

PROBLEMAS COM A TEORIA CALÓRICA

O encanto do homem com o fogo (e portanto, com o calor) vem desde os primórdios da civilização. Fogo cozinhava sua comida e o esquentava contra o frio. Sua importância para os gregos era tanta que estes dividiram todas as coisas terrestres em 4 elementos: fogo, ar, água e terra, com o fogo no lugar mais elevado. Embora sem nenhuma fundamentação, alguns **filósofos gregos** indicavam que calor e movimento estavam intimamente ligados pois o calor produzia movimento (nas chaminés, por exemplo) e o próprio movimento produzia calor (no atrito e impacto, por exemplo). Turbina de Hero, derretimento de sólidos, produzindo líquidos (móveis), são exemplos destes fenômenos.

Francis Bacon, 1620: primeiro a afirmar que calor **era** movimento. Nem todo movimento era calor, apenas aqueles de um determinado tipo. **Robert Boyle**, 1650, declarou que calor era movimento molecular. **Robert Hooke, Leibnitz** consideraram isto como uma hipótese de trabalho, sem terem conseguido demonstrar. A teoria do movimento era apenas uma especulação, plausível, atraente e tal verdadeira.

A origem da teoria calórica¹ pode ser relacionada com os gregos mas sua formulação “moderna” foi feita por William Cleghorn, em 1779. Joseph Black, professor de química da Universidade de Glasgow, observou a tendência de todas as matérias (quantidades, tipos) a diferentes temperaturas tinham a tendência de entrar em equilíbrio, quando postos em contato (térmico). Ele estudou as transformações nas matérias enquanto calor “entrava” ou “saía” deles.

A partir dos estudos de cientistas como Black e tantos outros, o aparecimento de uma teoria postulando a existência de um fluido invisível² que fluía pelas substâncias e alterava suas temperaturas. A teoria era baseada em dois postulados: (1) o fluido calor (às vezes, chamado de fluido material) não podia ser criado ou destruído e (2) a quantidade de fluido calor transferido de ou para um objeto era proporcional à sua massa e à variação de temperatura. O termo calórico foi proposto por **Lavoisier**, em 1817.

A teoria calórica explicava todos os fenômenos elementares conhecidos (que estavam associados a calor, temperatura e combustão) de uma maneira satisfatória, inclusive quantitativamente. Para tanto, utilizava o conceito de um fluido³ chamado calórico, que teria a capacidade de penetrar e expandir todas as substâncias e de dissolver alguns materiais em seus vapores. A analogia com água é ainda hoje uma maneira simples de explicar a troca de calor: temperatura é equivalente ao nível da água.

Fato é que: Não havia necessidade de uma outra teoria.

¹ Teoria Calórica do calor dizia que este era contido em um tipo de fluido que poderia ser transferido de um corpo para outro. Hoje, esta teoria foi substituída pela teoria do calor como resultado da energia cinética das moléculas.

² Outros “fluidos” que apareceram foram o flogístico (associado à combustão), o éter (associado à transmissão das radiações no vácuo).

³ Tentou-se medir o peso de tal fluido, sem sucesso. Entretanto, este fracasso sempre foi explicado pela falta de equipamentos e procedimentos experimentais de precisão.

Sabia-se que o atrito ou mesmo a compressão de um gás eram acompanhados de um aumento de temperatura. O fato que isto é devido à criação de calor (ou não, de acordo com a teoria calórica) é apenas uma hipótese e a ciência recomenda não levarmos em conta hipóteses desnecessárias.

A explicação da teoria calórica é que todos os corpos contêm uma grande quantidade e desconhecida de calor, parte sensível e parte latente. Costumeiramente, medimos o conteúdo de calor de um corpo a partir do ponto de congelamento da água, pois não sabemos quanto calor é necessário para aquecê-lo desde o zero absoluto. Também não conhecemos os calores específicos em baixas temperaturas; não sabemos quais mudanças de estado ocorreram até a temperatura normal. Corpos quando aquecidos se expandem e neste processo absorvem calor latente. Assim, corpos em temperaturas normais podem conter grandes quantidades de calor latente, totalmente desconhecidas.

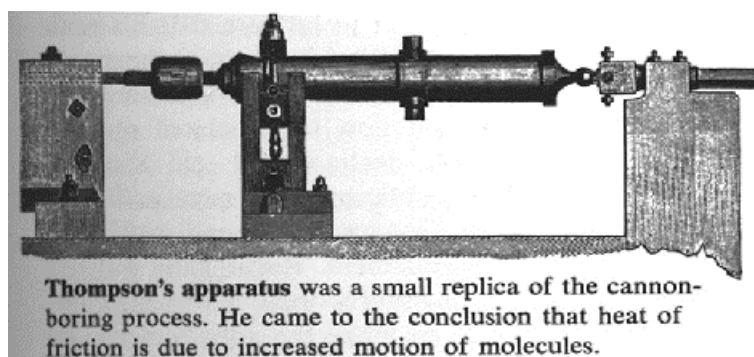
O aumento na temperatura que é observado na compressão de um gás era explicado pelos calóricos pela liberação de calor latente associado à diminuição de volume. De forma semelhante, o calor produzido pelo atrito era explicado pela compressão e atrito entre os corpos envolvidos que envolveria uma alteração de estado, a passagem de sólido para uma condição pulverizada, que liberaria calor latente, isto é, haveria uma perda no tal fluido calórico. Estas alterações poderiam também serem entendidas pela redução na capacidade térmica do corpo. Assim, para uma mesma quantidade de calor, uma maior variação de temperatura era obtida.

Um problema crítico acontecia com a grande quantidade de calor produzido na combustão. Um gás contém muito mais calor latente que líquido e sólido a mesma temperatura, tanto pelo seu maior volume quanto porque ele já teria sofrido duas grandes mudanças de fase (de sólido para líquido e de líquido para vapor). Não havia nenhuma dificuldade de se supor que o oxigênio fosse particularmente rico em calor latente.

Os verdadeiros problemas começaram a aparecer quando **Benjamin Thompson** (1753-1814), Conde Rumford, reportou seus experimentos em 1798. Ele tinha ficado bastante impressionado com a grande quantidade de calor liberada na fabricação de um canhão (broqueamento) e acabou medindo-a. Mediu também a pequena quantidade de cavaco metálico resultante do processo. Para sua surpresa, ele não encontrou nenhuma diferença entre os calores específicos do metal antes do processo de broqueamento e do próprio cavaco e se perguntou se tamanha quantidade de calor poderia ser produzida por uma pequena quantidade de cavaco e somente pela variação na sua capacidade térmica. Para produzir ainda mais calor, ele teve a idéia de usar um bit muito pouco afiado, para aumentar o trabalho. Usando uma balança bastante precisa, ele tentou medir o peso do fluido calórico. Ele comparou o peso da água utilizada para medir a quantidade de calor liberada na usinagem, antes e depois, mas foi incapaz de detectar diferença.

Convenceu-se assim que trabalho podia ser convertido em calor, e vice-versa, e que a natureza do calor era de fato movimento. Ele argumentou que uma esponja não poderia liberar indefinidamente água se apertada e, ao contrário, a taxa de produção de calor poderia ser mantida indefinidamente, enquanto que o trabalho de usinagem fosse realizado. Da mesma forma, não há limite para a quantidade de som de um sino, desde que seja

tocado continuamente. Água é substância (como o calórico) mas som é movimento. Assim, calor deveria mesmo ser movimento. Suas próprias palavras⁴ são diretas.



Mas os calóricos eram difíceis de serem convencidos. Eles argumentaram que era plenamente possível para o metal liberar uma quantidade razoável de calor latente durante uma mudança de fase de sólido para pó (ou cavaco) e ainda assim ter depois o mesmo valor ou mesmo um valor maior para o calor específico. Quando vapor condensa para se tornar água, ele **libera** uma grande quantidade de calor e o calor específico da água é **2x maior** que o do vapor. A capacidade térmica, medida da maneira usual, não deveria ser índice de conteúdo de calor, pois como nada se sabia sobre ele, não seria possível colocar limites nas quantias que poderiam ser liberadas. Talvez a mínima quantidade de cavaco pudesse ser a fonte da aparentemente inesgotável fonte de calor observada por Thompson.

No ano seguinte, **Humphry Davy**, à época com apenas 21 anos, realizou um experimento também bastante importante. Ele esfregou dois blocos de gelo e foi capaz de transformá-los quase integralmente em água pelo **calor liberado** na fricção, embora todo o conjunto estivesse no ponto de congelamento da água. Aqui não havia nenhuma diminuição na capacidade térmica pois o calor específico da água é duas vezes o do gelo: como era sabido, a mudança de gelo para água requeria a **absorção** de calor latente. Como uma mesma operação poderia liberar e absorver calor latente, como previsto pela teoria calórica?

⁴ Estando ultimamente envolvido na usinagem de canhões nas instalações do arsenal militar em Munique, fiquei impressionado com a grande quantidade de calor que uma arma de latão adquire em tão pouco tempo sendo trabalhada; e com o ainda mais intenso calor (muito maior que aquele da água fervente, como eu descobri por experimentação) das aparas metálicas separadas do bloco pelo equipamento.

Quanto mais eu medito sobre estes fenômenos, mais eles me aparecem sugerir uma análise mais profunda da natureza escondida do Calor; e a nos capacitar a formular conjecturas razoáveis a respeito da sua existência, ou não existência, de um fluido ardente: um assunto no qual as opiniões de vários filósofos tem, nos últimos tempos, sido bastante divididas.

É quase desnecessário afirmar que qualquer coisa que um corpo qualquer isolado, ou sistema de corpos, possa continuamente liberar sem limitações, não pode ser uma substância material: e parece-me ser extramente difícil, se tão absolutamente impossível, se obter qualquer idéia distinta de qualquer coisa capaz de permanecer excitada ou transmitido, da maneira que Calor foi excitado e transmitido, à menos que seja MOVIMENTO.

Em outro experimento, Davy colocou um mecanismo de relógio sobre um bloco de gelo envolvido com blocos de gelo e envolto ainda em vácuo. Utilizando a mola do mecanismo, ele provocou o atrito entre dois metais, gerando suficiente calor para derreter cera. Deve ser notado que todo o sistema está completamente isolado, tanto termica quanto mecanicamente. Assim, não havia entrada de calor, pois a barreira de gelo deveria ser derretida antes. Da mesma forma, não havia entrada de energia mecânica. A energia potencial da mola do relógio era gasta realizando trabalho, enquanto que a mudança de estado produzida é novamente do tipo que requer a absorção de calor latente e portanto não poderia haver a liberação de calor latente como indicado pela teoria calórica.

Marc Séguin, um engenheiro francês, formulou a teoria da equivalência entre calor e trabalho em 1839, realizando experimentos para comprová-la. Infelizmente, seus resultados foram pouco convincentes.

Julius R. Mayer, um físico alemão, formulou sua teoria independentemente em 1842 e chegou mesmo a calcular o equivalente mecânico do calor a partir de resultados para os calores específicos de gases mas não fez nenhum experimento.

Apesar disto tudo, a teoria calórica persistiu até 1843⁵ quando foi detonada pelo trabalho de **James Joule**, que entre 1840 e 1849 realizou medições bastante precisas sobre a equivalência mecânica do calor (isto é, calor e trabalho são apenas diferentes manifestações da mesma coisa, que é a energia) por diversos métodos. A lei de conservação da energia ganhou grande aceitação após a publicação em 1848 de um trabalho por **H. Helmholtz**, um cirurgião no exército prussiano, mostrando as aplicações da lei em diversos campos.

Foi postulado que embora calor-energia e trabalho-energia possam ser alterados entre si, energia não pode ser criada nem destruída. Uma segunda e magnífica hipótese que ficou claro é que o processo de conversão de calor em trabalho é único no sentido que não pode ser nunca completado. Em outras palavras, somente um certo percentual máximo de qualquer fonte de calor pode ser convertido em trabalho e potência, mesmo embora trabalho possa ser sempre convertido em calor.

⁵ Sempre é interessante lembrar os termos “calor específico”, “calor latente”, “calor sensível”, ainda em uso hoje, e que são associados diretamente à teoria calórica.