Wissenschaften zu Wien* 79, o físico austríaco Josef Stefan (1835-1893) descreveu experiências nas quais estudou a velocidade com que os corpos se esfriam através da medida das áreas sob as curvas do espectro radiante térmico. Como resultado dessas experiências, Stefan chegou empiricamente à seguinte lei:  $R \propto T^4$ , onde **R** representa a intensidade

total da radiação (energia por unidade de área e por unidade de tempo) emitida por um corpo a uma dada temperatura absoluta **T**. Na linguagem atual, tem-se:  $R = \int_0^{\infty} I(\lambda, T) d\lambda$ .

Em 1879, o inventor norte-americano Thomas Alva Edison (1847-1931) inventou a **lâmpada incandescente**.

Em 1880, Clausius apresentou uma nova equação de estado para os gases reais:

$$\left(P + \frac{a}{T(V+c)^2}\right)(V - b) = RT.$$

Em 1880, Helmholtz introduziu o conceito de **energia livre F** de um sistema químico, definido por:  $F = U - TS$ , onde **U** é a energia interna, **T** a temperatura absoluta e **S** a entropia.

Em 1881, nos *Proceedings of the American Academy* 16, no *The Chemical News*, e no *Journal of Physical Science* 43, Langley descreveu o **bolômetro** que havia construído em 1878.

Em 1881, van der Waals introduziu dois parâmetros na equação de estado dos gases ideais para considerar o tamanho e a força entre as moléculas. Assim, para os **gases reais**, van der Waals apresentou a seguinte equação de estado:  $\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT$ . Nesta equação, mais tarde conhecida como **equação de van der Waals**, a constante **b** é o **co-volume** ou volume próprio das moléculas e a constante **a** decorre da colisão entre as moléculas. Usando essa equação, van der Waals deu uma interpretação, ao nível molecular, para os resultados obtidos por Andrews, em 1869, sobre os pontos críticos. (Hoje, as características desses pontos, isto é, a pressão ( $P_C$ ), a temperatura ( $T_C$ ) e o volume ( $V_C$ ) são determinadas pela equação de van der Waals, assumindo que nas curvas de Andrews, naqueles pontos temos, ao mesmo tempo, um ponto de máximo ( $(\frac{\partial P}{\partial V}_T) = 0$ ) e um ponto de inflexão ( $(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}_T) = 0$ ).

Em 1881, o físico Bodoszewski observou pela primeira vez o movimento browniano em gases.

Em 1882, Cailletet tentou, sem êxito, obter oxigênio líquido na forma estável, usando para isso etileno líquido na pressão atmosférica. Com esse procedimento, conseguiu obter apenas a temperatura de  $-105^{\circ}\text{C}$ , acima da temperatura necessária para liquefazer o oxigênio, que era de  $-118^{\circ}$ , conforme seria demonstrado mais tarde.

Em 1883, nos *Annalen der Physik und Chemie* 20, os poloneses, o físico Zygmunt Florent von Wroblewski (1845-1888) e o químico Karol Stanislaw Olszewski

(1846-1915) publicaram um artigo no qual anunciaram que no dia 9 de Abril desse ano de 1883, haviam conseguido liquefazer grandes quantidades de oxigênio, usando basicamente o mesmo aparelho de Cailletet, mas com modificações importantes, uma das quais foi o uso do Etileno líquido, à pressão de  $\frac{1}{3}$  da pressão atmosférica. Com essa modificação obtiveram a temperatura de  $-130^{\circ}\text{C}$ , temperatura essa abaixo da  $T_C$  do oxigênio, cujo valor Wroblewski determinaria mais tarde como sendo de  $-118^{\circ}\text{C}$ , e cuja pressão crítica ( $P_C$ ) era de 50 atmosferas. Ainda nesse artigo, eles anunciaram que também haviam liquefeito o ar, o nitrogênio e o monóxido de carbono.

Em 1884, Wroblewski e Olszewski, trabalhando independentemente, tentaram liquefazer o hidrogênio usando a técnica de Cailletet, tentativa essa malograda, já que a temperatura conseguida por eles foi de apenas 55 K, enquanto Wroblewski havia estimado a  $T_C$  desse gás como sendo em torno de 30 K.

Em 1884, nos *Annalen der Physik* 22, Boltzmann demonstrou matematicamente a **lei de Stefan**, ao considerar como um gás a radiação eletromagnética no interior de um corpo negro. Essa radiação foi considerada como material de trabalho numa máquina de Carnot (1824), e cuja pressão da mesma foi calculada pela teoria eletromagnética de Maxwell, apresentada em 1873, em seu famoso livro intitulado *A Treatise on Electricity and Magnetism (Um Tratado sobre Eletricidade e Magnetismo)*. Desse modo, Boltzmann encontrou o coeficiente de proporcionalidade ( $\sigma$ ) da lei de Stefan, e essa lei passou a ser então conhecida como **lei de Stefan-Boltzmann**:  $R = \sigma T^4$ .

Em 1884, nos *Annalen der Physik* 21, o físico dinamarquês Christiaan Christiansen (1843-1917) descreveu suas experiências sobre cavidades no sentido de observar a radiação do corpo negro.

Em 1886, na *Philosophical Magazine* 21, Langley registrou suas medidas realizadas com o bolômetro que havia inventado em 1878, tais como, a intensidade da radiação solar na região de vários comprimentos de onda, inclusive na região infravermelha, e da radiação emitida pelo cobre quente. Ao fazer as medidas dessas radiações, observou o deslocamento do máximo da intensidade de cada radiação com o aumento da temperatura.

Em 1886, nas *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* 178A, o físico inglês Hugh

Longbourne Callendar (1863-1930) descreveu a construção de um **termômetro de resistência elétrica**, usando como substância termométrica a platina, pois esta apresentava estabilidade e precisão na medida da temperatura.

Em 1886, nos *Archives Néerlandaises des Sciences Exactes et Naturelles* 20, o físico-químico holandês Jacobus Henricus van't Hoff (1852-1911; PNQ, 1910) observou que existia uma analogia entre as soluções diluídas e os gases, ao demonstrar que a pressão osmótica nas soluções diluídas satisfazem a uma equação análoga à de Clapeyron, isto é:  $PV = nRT$ , onde  $V$  é o volume ocupado pela solução e  $n$  é o número de moles do soluto. Esse resultado ficou conhecido como a **lei de van't Hoff**.

Em 1888, na *Philosophical Magazine* 25, o físico alemão Vladimir Alexandrovich Michelson (1860-1927) apresentou seu trabalho sobre a radiação térmica. Assim, usando a Teoria Cinética dos Gases e a lei distribuição de velocidades moleculares obtida por Maxwell (1860), tentou obter a função  $I(\lambda, T)$ .

Em 1888, no *Journal de Physique* 7, o físico francês Louis George Gouy (1854-1926) publicou um trabalho no qual apresentou as primeiras medidas experimentais do movimento browniano, ocasião em que mediu a velocidade das diferentes partículas, chegando, inclusive, a encontrá-la da ordem de uma milionésima centésima parte da velocidade molecular.

Em 1892, Ramsay afirmou que alguns aspectos da pressão osmótica poderiam ser explicados pelo movimento browniano.

Em 1892, o químico alemão Friedrich Wilhelm Ostwald (1853-1932; PNQ, 1909) traduziu para o alemão, o trabalho de Gibbs publicado nos *Transactions of the Connecticut Academy of Science* (1876).

Em 20 de Janeiro de 1893, o físico e químico inglês James Dewar (1842-1923) inventou a **garrafa térmica**.

Em 1893, nas *Sitzungsberichte der Königlich Preussischen Akademie der Wissenschaften zu Berlin*, o físico alemão Wilhelm Carl Werner Otto Fritz Franz Wien (1864-1928; PNF, 1911) demonstrou matematicamente o fato experimental (observado por Langley, em 1886) de que os máximos das curvas do espectro térmico se deslocam à medida que a temperatura aumenta, segundo a lei:  $T\lambda_{max} = \text{constante}$ , lei essa conhecida desde então como **lei do deslocamento de Wien**.

Em 1894, o físico alemão Louis Carl Henrich

Friedrich Paschen (1865-1940) ampliou as medidas feitas por Langley, em 1886, sobre a lei do deslocamento de Wien.

Em 20 de Maio de 1895, o engenheiro alemão Carl (Paul Gottfried) von Linde (1842-1934) liquefez o ar atmosférico, usando uma nova técnica baseada no **efeito Joule-Thomson** (1862). (Aliás, essa técnica foi também inventada, independentemente, pelo engenheiro químico inglês William Hampson (c.1824-1926), também em 1895.)

Em 1895, nos *Annalen der Physik* 56, o físico norte-americano Charles Edward St. John (1857-1935) descreveu suas experiências sobre cavidades no sentido de observar a radiação do corpo negro.

Em 1895, nas *Proceedings of the Royal Society of London* 58, Ramsay comunicou que havia isolado o gás hélio.

Em 1895, na *Chemical News* 71, Crookes comunicou que havia, também, isolado o gás hélio.

Em 1895, Olszewski tentou (sem sucesso) liquefazer o Hélio usando a técnica de Linde.

Em 1896, nos *Annalen der Physik* 58, Paschen descreveu suas experiências sobre a radiação térmica, obtendo empiricamente a seguinte expressão:  $I(\lambda, T) = C_1 \lambda^{-5} e^{-\frac{C_2}{\lambda T}}$ , onde  $C_1$  e  $C_2$  são constantes.

Em 1896, nos *Annalen der Physik* 58, Wien estudou o espectro térmico dos corpos, isto é, a função  $I(\lambda, T)$ , usando a segunda lei da Termodinâmica e a teoria de Maxwell. Assim, ao considerar que a radiação térmica decorria da vibração de osciladores moleculares e que a sua intensidade era proporcional ao número desses osciladores, Wien obteve a seguinte expressão:  $I(\lambda, T) = C_1 \lambda^{-5} e^{-\frac{C_2}{\lambda T}}$ , onde  $C_1$  e  $C_2$  são constantes, análoga à expressão obtida empiricamente por Paschen, ainda nesse mesmo ano.

Em 1896, nos *Annalen der Physik und Chemie* 57, o matemático alemão Ernst Friedrich Ferdinand Zermelo (1871-1953) publicou um trabalho no qual criticou o Teorema-H de Boltzmann, usando o teorema da recorrência demonstrado pelo matemático francês Jules Henri Poincaré (1854-1912). Este teorema afirma que “qualquer sistema de partículas, com forças de interação que dependem apenas das posições, sempre retorna, depois de um certo lapso de tempo  $t$ , a uma vizinhança arbitrariamente próxima das suas condições de partida”. Desse modo, esse teorema exclui a existência de qualquer função mecânica que tenha uma direção

privilegiada no tempo, como o caso da função  $H(t)$  de Boltzmann. Portanto, esse teorema afirma a não existência de processos irreversíveis na teoria cinética dos gases.

Em 1897, nos *Annalen der Physik* 63, os físicos, o russo-alemão Otto Richard Lummer (1860-1925) e o alemão Ernst Pringsheim (1859-1917) descreveram um corpo negro construído, basicamente, por um recipiente com paredes duplas, sendo que o espaço entre elas servia de termostato para manter uma temperatura constante pré-fixada.

Em 1897, na *Philosophical Magazine* 44, o físico e matemático inglês Sir Joseph J. Larmor (1857-1942) publicou um trabalho no qual demonstrou que uma carga elétrica acelerada irradiava ondas eletromagnéticas. Com esse trabalho, explicou-se a radiação térmica como decorrente da aceleração das cargas elétricas próximas à superfície de um corpo em processo de agitação. No entanto, o fato de ser contínuo o espectro emitido por uma corpo a uma dada temperatura, deve-se ao modo aleatório como aquelas cargas são aceleradas.

Em 10 de Maio de 1898, Dewar liquefez o hidrogênio, usando o efeito Joule-Thomson (1862) e um permutador de calor; este dispositivo havia sido inventado por Siemens, em 1857.

Em 1899, Dewar solidificou o hidrogênio.

Em 1899, o químico francês Henry Louis le Chatelier (1850-1936) traduziu para o francês, o trabalho de Gibbs publicado nos *Transactions of the Connecticut Academy of Science* (1876).

Em 1899, nos *Annalen der Physik* 69, Conrad Dieterici propôs uma nova equação de estado para os gases perfeitos:  $[(P - (V - b))] = RT e^{-\frac{a}{\pi T V}}$ . Com essa equação, encontrou que:  $\frac{RT_C}{P_C V_C} = 3,695$ .

Em 1900, na *Philosophical Magazine* 49, Rayleigh apresentou seus estudos sobre a radiação térmica. Ao observar que a expressão de Paschen-Wien só se aplicava a pequenos comprimentos de onda  $\lambda$  (altas frequências  $\nu$ ), Rayleigh considerou a intensidade da radiação térmica como proporcional aos tons normais de vibração dos osciladores moleculares; desse modo, obteve uma nova expressão para  $I(\lambda, T) = C'_1 T \lambda^{-4} e^{-\frac{C_2}{\lambda T}}$ , onde  $C'_1$  e  $C_2$  são ainda constantes.

Em 1900, nas *Sitzungsberichte der Königlich Preussischen Akademie der Wissenschaften zu Berlin* 25, os físicos alemães Heinrich Leopold Rubens (1865-

1922) e Ferdinand Kurlbaum (1857-1927) descreveram suas experiências sobre a radiação térmica, nas quais observaram que as mesmas concordavam com a fórmula de Rayleigh para grandes comprimentos de onda  $\lambda$ .

Em 1900, nas *Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft 2*, o físico alemão Max Karl Ernest Planck (1858-1947; PNF, 1918) publicou um artigo no qual discutiu as fórmulas de Wien e de Rayleigh para a radiação do corpo negro. Contudo, como a fórmula de Wien falhava para  $\lambda T \gg 1$ , enquanto a de Rayleigh se ajustava, Planck ao fazer uma interpolação entre as duas, chegou eurísticamente à seguinte expressão:  $I(\lambda, T) = C_1 \frac{\lambda^{-5}}{e^{\frac{C_2}{\lambda T}}}$ , onde  $C_1$  e  $C_2$  são constantes.

Em 14 de Dezembro de 1900, Planck comunicou à Sociedade de Física de Berlim (*Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft 2 (2)*) um artigo

no qual demonstrou a fórmula eurística obtida anteriormente. Para fazer essa demonstração, Planck utilizou a interpretação probabilística da entropia (Boltzmann, 1877) para o cálculo da entropia dos osciladores moleculares que compunham as paredes do corpo negro. Porém, para realizar esse cálculo, Planck teve de fazer a hipótese de que a energia desses osciladores variava discretamente, ou seja:  $\epsilon = h\nu$ . Planck, contudo, esperava que essa hipótese fosse apenas um artifício matemático, pois pretendia fazer  $h \rightarrow 0$ . Porém, para que a sua fórmula ( $I(\lambda, T) = C_1 \frac{\lambda^{-5}}{e^{\frac{C_2}{\lambda T}}}$ ) combinasse com os resultados experimentais, era necessário que  $h$  tivesse um valor finito. Desse modo, nesse trabalho, Planck apresentou um valor para essa constante  $h = 6.55 \times 10^{-27}$  erg.s, bem como para as constantes que aparecem em sua fórmula:  $C_1 = hc^2$  e  $C_2 = \frac{hc}{k}$ , onde  $c$  é a velocidade da luz no vácuo e  $k$  é a **constante de Boltzmann**.