

Sadi Carnot: pré-história e histórias

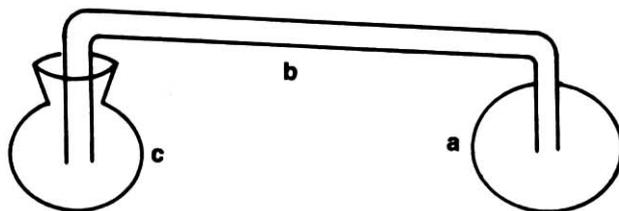
Penha Maria Cardozo Dias

Neste artigo, fazemos uma revisão dos problemas que a máquina térmica colocou para a Teoria do Calor, por volta de 1824, quando Sadi Carnot escreveu seu único livro. Fazemos um exercício de leitura do livro de Carnot, a partir desses problemas e de uns poucos conceitos que Carnot teria herdado da tradição de seu tempo.

1. A DESCOBERTA DO “PODER DO FOGO”

Fonte de calor e luz – ingredientes da vida – o fogo tem, ainda, um “poder expansivo”, onde a humanidade encontrou a “força” que lhe permitiria mover montanhas e transformar o mundo. Que o ar aquecido expande e o ar esfriado contrai é um conhecimento tão antigo, que parece ter a idade do homem. Assim, Aristóteles (*Física*, livro IV, cap. 9) e alguns de seus comentadores, como Alexandre de Afrodísia (fl. c. 200 d.C.), Temisto (fl. c. 400 d.C.), Simplicio (primeira metade do século VI d.C.), Averróis (1126-98) nos legaram a discussão de alguns fenômenos termopneumáticos (Duhem, Livro I, cap. III; Grant), Fig. 1⁽¹⁾. Contudo, não foram esses filósofos, mas Filo de Bizâncio (século III a.C.) e seu seguidor, Hero de Alexandria (século I a.C.), que entenderam que a expansão e a dilatação do ar só seriam possíveis se o ar fosse constituído por partículas muito pequenas, entre as quais houvesse espaços vazios, o chamado “vácuo disseminado”, e até propuseram uma série de experimentos termopneumáticos, Fig. 1, como prova empírica da existência do vácuo (Duhem, vol. 1, cap. III; Cohen & Drabkin)⁽²⁾. Além disso, notáveis engenheiros que foram, Filo e Hero viram que o ar expandido pelo aquecimento poderia ser utilizado para empurrar alguma coisa, transformando, assim, o “poder expansivo do fogo” em algum tipo de movimento.

Figura 1



PENHA MARIA CARDOSO DIAS é professora do Departamento de Física Experimental do Instituto de Física da USP.

À prof^ª Amélia Império Hamburguer, por nos ter ajudado a pensar este artigo e por muito mais, dedicamos este artigo.

1 As datas referentes à Antiguidade são as que constam em Dijksterhuis.

2 À esquerda, está um recipiente com água e, à direita, uma esfera metálica. Quando a esfera é posta ao sol, diz o experimento, o ar na esfera é aquecido e sai pelo tubo, passando pelo recipiente com água, o que pode ser constatado pelas bolhas formadas na água. Quando a esfera é colocada à sombra, a água do recipiente sobe, passando pelo tubo e entrando na esfera. Isso foi usado por Alexandre, Temisto e Simplicio, para ilustrar como a água pode ter um movimento ascendente, contrário à sua natureza, que é de descer – desde que seja “puxada” pelo movimento do ar. Na Idade Média e para Averróis, a água subia para evitar que um vácuo se formasse, quando o ar contraiasse, o que era expresso pelo *dictum* de que *natura abhorret vacuum* (Grant). Já Filo e Hero viram nesse experimento, na contração e dilatação do ar, a prova de que existe *vacua* entre as partículas.

Instrumento para demonstrar a existência do vácuo, concebido por Filo.

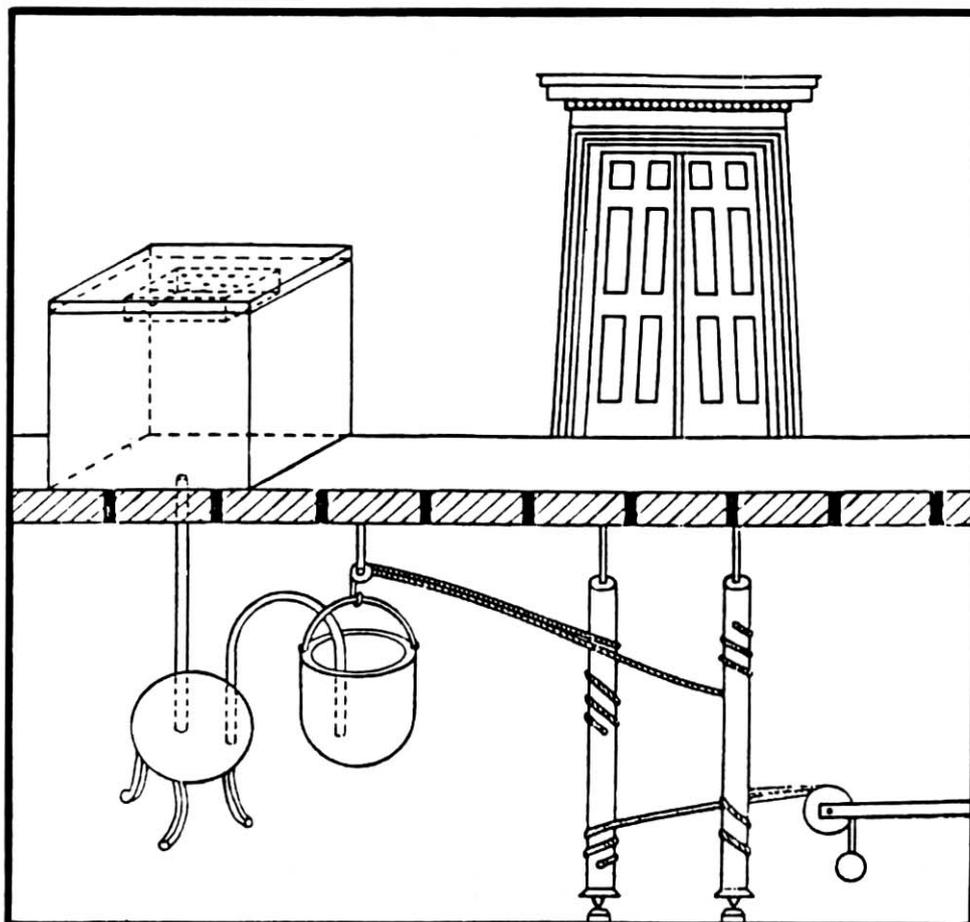
R E V I S T A



Setembro
Outubro
Novembro
1990

E foi Hero que inventou um desses engenhos, aquele que abre as portas do templo, quando o fogo sagrado é aceso no altar, e que as fecha, quando o fogo se extingue.

Figura 2



A "máquina térmica" de Hero: serve para abrir ou fechar as portas do templo, quando o fogo sagrado é aceso ou apagado, no altar

Entretanto, os antigos parecem não ter tido idéias claras sobre o modo de ação do fogo, do calor e do frio, nesses fenômenos de expansão e contração do ar, pois nos deixaram explicações, em geral, obscuras e ambíguas (Morégula & alii). Apesar disso, é certo que, sob o ponto de vista dos fenômenos físicos envolvidos em sua operação, a máquina de Hero é uma legítima máquina térmica, que em nada difere da de Savary (final do século XVII), Fig. 3, ou mesmo da de Newcomen (século XVIII), Fig. 4. E, se é possível dizer, nesse sentido restrito, que a máquina térmica foi uma "invenção dos tempos antigos", o entendimento de seu funcionamento foi uma conquista do século XIX. Essa conquista foi a base para o estabelecimento da Teoria do Calor. É claro: o leitor do século XX tem o benefício do *fait accompli* e sabe que o problema da máquina térmica envolve as duas leis em que a Teoria do Calor seria fundamentada. O interesse econômico talvez explique por que, de linhagem tão antiga, foi só a partir do último terço do século XVIII que as máquinas térmicas sofreram as melhorias que as tornariam eficientes para o uso e intrigantes para a mente; de fato, a máquina de Hero e suas descendentes diferem em sua função social, aquelas, brinquedos e autómatas, essas, inseridas na produção econômica (Koyré). E é no limiar dessas melhorias que nasce aquele que, como tão apropriadamente descreveu Gillispie (1960, p. 367), "concebeu as categorias do pensamento termodinâmico". Foi no dia 1º de junho de 1796 que Nicolas Léonard Sadi Carnot nasceu, em berço ilustre: seu pai, Lazare Nicolas Marguerite Carnot, foi ministro da guerra, de Napoleão, general vitorioso, ministro do interior, membro do "Diretório" e cientista respeitado. Bem-nascido e bem-treinado nas artes intelectuais, Sadi Carnot escreveu um único livro de, apenas, 119 páginas; nesse livro, Sadi não desvendou a natureza do fogo ou estabeleceu as leis da Termodinâmica e, menos

ainda, desenvolveu a Teoria do Calor – isso seria a tarefa de Rudolf Julius Emmanuel Clausius, importunado pelo perguntar insistente de William Thomson (Klein, 1974) – mas Sadi escreveu uma das 119 páginas mais inspiradas e originais jamais escritas pelo gênio humano. A originalidade de seu pensamento tem desafiado historiadores da ciência, que se puseram à procura de antecedentes para suas idéias; eles descobriram o quanto Sadi Carnot foi devedor da tradição engenhêril da sua época, devedor, sobretudo, de Lazare, seu pai, e de Clément e Désormes (Kuhn, 1960, 1961; Gillispie, 1976; Fox, 1970). Entretanto, justamente por causa desses débitos, observou Cardwell (1967, p. 212):

“Devemos, ainda mais, respeitar o feito de Sadi Carnot em reduzir a máquina térmica a seus essenciais mais despojados: absurdamente simples, porém, que ela possa parecer, não há nada de supérfluo na máquina de Carnot, enquanto nada de essencial foi omitido”.

Neste artigo, vamos ver as modificações que Watt introduziu na máquina de Newcomen. Depois, discutiremos os problemas que essas mudanças colocaram ao cientista contemporâneo. Foram esses os problemas que Sadi herdou e discutiu, dentro da tradição de sua época, mas com a criatividade de seu gênio. Finalmente, apresentaremos nossa leitura da obra de Carnot, onde procuramos os elementos “essenciais mais despojados” que ele viu na máquina de Watt.

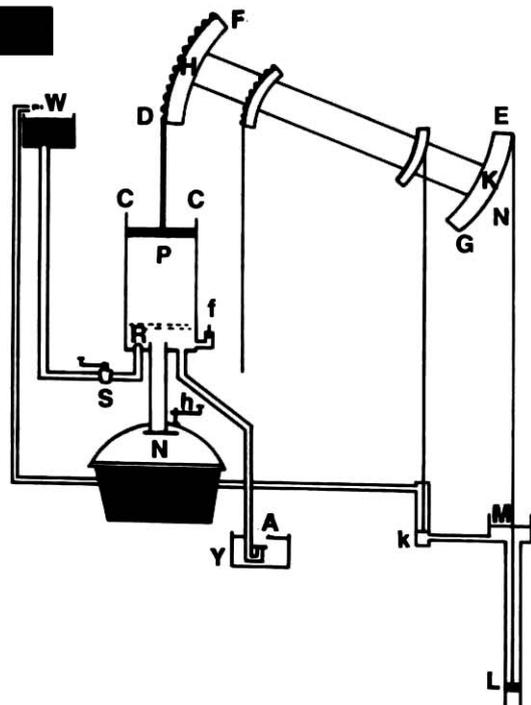
2. O MISTÉRIO DO FOGO

No inverno de 1763-64, James Watt (1736-1819) era construtor de instrumentos na Universidade de Glasgow, quando lhe coube consertar uma miniatura da máquina de Newcomen, utilizada para demonstrações em classe (Cardwell, 1971). Foi no decorrer desse reparo que Watt começou a introduzir melhorias na máquina de Newcomen, que resultaram em uma nova máquina, agindo sob novos princípios.

A máquina de Newcomen é a máquina da Fig. 3, reproduzida do famoso artigo de Robinson para a 3ª edição da *Enciclopédia britânica*, de 1797 e, posteriormente, em 1822, publicado na coleção de Robinson, *System of mechanical philosophy*. Essa máquina tem por objetivo retirar água do poço em L (à direita) e levá-la até um reservatório, (M).

Para entender o funcionamento da máquina, é melhor supor que, antes de iniciar a operação, o êmbolo (P) esteja no alto cilindro, que as válvulas (N), de vapor, e (S), de

Figura 3

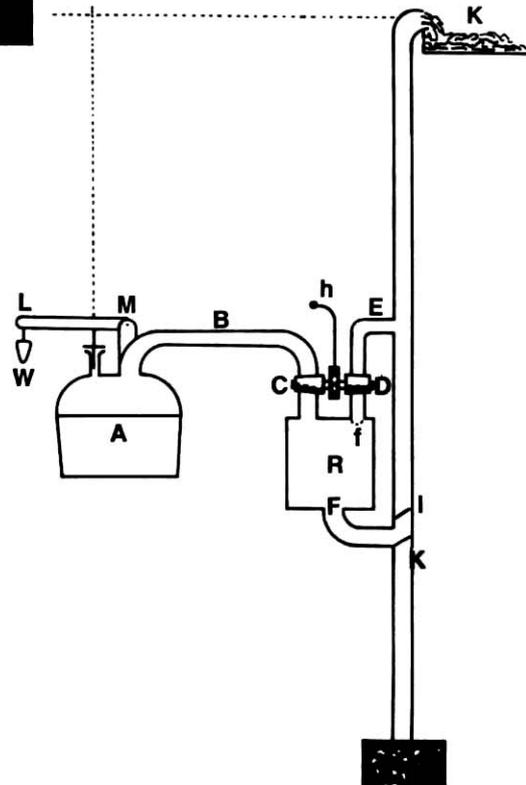


A máquina térmica de Newcomen (1712)

injeção, estejam fechadas e que a água na caldeira (A) esteja em ebulição e que uma grande quantidade de vapor já tenha sido formada. Abre-se, então, a válvula-de-vapor (N), girando o cabo (T). O vapor entra no cilindro, forçando o ar (que está misturado com ele e o que já estava na máquina) para fora, através da válvula-de-pressão (f). Parte desse vapor é condensada pelo contato com a superfície fria do cilindro, êmbolo, etc., e a água formada é coletada no poço quente (Y), através do cano (dh). A condensação só cessa quando o vapor e as superfícies, com a qual têm contato, adquirem a mesma temperatura. Quando isso acontece, começa, também, a sair vapor pela válvula-de-pressão (f), lento e opaco, no início, pois está misturado com ar, mas, à medida que a pressão em (f) cresce, o vapor se torna mais transparente, tendo expulsado a maior parte do ar. Quando o operador da máquina perceber que a pressão em (f) se torna regular e grande e que a caldeira está inteiramente suprida de vapor com a pressão apropriada (regulada por uma válvula de segurança, não mostrada aqui), ele corta o suprimento de vapor, fechando (N), e abre a válvula-de-injeção (S). A água do reservatório (W), no alto, à esquerda, entra no cilindro através de um chuveiro (R), empurrada pela pressão atmosférica mais a da coluna de água. Essa água serve para condensar o vapor que está dentro do cilindro, criando, assim, uma atmosfera rarefeita: consequentemente, o êmbolo (P) é empurrado para baixo pela ação da pressão atmosférica; ao mesmo tempo, as válvulas (h) e (f) são, também, fechadas pela pressão atmosférica. O êmbolo do poço, (L), sobe, trazendo água do poço. Para recomeçar uma nova operação, o êmbolo (P) é trazido, de volta, ao topo do cilindro, pelo peso preponderante dos cabos no lado do êmbolo-do-poço (L). À medida que (P) sobe, o vapor é admitido de volta ao cilindro, sendo condensado, no início, pelo contato com a superfície do cilindro, que esfriou, até que cilindro e vapor tenham a mesma temperatura. Quando isso acontecer e quando (P) já estiver no alto, o operador deve agir, assim que perceber que o fluxo em (f) for regular e grande, começando nova operação.

A máquina de Newcomen representou um grande avanço, quando comparada à de Savary, Fig. 4, que só conseguia desenvolver uns poucos ciclos, já que não havia válvulas para a saída do ar, que ficava retido, destruindo o “vácuo” (Cardwell, 1971)⁽³⁾. Mas, ela difere da de Watt em dois aspectos essenciais: 1º) Ela opera com um único cilindro, que é, sucessivamente, esquentado e esfriado; 2º) O êmbolo (P) move-se, empurrado pela pressão atmosférica ou puxado por contrapesos, e não pela “força expansiva do vapor”.

Figura 4

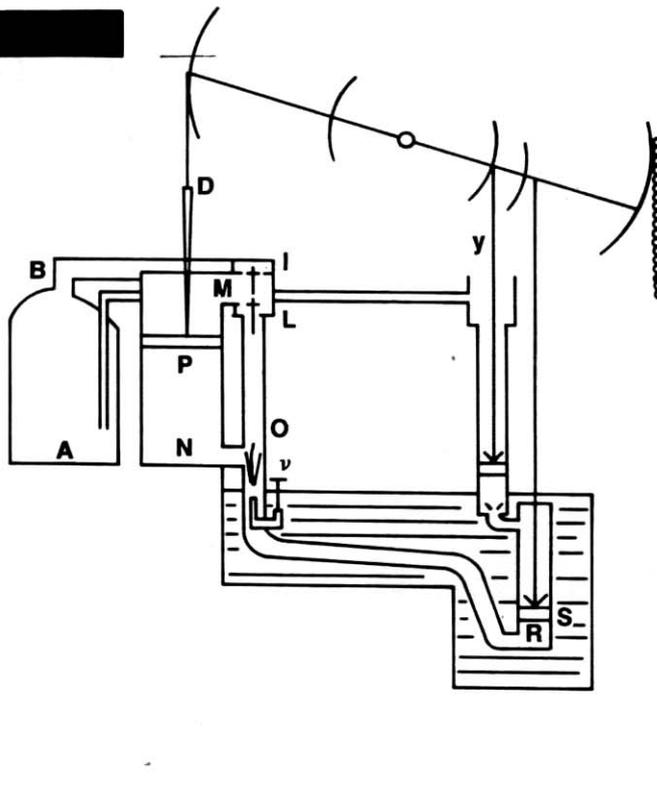


Em 1769, Watt registrou a patente de sua segunda máquina a vapor, com as seguintes características, Fig. 5: 1º) O cilindro com o êmbolo, onde o vapor quente é admitido, foi separado do condensador (tubo (LO)), invenção essa de 1765 e usada em sua primeira máquina. Watt pretendia, assim, economizar combustível, economizando vapor para aquecer o cilindro; 2º) O cilindro foi fechado, evitando seu esfriamento pelo ar frio da atmosfera, quando o êmbolo descesse. Com essa invenção, de 1765, o êmbolo, na fase descendente, passou a ser empurrado pelo “vapor” e não pela atmosfera, mas o movimento ascendente era, ainda, feito por contrapesos, de forma que a máquina de 1769 ainda não era movida só pelo vapor; 3º) Em 1769, Watt patenteou o uso do “poder expansivo do vapor” para a fase de descida do êmbolo. Aqui, o suprimento de vapor era cortado quando o êmbolo tivesse descido, apenas, uma fração do comprimento do cilindro, e ao vapor do cilindro era permitido expandir, empurrando o êmbolo. Só em 1782, ele patentearia o uso do “poder expansivo” nos dois movimentos, com sua máquina de “dupla ação”, Fig. 6. Robinson narra a origem dessa descoberta: Quando a máquina opera com uma carga inferior à sua capacidade, ela precisa ser regulada para evitar choques, e um método era cortar o suprimento de vapor, para diminuir a pressão; entretanto, Watt parece ter visto, aí, algo mais (Robinson, pp. 126-7):

“O segundo desses métodos para regular a potência da máquina forma a base do que é chamado de Máquina Expansiva, que torna utilizável a maior parte da potência, com a qual o vapor corre para um espaço vazio, como se o êmbolo fosse movido pela força total do vapor, de alto a baixo, através de todo o comprimento do cilindro (...)”.

Para entender o funcionamento da máquina de 1769, suponha-se que, no início das operações, o êmbolo (P) esteja no alto do cilindro e que haja um vácuo debaixo dele: a válvula (L) só abre para cima e deve estar fechada, bem como (R), que abre da esquerda para a direita. Com essa situação, se o vapor é admitido através de (I), o vapor empurra o êmbolo (P) para baixo. Quando (P) atinge o piso do cilindro (I) é fechada e (L), aberta: o vapor passa pelo tubo (LO), preenchendo o cilindro acima e abaixo de (P); é claro que parte do vapor é condensada no tubo (ILR), que tem um ramo mergulhado num poço de água fria. O êmbolo é trazido de volta ao topo, por contrapesos (note-se que a pressão é a mesma nos dois lados).

Figura 5

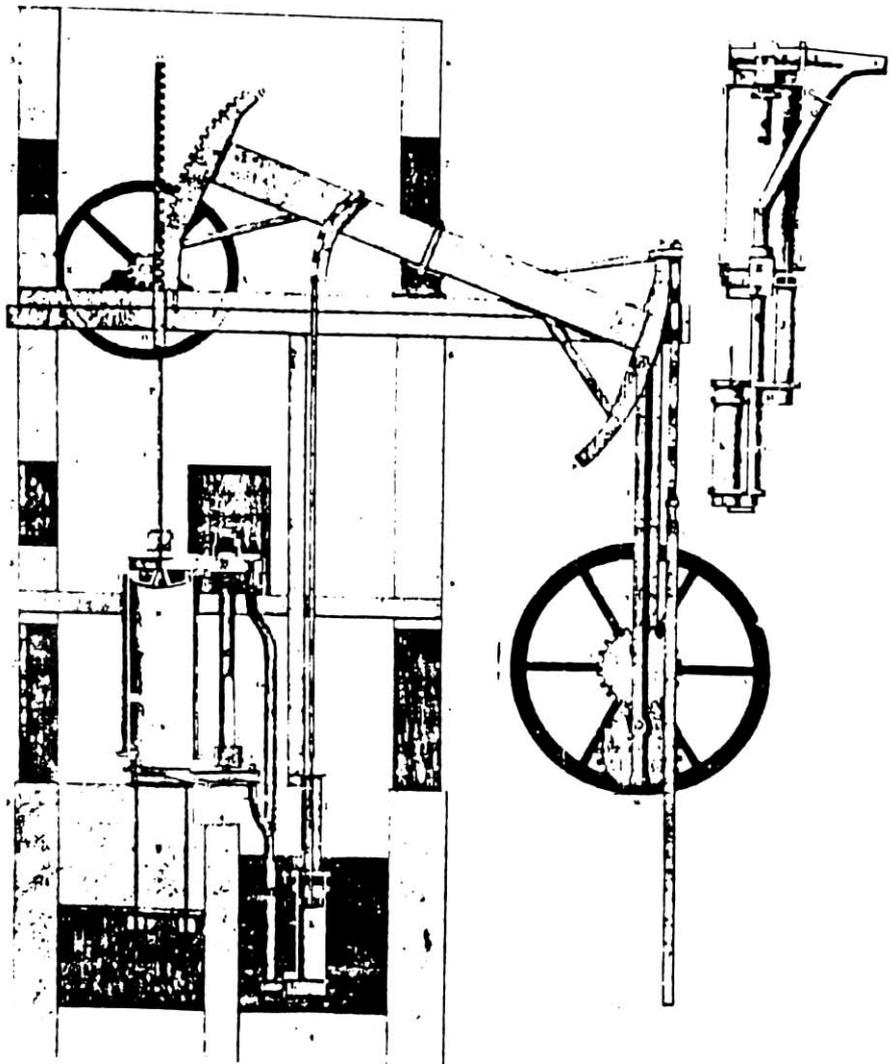


3 O funcionamento da máquina de Savary, Fig. 4, é o seguinte (Robinson): Inicialmente, a válvula-de-pressão (C) está aberta, enquanto a válvula-de-injeção (D) está fechada. O vapor formado na caldeira (A) passa até o reservatório (R), aquecendo-o e condensando. Quando (R) estiver aquecido de modo a não mais condensar o vapor, esse passa para o tubo vertical. As válvulas (G) e (I) só abrem para cima, de modo que o vapor passa por (I), mas não por (G), aquecendo a tubulação. Quando o operador ouve assovios em (I), indicando que o vapor está em (I), ele fecha a válvula-de-vapor (C), a válvula-de-injeção permanecendo, ainda, fechada. Sem novo vapor, o reservatório e os canos esfriam e o vapor condensa. Não há pressão suficiente para equilibrar a pressão atmosférica e a água da mina é empurrada pela tubulação, abrindo (G) e entrando em (R); a válvula (I) permanece fechada pelo seu peso (a pressão em (I) é a atmosférica mais a do peso de eventual água sobre (I)). Após, (C) é aberta, de novo, e o vapor, agora com muita pressão, entra em (R), empurrando a água através de (I), que, por causa da grande pressão, pode ser aberta, enquanto (G) é fechada pela água; essa é empurrada até o reservatório no alto (K). Para assegurar que a pressão seja suficiente para levar a água até (K), existe uma válvula (V), que é fechada por um peso (W); o peso é tal que sua pressão sobre (V) é maior que a da coluna de água (VK) e o fogo deve ser regulado de modo que sempre haja algum vapor saindo por (V). Quando o operador ouve um assovio em (I), é a indicação de que a água já foi alçada até o reservatório e o vapor já começa a segui-la. O operador fecha (C) e abre a válvula-de-injeção (D): a água fria passa pelo chuveiro (I), para dentro de (R), e condensa o vapor. A pressão atmosférica, novamente, empurra água do fosso para dentro de (R), através de (G), enquanto (I) permanece fechada (de novo, a pressão em (I) é, pelo menos, a atmosférica). Nova operação se inicia.

A segunda máquina térmica de Watt (1769)

Quando (P) atinge o alto, o vapor ocupa a parte de baixo, mas sua pressão está muito diminuída, de forma que (R) é fechada pela pressão atmosférica. Então, o operador fecha (L) e abre (I) e (v). Quando (v) é aberta, a água fria da cisterna é aspergida em (OL), pelo tubo encurvado, condensando o vapor no cano; o vapor debaixo do êmbolo entra no tubo e é também condensado. Como (I) foi aberta, nesse ínterim, o vapor da caldeira entra acima de (P), empurrando-o para baixo. Os outros dois cilindros têm como função retirar o ar e levar a água condensada de volta para a caldeira pelo tubo que sai de (Y), horizontalmente, e depois entra em (A). Para entender como funcionam, supõe-se uma situação em que haja vácuo debaixo do êmbolo (S), quando ele estiver no alto; a válvula (R) é, então, aberta pela água no tubo, que entra no cilindro. Quando (S) desce, a água e o ar nela misturado passam através de válvulas (que só abrem para cima), indo ocupar a parte superior de (S) e, quando (S) sobe, traz a água e o ar para o outro cilindro. Esse, bem como seu êmbolo, são também providos de válvulas que só abrem para cima, de modo que, quando o êmbolo está no alto, a água pode entrar então no cilindro, empurrada por (S) e, quando desce, ela pode passar para cima do êmbolo, sendo trazida, depois, no movimento ascendente do êmbolo.

Figura 6



A máquina de "dupla ação" de Watt (1782)

Se a máquina de Watt trouxe melhorias técnicas, o preço foi a introdução de dificuldades conceituais. A resolução dessas dificuldades exigiu a formulação de novas categorias conceituais, sob as quais a Teoria do Calor deveria ser pensada. No começo do século XIX, entretanto, o problema parecia ser, ainda, o de definir as questões a serem

discutidas. Foi a partir de 1814, quando não mais se duvidava do melhor desempenho da máquina de Woolf – que operava com altas pressões, enquanto a de Watt operava com baixas pressões – que a discussão teórica se concentrou na do melhor desempenho das máquinas à alta pressão (Fox, 1976). Esse não foi, contudo, o único problema discutido, pois havia o do maior rendimento obtido pelo emprego do princípio expansivo, de Watt (Fox, 1976, 1978).

Além do argumento já apresentado aqui, Robinson tenta calcular estimativas do “efeito mecânico” obtido pelo uso do “princípio expansivo”. Suas idéias tiveram grande influência, na época (Fox, 1976), e ilustram muitas das dificuldades que o problema apresentava. Robinson argumentou que, quando o vapor estava sendo admitido no cilindro, a pressão permanecia constante; chamando-a de P, o “efeito” obtido na injeção de um volume, V, de vapor é PV. A dificuldade começava quando o vapor era deixado expandir, livremente, de V para um volume final, VF: Robinson supôs, como se acreditava na época, que a temperatura permanecesse constante, durante a expansão (Fox, 1970, 1971, 1976, 1978); usando, então, a expressão, já conhecida, de expansão isoterma, o “efeito” era $PV \ln(VF/V)$. O “efeito” total é a soma dos “efeitos” parciais, $PV [1 + \ln(VF/V)]$. Agora, é fácil obter estimativas numéricas⁴:

(1) Dados

- diâmetro do êmbolo 24 in
 - pressão do vapor 14 lb/ft²
 - comprimento do cilindro 6 ft
 - distância percorrida antes do corte do vapor
- $$18 \text{ in} = \frac{18 \text{ ft}}{12} = \frac{6 \text{ ft}}{4} = 1,5 \text{ ft}$$

(2) Cálculo do “efeito”, quando o suprimento é cortado a 1/4 (18in) do comprimento:

- “efeito” enquanto vapor entra = PV

$$P = \frac{14 \text{ lb}}{\text{ft}^2} ; \quad V = \frac{(6)}{4} \pi \left(\frac{24}{4} \right)^2$$

$$14 \times \pi \frac{(24)^2}{4} \sim 6.333 \text{ lb}$$

- “efeito” total = $PV(1 + \ln \frac{VF}{V})$

$$6.333(1 + \ln \frac{6}{1,5}) = 6.333 \times 2,3862943 \sim 15.114 \text{ lb}$$

(3) Cálculo do “efeito”, caso o vapor tivesse sido admitido durante toda a descida do êmbolo:

$$4 \times 6.333 \sim 25.332 \text{ lb}$$

(4) Razão entre os “efeitos” totais dos dois casos:

$$\frac{25332}{15114} \sim 1,6 \sim \frac{5}{3}$$

Mas, continua Robinson, no caso em que o vapor é admitido durante toda a descida do êmbolo, a quantidade de vapor usada é 4 vezes maior do que a quantidade usada, quando o suprimento é cortado a 1/4 da descida; porém, os “efeitos” estão em uma razão menor, isto é, de 5/3 em vez de 4/1:

- razão dos “efeitos” 5/3 ~ 1,6
- razão do consumo de vapor 4/1 = 4,0

Isso significa que 1/4 do vapor responde por 3/5 do “efeito”, logo 4/4 do vapor respondem, caso fossem admitidos, somente, no primeiro quarto da descida, por 4 x (3/5) ~ 2,4, isto é, mais de duas vezes o “efeito” anterior, enquanto que os mesmos 4/4 respondem por, apenas, 5/3 ~ 1,6 desse “efeito”, quando admitidos ao longo de toda a descida. Robinson termina sua exposição com o seguinte comentário, similar à sua justificativa anterior (p.130):

“Enquanto esse propósito é ganho (o de diminuir a perda de vapor pela condensação), nós aprendemos como manusear o vapor que não foi, então, gasto”.

⁴ Mantivemos os números fornecidos por Robinson, sem preocupação em fazer uma mudança de unidades para o sistema métrico decimal. No cálculo dos “efeitos”, Robinson não incluiu o fator multiplicativo (6/4) ft = 18 in, mas esse fator se torna irrelevante aos propósitos de Robinson, pois o que interessa à argumentação é a razão dos “efeitos” totais.

Quanto ao outro problema, o da maior eficiência das máquinas de alta pressão, Fox (1796, p. 152) relata que, por volta de 1808, nem sequer era reconhecida a economia de combustível nessas máquinas. Isso não impedia casos isolados, como o de Oliver Evans, que, em 1804, já defendia sua máquina, com base nessa economia (Fox, 1976, p. 153); entretanto, seu argumento, além de *ad hoc*, era incorreto, pois atribua tal vantagem ao agente, o vapor, e não ao modo de sua utilização, como seria descoberto, depois, por Carnot: pretendia Evans que a pressão crescesse mais rapidamente do que a temperatura e do que o consumo de combustível necessário para formar vapor a uma dada temperatura (Fox, 1976, p.153). Das propriedades do agente, aquela de relevância ao assunto era sua quantidade de “calor total” (Fox, 1976), isto é, a soma do calor sensível e do calor latente⁽⁵⁾. Em 1816, motivado pelo impacto causado pela máquina de Woolf, Biot trouxe uma contribuição importante ao assunto (Fox, 1976, 1978). Seja δ a densidade do vapor à temperatura t ; seja c o calor utilizado para formar uma unidade de massa de vapor, a partir da água de suprimento da caldeira; então, a quantidade de calor para produzir um volume, V , de vapor, à temperatura t é δc ; o “efeito” mecânico é proporcional à pressão P ; logo, o inverso da eficiência (usando nomenclatura atual) é $\rho c/P$ e as máquinas mais vantajosas seriam aquelas que minimizassem esse quociente. Nesse ponto, o problema se torna mais complicado, pois, para comparar os termos, eram precisas duas propriedades do vapor: 1º) A relação entre a pressão P e a densidade ρ ; 2º) A dependência do calor total c com a temperatura t . Biot supôs, para a primeira propriedade, que o vapor obedecesse à lei de Boyle $P \propto \rho (267 + t)$, de modo que o quociente se tornava $c/(267+t)$; para a segunda propriedade, ele supôs que c variasse mais lentamente do que t , de modo que $c/(267+t)$ decresceria, quando t crescesse, favorecendo, pois, máquinas de alta pressão (ou, equivalentemente, vapor produzido a altas temperaturas)⁽⁶⁾. Mas essas hipóteses não eram consensuais e Hachette propôs, em 1818, que a relação entre P e ρ , para o vapor, fosse $P = (\text{constante}) \rho$, logo o quociente se tornava $c/(\text{constante})$; a outra hipótese era que o calor latente fosse independente da temperatura e da pressão, mas não o calor sensível: por exemplo, valores experimentais, de Dalton e Taylor, davam a pressão do vapor saturado, a 100°C como 1 atm e a 120°C como 2 atm; para formar vapor a 100°C e a 120°C, a partir de igual massa de água a 0°C, os calores totais estariam na razão:

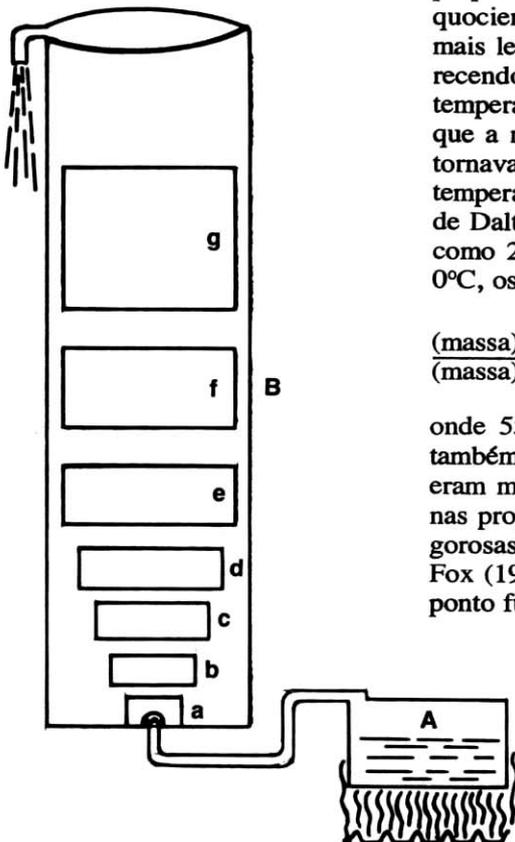
$$\frac{(\text{massa}) \times (\text{calor específico da água}) \times 100 + (\text{massa}) \times 550}{(\text{massa}) \times (\text{calor específico da água}) \times 120 + (\text{massa}) \times 550} = \frac{650}{672}$$

onde 550 cal é o calor latente do vapor. Portanto, c cresce com a temperatura, logo, também, o quociente em estudo, o que desfavorece máquinas a altas pressões; se elas eram mais econômicas, a razão deveria ser procurada em algum outro princípio, e não nas propriedades do vapor. O “estado de coisas” parecia depender, pois, de medidas rigorosas do calor total e da dependência da pressão com a densidade e a temperatura; Fox (1976) lista algumas discussões ocorridas entre 1816-24 sobre esse assunto, mas o ponto fundamental é que (Fox, 1976, p. 165):

“Já em 1824, não havia dúvida de que a principal vantagem da máquina à alta pressão estava em sua capacidade de fazer uso efetivo do princípio expansivo e a teoria sugeria que a economia, assim obtida, sempre crescesse, na medida em que a pressão e a temperatura do vapor produzido na caldeira fossem aumentados, embora os problemas práticos e perigosos em operar a pressões maiores do que umas poucas atmosferas fossem tais que essas predições não podiam ser testadas”.

Idéias radicalmente novas seriam trazidas por Nicolas Clément (1778-1841) e Charles-Bernard Désormes (1777-1862): eles foram dois químicos, de algum nome, e publicaram, juntos, muitos artigos (Payen, 1971), mas foram, sobretudo, bem-sucedidos como industriais (Fox, 1970). Em particular, Clément ocupou a cátedra de Química Aplicada no Conservatoire Nationale des Arts et Métiers, a partir de novembro de 1819 até sua morte, e foi amigo pessoal de Carnot; essa amizade teria fornecido a oportunidade para uma influência mútua entre eles, mas a esse aspecto voltaremos, quando oportuno. O importante, neste momento, é que essa influência, se houve, foi devida a um trabalho de Clément e Désormes, de 1819. Esse trabalho foi lido na Academie Royale des Sciences, nas sessões de 16 e 23 de agosto de 1819, mas, por razões que se desconhecem,

Figura 7



A máquina de bolha, de Clément e Désormes (notas de aula tomadas por Francoeur). Reproduzido de Fox (1970).

o trabalho não consta dos arquivos da Academie, nem os *referées* designados se pronunciaram e nunca foi publicado, dele restando, apenas, um resumo de quatro páginas, no *Bulletin des Sciences par la Société Philomatique de Paris*, 1819 (Payen, 1968, 1971). Entretanto, foram achadas notas das aulas de Clément, no Conservatoire, tomadas por Francoeur, em 1823-24, e Baudot, entre 1824-28 (Lervig, 1985; Payen, 1968, 1971); essas notas, possivelmente, refletem muito do que possa ter estado na *mémoire* perdida.

Segundo Fox (1970, 1971), as aulas de Clément revelam duas grandes novidades: 1º) Clément e Désormes redescobriram e fizeram pleno uso de uma lei, antes contemplada por Watt, que a abandonou após experimentos feitos por seu assistente, John Southern, segundo a qual uma dada quantidade de vapor contém, sempre, a mesma quantidade de calor (total), quaisquer que sejam a temperatura e a pressão⁽⁷⁾. Uma consequência dessa lei, recordando os argumentos de Biot e de Hachette, é que as quantidades de calor para produzir vapor a 100°C e 120°C, a partir de água a 0°C, seriam as mesmas, isto é, a quantidade *c* independeria da temperatura. Outra consequência é que essa lei justificaria aplicar ao vapor a lei de Boyle, como fez Biot, pois não haveria condensação durante a expansão. Uma terceira consequência segue-se trivialmente (Lervig, 1985) e é a segunda novidade introduzida por Clément e Désormes; 2º) o processo de expansão do vapor, no cilindro da máquina, após o corte do suprimento do vapor, ocorre sem trocas de calor (o processo é dito ser “adiabático”), caso contrário a lei de Watt não valeria.

Em suas aulas, Clément considera um experimento de pensamento, uma “máquina térmica de bolha”, Fig. 7. O vapor aquecido entra pela parte de baixo de um recipiente cilíndrico fechado, de 104m de altura, cheio de água, formando uma bolha. A bolha, ao entrar, desloca um volume de água igual ao seu, realizando trabalho.

Por ser menos densa que a água, ela sobe no recipiente e, ao subir, expande, pois está submetida a pressões menores da coluna de água; e, expandindo, desloca mais água para fora do recipiente, realizando trabalho. Clément e Désormes reconheceram três fases na operação da máquina: produção, *détente* (ou expansão) e condensação (que não é óbvia nesse modelo). Para entender melhor, vejamos como Clément e Désormes calcularam o “efeito mecânico”. Inicialmente, eles recorreram às tábuas empíricas de Dalton e Taylor para obter a temperatura e a pressão de 1kg de vapor saturado, colunas *t* e *P* da tábua ao lado, Fig. 8. A coluna do volume *V* é calculada pela aplicação da lei de Boyle, $PV = (760 \times 1,70/367) (267 + t)$.

Produção: Por definição, é o termo de trabalho para preencher de vapor a máquina, à pressão constante, isto é, (pressão x volume). Clément, contudo, raciocinou do seguinte modo: a bolha é produzida a 182°C, pois, se o recipiente tem 104m (por suposição), a pressão no fundo, em metros de água, é de 104m ou 7.600mm de mercúrio e, pela tábua, essa é a pressão do vapor a 182°C. À medida que a bolha sobe, sua pressão, *P*, e seu volume, *V*, variam de tal modo que *P* seja equilibrada pela coluna de água igual à altura da bolha no recipiente. A altura da bolha no recipiente é dada, pois, por uma simples conversão de unidades, $P/h = 760/10,4$ ou $h = (10,4/760)P$. Em unidades de m^4 ,

$$\text{produção} = \frac{10,4 PV}{760}$$
dynamies

Figura 8

D	P	v	PRODUC-TION	EXPAN-SION	DETENTE
	mm	m cubes	Dynamies	Dynamies	
0	5-06	185	12-89	3-95	-
5	6-95	137	13-13	3-85	3-95
10	9-40	103	13-37	3-83	7-80
15	12-84	77-30	13-62	3-80	11-63
20	17-32	58-20	13-86	3-87	15-43
25	23-10	44-30	14-10	3-75	19-20
30	30-64	34-10	14-34	3-75	22-95
35	40-40	26-30	14-59	3-75	26-70
40	53-00	20-40	14-83	3-64	30-45
45	68-75	16-00	15-07	3-56	34-09
50	88-74	12-60	15-31	3-66	37-65
55	113-70	9-94	15-55	3-51	41-31
60	144-60	7-96	15-79	3-50	44-82
65	182-70	6-38	16-03	3-40	48-32
70	229-10	5-17	16-27	3-35	51-72
75	285-10	4-22	16-52	3-24	55-07
80	352-10	3-47	16-76	3-29	58-31
85	431-10	2-87	17-00	3-11	61-60
90	525-30	2-39	17-24	3-14	64-71
95	634-30	2-00	17-48	2-97	67-85
100	760	1-70	17-72	2-80	70-82
105	904	1-45	17-96	2-56	73-62
110	1055	1-256	18-20	2-82	76-18
115	1247	1-077	18-44	2-52	79-00
120	1452	0-936	18-68	2-62	81-52
125	1690	0-816	18-92	2-58	84-14
130	1961	0-712	18-17	2-72	86-72
135	2286	0-618	19-41	2-55	89-44
140	2637	0-544	19-65	2-68	91-99
145	3056	0-475	19-89	2-44	94-67
150	3494	0-420	20-13	2-45	97-11
153	3991	0-372	20-37	2-48	99-56
160	4554	0-330	20-61		102-04
182	7600	0-262	21-68	9-84	111-88
215-5	26600	0-0367	23-80	38-62	150-50

This is evidently an error for 19.17. Ph.LJ

Tábua usada por Clément para o cálculo do “efeito” de uma máquina térmica (notas de aula tomadas por Francoeur). Reproduzido de Lervig (1985).

Expansão: Corresponde à “produção” em cada instante da expansão adiabática. Como a fórmula $pV^\gamma = \text{constante}$ ainda não era conhecida, Clément tentou um processo que desse um valor médio: para cada intervalo de 5°C, a expansão é dada pelo produto da pressão média pela variação de volume e por (10,4/760) (por causa das unidades escolhidas). Assim, por exemplo, para a expansão de 40°C a 45°C, pela tabela, $\Delta p = 68,75 - 53,00 = 15,75$ e a “pressão média” é $53,00 + \frac{15,72}{2} = 6,88$; $\Delta v = 20,40 - 16,00 =$

4,40; a produção nesse intervalo é, pois: $(60,88) \times (4,42) \times \frac{10,4}{760} = 3,65$, que é o valor

(até primeira casa decimal) na coluna de expansão, para 40°C.

Détente: É a soma dos termos anteriores, da coluna de expansão.

Condensação: Clément justifica esse termo do seguinte modo (Lervig, p.176):

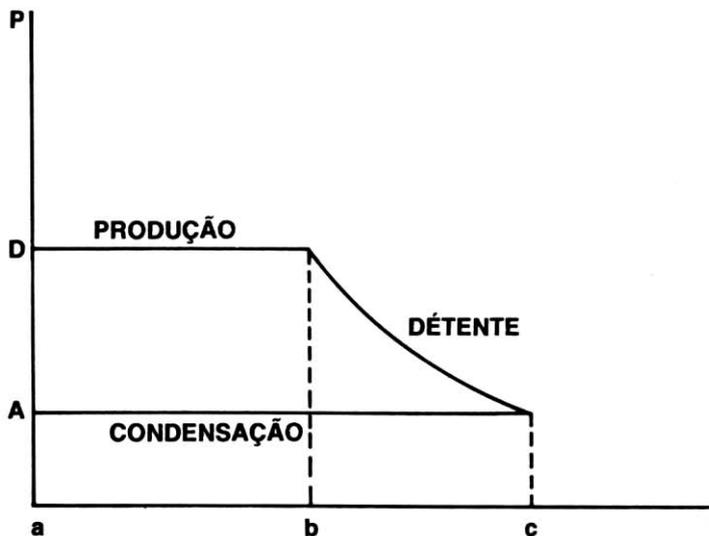
“Potência a deduzir, pela condensação do vapor pela água fria, força que é perdida para a utilização”

ou (Lervig, p.177):

“quanto à condensação, como ela é feita a 0°C, por hipótese, e perdida para o efeito, que, por outro lado, já está compreendido no 1º número [produção e détente], é preciso subtra-la”.

Clément apresenta vários exemplos de seu método de cálculo.

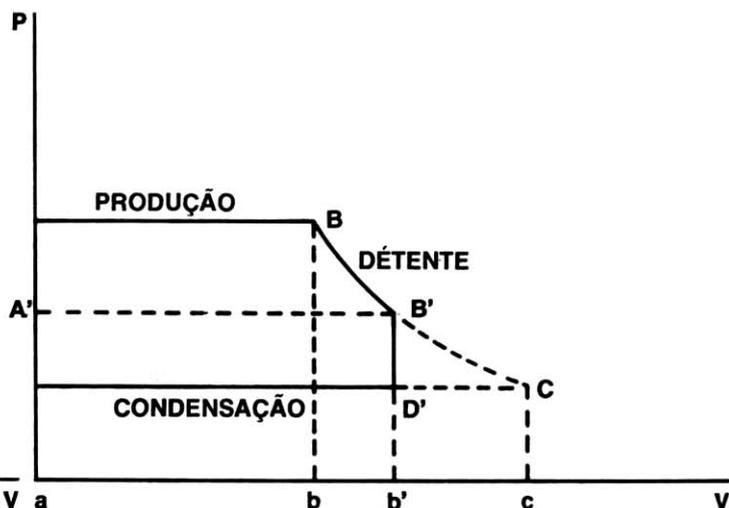
Figura 9



Ciclo da máquina térmica, segundo as aulas de Clément, onde a détente se estende até a temperatura da fonte fria.

À direita, ciclo da máquina térmica, segundo as aulas de Clément, onde a détente termina antes que o vapor esfrie até a temperatura da fonte fria.

Figura 10



Exemplo 1) O vapor é produzido a 160°C e condensado a 0°C. Pela tabela,

produção	20,61 + (área ABba)
détente	102,04 (área BCcb)
	<u>122,65 -</u>

condensação a 0°C	12,89 (área DCca)
potência motriz	<u>109,76 (área ABCD)</u>

(O termo de condensação é a produção para 0°C, de acordo com a tabela). Essa é a máquina da Fig. 9, onde a expansão continua até que o vapor atinja a temperatura do condensador. Mas, Clément considerou, ainda, a máquina da Fig. 11 (cujo funcionamento é óbvio), onde a condensação ocorre a uma temperatura superior à da fonte fria, Fig. 10.

Exemplo 2) O vapor é produzido a 145°C, expande até 100°C, e a temperatura da fonte fria é 40°C.

produção
détente

$$94,87 - 70,82 = 23,85$$

(área BCcb) (área B'Ccb')

$$53 \times 1,7 \times \frac{(10,40)}{760} = \frac{43,74}{42,50} = 1,24$$

(área DD'b'a) (área ABB'D'D')

produção com a
pressão a 40° e
volume a 100°

Clément pode, agora, classificar as máquinas:

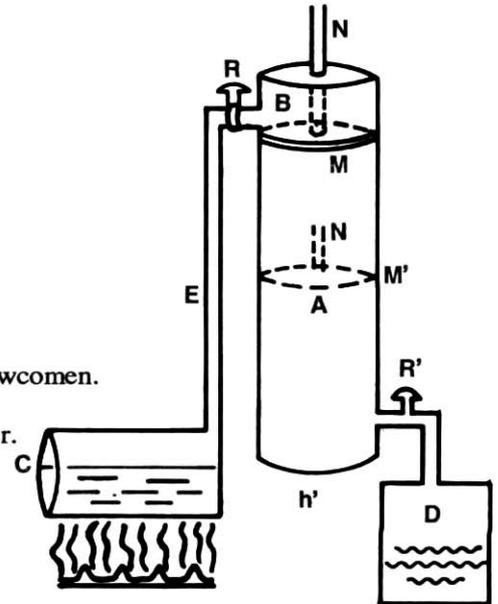
- Baixa pressão; com *détente*; condensação, como na Fig. 10: Watt (1769), Newcomen.
- Baixa pressão; com *détente*; condensação, como na Fig. 9: Watt (1782).
- Alta pressão; com *détente*; condensação, como na Fig. 9: Woolf, Hornblower.
- Alta pressão, com *détente*; o vapor é lançado na atmosfera (Fig. 10, com condensador à temperatura ambiente): Oliver Evans.

3. O COMEÇO DO DOMÍNIO DO FOGO: AS CATEGORIAS DA CIÊNCIA DO CALOR⁽⁶⁾

Em 1824, Sadi Carnot publicou seu único livro, *Réflexions sur la puissance motrice du feu*. Nesse livro, ele utilizou as seguintes idéias, as “categorias” da Teoria do Calor, a que se referiu Gillispie:

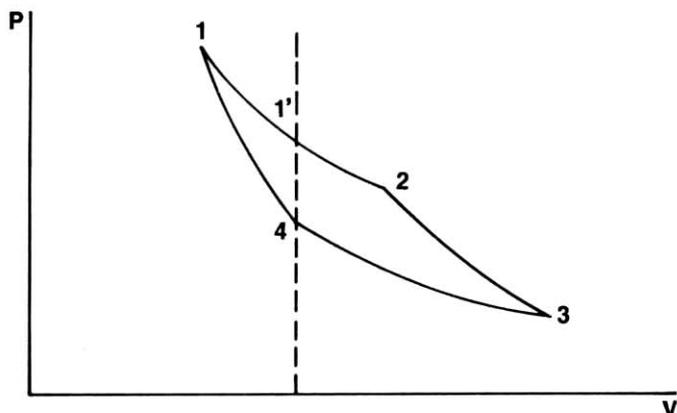
- 1) O princípio de que a operação da máquina térmica consiste em um “transporte” de calórico de uma fonte quente (a caldeira) para uma fonte fria (o condensador), e não em um “consumo” de calórico.
- 2) O conceito de reversibilidade da operação de uma máquina térmica.
- 3) A demonstração do teorema que estabelece que a eficiência da máquina só depende das temperaturas entre as quais a máquina opera e não, por exemplo, do agente usado na máquina, se vapor, ar ou outro qualquer.
- 4) Uma condição para “efeito” máximo: que não haja contato entre corpos com temperaturas diferentes.
- 5) Carnot entendeu, ainda, que uma máquina térmica, onde a substância de trabalho (vapor, por exemplo) tivesse contato com um corpo cuja temperatura fosse diferente, seria não-reversível.
- 6) O conceito de reservatório de calor – um corpo capaz de absorver ou transmitir uma quantidade ilimitada de calor, sem variar a temperatura: são as fontes quente e fria, que permanecem com uma temperatura fixa, mesmo havendo transporte de calórico, de uma para a outra.
- 7) A definição da máquina térmica ideal, como aquela que opera segundo o ciclo de operação da Fig. 12; o gás, v. g vapor, está contido em um recipiente cilíndrico provido de um êmbolo: (i) O recipiente é posto em contato com a fonte quente; o gás absorve calórico, expandindo e empurrando o êmbolo, logo gerando “efeito mecânico”; durante esse processo, a temperatura do gás é mantida constante, pelo contato com a fonte quente. (ii) O cilindro é, agora, retirado da fonte quente e isolado termicamente, de modo que calórico não entra nem sai; mas o gás continua expandindo, empurrando o êmbolo; como o gás expandiu sem que calórico fosse suprido, para manter a densidade de calórico, a temperatura cai (processo adiabático). (iii) Quando a temperatura do gás atinge a da fonte fria, o isolamento térmico é desfeito e o cilindro é posto em contato com a fonte fria; agora, empurra-se o êmbolo, comprimindo o gás e “espremendo”, para fora, sua atmosfera de calórico; por causa do contato com a fonte fria, esse calórico é absorvido por ela e a temperatura do gás permanece constante. Aqui, o gás não produz “efeito mecânico” mas, pelo contrário, “efeito mecânico” é usado para empurrar o êmbolo. (iv) Depois que suficiente calórico é libe-

Figura 11



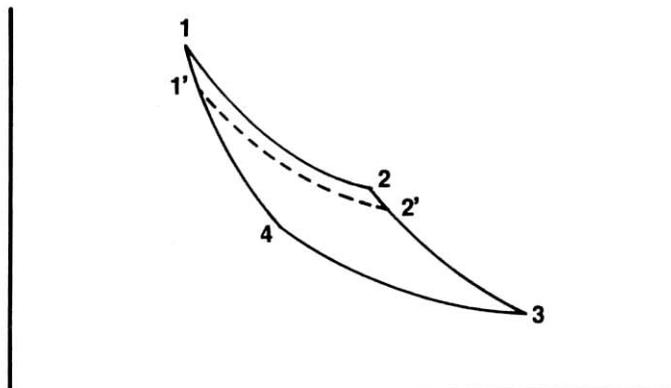
A máquina “real”, de Clément: o vapor vem de C, através de R, e empurra o cilindro para baixo; quando R' é aberta, o vapor expande para D, onde é condensado pelo contato com a água fria. Reproduzido de Lervig (1985).

Figura 12



O ciclo de operação da máquina térmica ideal, de Carnot:
12 - expansão isotérmica, com o gás em contato com a fonte quente;
23 - expansão adiabática;
34 - contração isotérmica, com o gás em contato com a fonte fria;
41 - contração adiabática.

Figura 13



Carnot pensa a expansão adiabática 23, entre duas temperaturas quaisquer, como sendo constituída de uma infinidade de expansões adiabáticas entre duas temperaturas infinitesimalmente próximas.

5 Um resumo da teoria do calórico foi feito por S. C. Brown. Aos nossos propósitos interessam uns poucos fatos. Inicialmente, o calor era, nessa teoria, um fluido capaz de ocupar todos os interstícios do espaço e da matéria e capaz de fluir para dentro e para fora da matéria; esse fluido era chamado de "calórico". O calórico era fortemente atraído pela matéria e, ao mesmo tempo, fortemente auto-repulsivo: assim, supunha-se que os átomos das substâncias eram envolvidos por uma atmosfera de calórico e a distância em que dois átomos ficavam em equilíbrio era dada por aquela em que a atração gravitacional entre os dois átomos anulava a repulsão de suas atmosferas de calórico. Foi Black quem fez uma distinção entre a "quantidade de calor" e sua "intensidade" (a densidade de calórico em torno dos átomos), medida pela "temperatura"; ele sugeriu, também, que o calórico pudesse existir na forma de "calor sensível", medido pela temperatura, ou na forma de "calor latente", na qual o calórico se combinava com os átomos (algo similar a uma reação química) e na qual os átomos e o calórico perdiam sua identidade. De particular importância, para nós, é o calor gerado por trabalho mecânico: por exemplo, no caso dos gases, a atração gravitacional entre os átomos era considerada desprezível em relação à repulsão do calórico, que mantinha os átomos separados. A aproximação dos átomos só seria possível superando a repulsão do calórico, através da aplicação de forças mecânicas (externas); nesse processo, calórico era espremido para fora do gás, liberando calor. Se, pelo experimento contrário, o gás expandisse, a temperatura deveria diminuir, pois os átomos estariam mais afastados do que estavam, antes, pela repulsão de suas atmosferas de calórico.

rado, o cilindro é, de novo, isolado termicamente; continua-se comprimindo o gás que, por causa do isolamento, passa a ter uma atmosfera mais densa, de calórico, e a temperatura aumenta; quando a temperatura atinge a da fonte quente, o ciclo de operações se fecha: aqui, também, o processo usa "efeito mecânico", em vez de gerá-lo⁽⁹⁾.

Fox (1970, 1976) argumentou que o grande débito de Carnot a Clément e Désormes deve ser pela descoberta, de 1819, de que o "efeito" máximo da máquina térmica se obtém, quando houver *détente* adiabática e a expansão cessar, somente quando o vapor atingir a temperatura da fonte fria; para Fox, isso teria sugerido a Carnot seu critério de "efeito" máximo. Além disso, a incorporação da fase adiabática, no ciclo da máquina ideal, é conspícua (Fox, 1970, 1976). O caso da influência do artigo de 1819, em Carnot, se torna mais forte (Fox, 1970, 1971, 1976) diante de um manuscrito de Carnot, publicado em 1966, por Gabbey & Herivel, *Recherche d'une formule propre à représenter la puissance de la vapeur d'eau*. Nesse manuscrito, Carnot considera o ciclo da Fig. 9 e usa o mesmo processo de cálculo das aulas de Clément, exceto que a parte adiabática é tratada através de um processo mais elegante de interpolação; o importante é que Carnot segue Clément, nos pontos essenciais por ele introduzidos, a saber, o uso da "lei de Watt", da lei de Boyle e a suposição de que a *détente* é um processo adiabático; nesse manuscrito, o termo de condensação é considerado, mas a explicação parece mais convincente do que a de Clément, pelo menos para o leitor do século XX. Esse termo é o objeto de uma outra conjectura de Fox (1970, 1976), segundo a qual Carnot, e não Clément, foi o único inventor do termo de condensação; na época, argumentou Fox, o usual era considerar, apenas, a expansão e, além disso, em 1819, Clément e Désormes parecem não ter considerado esse termo (Lervig, 1985). A influência mútua é, ainda, suportada por uma provável amizade entre Clément e o jovem Sadi; não somente há relatos biográficos de Hippolyte, o irmão mais novo de Sadi, como Clément cita Sadi duas vezes em seus cursos: em 20/1/1825, nominalmente, e, em 8/3/1827, Clément usa a fórmula para o "efeito mecânico" deduzida por Carnot em *Recherche*, que Clément atribuiu a um "distinguido matemático" (Lervig, 1985, extrato [13] das notas de Baudot). Além disso, o artigo de 1819 foi lido por Carnot, que o cita, textualmente, no *Réflexions* (198), n; 50, n). Lervig (1985) elabora a conjectura de Fox, sob o ponto de vista do status lógico do termo de condensação, nos trabalhos de Clément e de Carnot. Observou Lervig que o modo como Clément justifica o termo de condensação é obscuro, indicando que ele não teria entendido sua origem: o ponto de Lervig (n. 8, p. 190; n. 22, p. 191) é que Clément não associa esse termo ao trabalho para comprimir o vapor,

no cilindro, que está à baixa pressão, após a *détente*, Fig. 9, ou o vapor, também, à baixa pressão, que resta após a *détente* e a liquefação de parte dele, Fig. 10; além disso, continua Lervig, Clément supõe, em sua descrição do funcionamento da máquina da Fig. 11, que, na terceira fase, há um vácuo no cilindro. Quanto a Carnot, observa Lervig que o termo de condensação é análogo ao termo de compressão isoterma de sua máquina ideal e que, além disso, esse termo tem um significado profundo na teoria e teria sido impossível a ele ignorá-lo. Outros historiadores têm reconhecido, no trabalho de Sadi, algumas influências do tratado sobre máquinas, de Lazare, seu pai: o Carnot *senior* argumentou que a condição para eficiência máxima das máquinas hidráulicas era que a água entrasse ou saísse da máquina sem choque ou impacto (Cardwell, 1971) e, de modo geral, que as variações de movimentos, nas máquinas, se dessem de modo contínuo (Kuhn, 1960) – condições que lembram o critério de “efeito” máximo, da máquina térmica de Sadi; Gillispie (1976) consegue, ainda, traçar as origens do conceito de reversibilidade a Lazare, pois ambos os Carnots invocaram esse conceito, no momento em que precisaram comparar eficiências de máquinas, levando em consideração, apenas, o resultado total da operação e não os estados intermediários. Kuhn (1961) tentou ver na máquina de Cagnard Latour uma inspiradora de Carnot, mas sua argumentação não parece convincente. Mais interessante e informativa é a observação de Cardwell (1967, 1971) de que, no século XVIII, os engenheiros passaram a medir a eficiência da máquina hidráulica pela sua capacidade em reestabelecer as condições iniciais: assim, dizia-se que a eficiência da máquina era, por exemplo, 70%, se a potência por ela gerada, quando usada para operar uma bomba de água perfeita, fosse capaz de levar 70% da água, que move a máquina, de volta à fonte de onde caiu; para Cardwell, seguindo uma idéia que ele atribuiu a Bridgmann, essa prática mostra que o conceito fundamental era o de “recuperabilidade” (*recoverability*) das condições iniciais e não o de “reversibilidade” e, se esse último conceito veio a ter importância é porque reversibilidade implica “recuperabilidade” e porque era sabido que essas máquinas, quando operando em sentido reverso, se tornavam bombas de água⁽¹⁰⁾. Outra observação interessante é a de Pacey (1974, p. 138):

“(…) a idéia de um fluxo de calor através de uma máquina era explicitamente reconhecida por amigos e associados de Watt”.

Pacey descreve os experimentos feitos, em 1795, por George Lee, um amigo de Watt e de seu sócio Boulton: esses experimentos não foram publicados e só podem ser avaliados por comentários fragmentados, na correspondência trocada entre Lee e seus amigos; vários foram os objetivos desses experimentos, como explica Pacey, entre eles o de ajustar a potência da máquina ao carregamento e, provavelmente, a procura de uma condição de otimização, onde a maior potência fosse gerada por um fluxo mínimo de calor. Lee, supostamente, media o calor necessário para produzir vapor, na caldeira, e o calor liberado para a água fria que fluía no condensador e os resultados pareciam indicar que havia conservação de calor; na verdade, a conservação do calor não estava em questão, observa Pacey, sendo, ao contrário, admitida e usada para verificar as medidas e calibrar os termômetros; o importante, nesses experimentos, foi o reconhecimento explícito de uma transmissão de calor e Pacey arrisca (1974, p. 137-8):

“(…) a invenção de Watt, do condensador separado, clarificou a idéia de um ‘fluxo de calor através da máquina’ como um aspecto essencial de sua operação. O condensador tornou aparente que um corpo quente ‘e um frio’ eram necessários, se fosse para a máquina funcionar”.

A lista de idéias antecessoras das de Carnot parece, pois, suficientemente grande para inserir o jovem Sadi na tradição tecnológica de seu tempo. E essa lista pode crescer indefinidamente, já que historiadores da ciência são hábeis em ver influências por todos os lados, principalmente quando lhes convém. O importante, contudo, à lógica da descoberta científica, não é o mero fato da existência anterior de alguma idéia, mas o “como” e o “porquê” ela se ajustou ao problema de Carnot, sendo por ele apropriada, o que – e somente o que – lhe dá o status de legítima antecedente.

O restante deste artigo é um exercício de leitura de Carnot, no pano de fundo da conjectura de Fox-Lervig, de que Carnot foi o único inventor do termo de condensação, da conjectura de Fox, sobre o débito de Carnot a Clément e Désormes, da observação de

6 O número 267 só seria substituído por 273, após os experimentos de Regnault.

7 Essa lei é conhecida, entre historiadores, como “lei de Watt” ou “lei de Clément” ou “lei de Clément e Désormes”. Em 1827, após os experimentos de César-Mansuète Despretz, ficou, definitivamente, estabelecido que a lei era incorreta: algum vapor condensa. A idéia de Clément e Désormes, como descrita nas notas de Francoeur, consistia em passar uma quantidade fixa de vapor (20kg, no exemplo dado), produzido a pressões e temperaturas variáveis, através de uma quantidade fixa de água (400kg) a 0°C; desse experimento resultariam 420 kg de água a 30,95°C. A conclusão seria que 20kg de vapor cederam $420 \times 1 \times (30,95-0) = 12999$ calorias. Esse resultado era entendido como o calor total (calor sensível + calor latente) contido em 20kg de vapor, formado a partir de água a 0°C; logo, 1kg de vapor conteria $\frac{12999}{20}$ = 650 calorias.

8 No restante deste artigo, referências às páginas do *Réflexions*, quando dentro de colchetes, referem-se à edição de Fox e, sem colchetes, à de Mendoza.

9 Carnot começa o ciclo no ponto 1'; F16.12. Klein (1976) sugeriu que essa escolha estranha resulta do fato de que Carnot não sabia definir o ponto 4, pois não conhecia a lei $pV^\gamma = \text{constante}$, da contração adiabática.

10 Cardwell usa o termo *recoverability*, que é mais propriamente traduzida por “recuperabilidade”, pois a idéia é a de uma capacidade de recuperação.

Cardwell, sobre a importância do conceito de “recuperabilidade” e a observação de Pacey de que Watt e seus amigos chegaram a reconhecer um fluxo de calor.

Sadi Carnot começa a argumentação, no *Réflexions*, explicando o que viu no funcionamento das máquinas a vapor ([9], 6-7):

“O calórico desenvolvido na fornalha, pelo efeito da combustão, atravessa as paredes da caldeira, cria vapor e, de algum modo, se incorpora a ele. Esse, misturando-se àquele (o calórico), o transporta para dentro do cilindro, onde (o vapor) se liquefaz pelo contato da água fria que, aí, se encontra. A água fria do condensador se apodera, então, como resultado final, do calórico desenvolvido pela combustão. Ela se aquece por intermédio do vapor, como se ela tivesse sido colocada diretamente sobre a fornalha. O vapor não é, aqui, senão um meio de transportar o calórico (...)”.

Que ocorria um aquecimento da água do condensador, não era uma novidade, o que foi discutido por Pacey, como já vimos; além disso, tal aquecimento foi comentado no tratado influencial de Robison (p. 164):

“Mas, no meio tempo, a água de injeção fica no fundo da tubulação OQR (ver a máquina de Watt), aquecida a um grau considerável, pela condensação da água”.

Entretanto, Pacey parece sugerir que o (“mero”) reconhecimento de uma transferência de calor – tornada aparente pela invenção do condensador – poderia ter “(...) clarificado a idéia de um ‘fluxo de calor através da máquina’ como um aspecto essencial de sua operação”, o que já foi citado, anteriormente. O próprio Carnot parece induzir seus leitores a essa conclusão, na medida em que, o texto, aqui citado, continua ([10], 7):

“Nós *reconhecemos* (o grifo é nosso) na operação que acabamos de descrever o reestabelecimento de equilíbrio no calórico, sua passagem de um corpo mais ou menos aquecido para outro mais frio. O primeiro desses corpos, nesse caso, é o ar quente da fornalha; o segundo é a água de condensação. O reestabelecimento de equilíbrio do calórico acontece entre eles, se não completamente, pelo menos parcialmente, pois, de um lado, o ar aquecido, após ter realizado suas funções, após ter preenchido a caldeira, escapa pela chaminé com uma temperatura bem menor do que aquela que ele adquire pela combustão; e, de outro lado, a água do condensador, após ter liquefeito o vapor, deixa a máquina com uma temperatura superior àquela com que entrou.

A produção de potência motriz é, então, devida, nas máquinas a vapor, não a um consumo real de calórico, mas a seu transporte de um corpo quente a um corpo frio, isto é, ao reestabelecimento de seu equilíbrio (...).

De acordo com esse princípio, a produção de calor, somente, não é suficiente para gerar potência motriz: é necessário que haja frio, também; sem ele, o calor seria inútil”.

Ora, os dois últimos parágrafos pedem justificativa, pois não é suficiente que tenha havido uma transferência do calórico, mas essa transferência tem de ser tal que:

(I) Não pode ser evitada em circunstância alguma: só, então, é possível entender a existência e “necessidade” de “um transporte”, enfim, porque “é necessário que haja frio, também”.

(II) Nenhum calórico entra ou sai do vapor que não tenha sido retirado da fornalha ou transmitido à água fria, de condensação; só, então, o “transporte” acima estabelecido acontece entre as “duas fontes, apenas”.

Lervig (1985) sugeriu que uma comparação entre a máquina da Fig. 9 e a da Fig. 10 teria levado Carnot (p. 161) “(...) a procurar uma explicação do por que um processo era mais lucrativo do que o outro”. Uma diferença, continua Lervig, é que no processo da Fig. 10 há contato entre corpos com temperaturas diferentes; essas considerações estariam por trás do critério de “efeito” máximo, segundo o qual uma passagem de calórico sem a produção de “efeito” é uma perda. Outra diferença é que um dos processos é reversível, mas não o outro, e Lervig especula que os comentários de Carnot, na nota

de pé-de-página à página ([26], 14) do *Réflexions*, levam a um predecessor de seu teorema, mas com as máquinas das Figs. 9 e 10, isto é, usando processos não-fechados; só quando Carnot comparou as máquinas de Clément com outros processos (isto é, usando substâncias diferentes do vapor) é que ele teria entendido a impossibilidade de fechar os processos das Figs. 9 e 10, sem que houvesse contato direto entre a água do condensador, após a condensação e a fonte quente, isto é, *sem ter de formar novo vapor*. Lervig sugeriu, ainda, que o uso da lei de Boyle, suportado pela redescoberta de Clément e Désormes, da “lei de Watt”, e a descoberta, por Carnot, do termo de condensação (p. 161) “(...) tornaram evidente que o processo poderia ser entendido, não somente como um transporte de vapor, mas, também, como um ‘transporte de calor’ da fornalha para água de esfriamento em torno do condensador”. Ora, o que precisa ser demonstrado é justamente “como” aquelas descobertas tornaram “evidente” essa última descoberta e Lervig não o faz; por outro lado, parece haver muito suporte lógico para a sugestão de que a dificuldade de Carnot em fechar o ciclo da máquina de Fig. 9 pode ter inspirado muitas de suas descobertas.

No *Réflexions*, Carnot considera, inicialmente, o processo de Clément e Désormes da Fig. 9 (com isotermas no lugar de isóbaras, mas, no momento, esta substituição não é importante aos nossos propósitos). O ciclo não foi completado por Carnot e, ao contrário do que pensa Mendoza (1960, p. 10, n), não o foi “acidentalmente”, mas Carnot, simplesmente, não sabia como fazê-lo, pois, para fechar o ciclo, isto é, para “recuperar as condições iniciais, novo vapor” teria de ser formado⁽¹¹⁾; e uma das grandes inspirações de Carnot foi o entendimento de que isso representava “desperdício” de calórico, pois o calórico anteriormente recebido da fonte quente era destruído; para prová-lo (ou, como ele diz, “seremos, facilmente, convencidos *a posteriori*”), é suficiente notar que o calórico “jogado fora” na água do condensador, se lançado de volta à fornalha, poderia ser utilizado para produzir “efeito”. É esse o conteúdo da nota de pé-de-página [26] da edição de 1824 (p. 14 da edição do Mendoza), citada, acima, por Lervig:

“Esse tipo de perda (por contato da água do condensador com o fogo da fornalha, para formar um novo vapor) acontece em todas as máquinas a vapor: com efeito, a água destinada a alimentar a caldeira está sempre mais fria que a água que já está contida lá: acontece, entre elas, um reestabelecimento inútil de equilíbrio no calórico. Seremos, facilmente, convencidos *a posteriori* que esse reestabelecimento de equilíbrio causa uma perda de potência motriz, se refletirmos que teria sido possível esquentar, previamente, a água de alimentação, empregando-a como água de condensação em uma máquina acessória, onde se tivesse feito uso do vapor tirado da grande caldeira e onde a condensação fosse operada a uma temperatura intermediária entre aquela da caldeira e aquela do condensador principal. A potência produzida pela máquina pequena não teria custado nenhuma perda de calor, pois todo aquele (vapor) que tivesse sido usado teria retornado à caldeira, com a água da condensação”.

O argumento de Carnot envolve os seguintes elementos:

(1) Uma condição, notoriamente, de “recuperabilidade”, com o propósito único de começar a operação da máquina ([25-26], 14):

“Se desejarmos começar, novamente, uma operação similar à primeira, se nós desejarmos desenvolver uma nova quantidade de potência motriz com o mesmo instrumento, com o mesmo vapor, é necessário, primeiro, re-estabelecer a condição original – re-estabelecer a água à temperatura original”.

(2) Uma condição de “economia”: Não é suficiente recuperar as condições iniciais, mas isso tem de ser feito usando o “mesmo vapor” pois, como visto, a formação de novo vapor representa uma perda de “potência motriz”.

Ora, se for para recuperar as condições iniciais, o calórico que é absorvido pelo vapor durante a fase de “produção” tem de ser retirado do vapor; o modo natural de eliminar o calórico, sem destruir a substância de trabalho ou mantendo o “mesmo instrumento”, sugerido pela teoria do calórico, é o de – literalmente – “espremer” o calórico para fora da substância, através da “compressão mecânica⁽¹²⁾”; o *termo de condensação* da máquina de Clément acaba de ser inventado e, com ele, a *fonte fria*: Pois, o que fa-

11 Observe-se que é de bom senso a opinião de que “o funcionamento da máquina não favorece, por si só, a visualização (do) requisito (de retorno às condições iniciais)”. (Aurani, p. 37).

12 Os comentários de Carnot sobre o tipo de perda que existe em toda máquina a vapor mostram que essa condição é impossível de ser satisfeita nas máquinas a vapor, mas, ele, depois, descreve sua máquina para um gás ideal qualquer e prova que a eficiência independe do gás.

zer com o calórico, assim, espremido? A resposta é dada pelo próprio Carnot, no *Réflexions* ([33], 18) (o grifo é nosso):

“O (instrumento) é colocado em contato com o corpo B (fonte fria); ele é comprimido pelo retorno do êmbolo, que é trazido da posição gh, de volta à posição cd. Esse (instrumento) permanece, entretanto, a uma temperatura constante, por causa de seu contato com o corpo B, ao qual ele cede seu calórico”.

No *Recherche*, o termo de condensação é associado, de um lado, ao retorno do “êmbolo” às condições iniciais (Gabbey & Herivel, p. 153; Fox, 1979, p. 223):

“3º período – retorno do êmbolo a seu ponto de partida, depois que a capacidade do cilindro é posta em comunicação com o condensador”;

de outro lado, é associado a uma perda de “potência motriz”, pois parte da “potência obtida pela expansão é usada para comprimir o êmbolo” (Gabbey & Herivel, p. 154; Fox, 1978, p. 223):

“Nos dois primeiros períodos (“produção” e *détente*), o vapor empurra o êmbolo e gera potência motriz; no 3º, (o vapor) é comprimido e necessita o emprego de certa quantidade dessa potência”.

No *Réflexions*, é textual a relação entre um *excedente* de “efeito mecânico” (já contida no *Recherche*, é claro) e uma diferença de temperatura ([34-35], 18):

“(…) para volumes iguais, isto é, para posições semelhantes do êmbolo, a temperatura é mais alta durante os movimentos de dilatação do que durante os movimentos de compressão. Durante os primeiros, a força elástica do ar é, então, maior e, conseqüentemente, a quantidade de potência motriz produzida pelos movimentos de dilatação é mais considerável que aquela que é consumida para produzir os movimentos de compressão. Assim, obter-se-á uma potência motriz excedente, da qual se pode dispor para quaisquer usos”.

Essas considerações permitem concluir, como deseja Carnot, que um transporte de calórico é necessário, para que as máquinas funcionem; e, por causa da compressão, há um limite no “efeito mecânico” obtido pela expansão (afinal, essa poderia continuar indefinidamente). Carnot entendeu, contudo, que era preciso assegurar-se que “todo o ‘efeito’ possível” foi obtido e não houve perda, no sentido anterior, de um “efeito” que “poderia ter sido usado”, mas não o foi; perguntou ele ([23], 12):

“Por qual sinal se reconhecerá se o vapor é empregado o mais vantajosamente possível, na produção de potência motriz?”

Carnot enuncia, pois, uma condição de “efeito máximo” (da qual a condição anterior, de não-destruição do vapor, é um caso particular). Inicialmente, observou Carnot ([23], 12-13):

“Desde que todo re-estabelecimento de equilíbrio no calórico pode ser a causa da produção de potência motriz, todo re-estabelecimento de equilíbrio que seja realizado sem produção dessa potência deve ser considerado como uma perda real”;

a condição de máximo é, então, um “truísmo”, pois apenas proíbe passagens de calórico que não gerem ou usem “efeito mecânico” ([23-24], 13):

“A condição necessária de máximo é, então, ‘que não haja, nos corpos empregados para realizar a potência motriz do calor, nenhuma mudança de temperatura que não seja devida a uma mudança de volume’. Reciprocamente, todas as vezes que esta condição seja preenchida, o máximo será obtido”;

além disso, talvez seja trivial que ([24], 13):

“Toda variação de temperatura, que não seja devida a uma mudança de volume (...) é, necessariamente, devida à passagem direta de calórico, de um corpo mais ou menos quente para um corpo mais frio. Essa passagem ocorre, principalmente, pelo contato de corpos de diferentes temperaturas: então, esse contato deve ser evitado, tanto quanto possível”.

A esse ponto, os processos tornam-se conceitualmente mais transparentes, se se substituir as isóbaras da Fig. 9 por “isotermas”, pois, então, é óbvio que não há passagem inútil de calórico da fonte quente para o vapor e, desse, para a fonte fria, pois estão, respectivamente, à mesma temperatura e isso se mantém durante os processos de absorção e de cessão de calórico. Agora, é suficiente invocar a descoberta de Clément e Désormes, do caráter adiabático da *détente*, para concluir que calor só é recebido na fase de expansão isoterma (ou, se preferir, na de “produção”) e só é liberado na fase de compressão isoterma (ou, se preferir, na de “condensação”). Mas, em vez disso, Carnot apresenta um raciocínio cujo objetivo e cujo rigor podem ser postos em dúvida. Talvez, possa ser dito, em defesa de Carnot, que, na falta de uma equação que descrevesse o processo adiabático, ele tivesse sentido a necessidade de convencer a si mesmo e a seus leitores da possibilidade de um processo adiabático entre as duas isotermas: além disso, há quem acredite que Carnot duvidou da “lei de Watt”, em algum momento¹³. Assim, Carnot imaginou que a transferência de calórico da fonte quente para a fria se fizesse através de transferências sucessivas entre uma infinidade de corpos, tais que a diferença de temperatura entre dois corpos consecutivos fosse infinitesimal; em cada estágio, “efeito” máximo é obtido, pois o calor perdido por um corpo para trazê-lo à temperatura do seguinte, na sucessão, é desprezível, comparada ao calor total contido no vapor¹⁴.

O livro de Carnot contém outros resultados importantes, como mostra a listagem feita das “categorias” por ele introduzidas, entre elas a demonstração de seu teorema. Outra idéia curiosa, não comentada, aqui, ainda é a comparação, feita por Carnot, entre a máquina térmica e uma queda de água ([28], 15):

“De acordo com os princípios estabelecidos, até o presente, pode-se comparar, com bastante precisão, a potência motriz do calor àquela de uma queda de água: todas as duas têm um máximo que não se pode ultrapassar, qualquer que seja, de uma parte, a máquina empregada para receber a ação da água e qualquer que seja, da outra, a substância empregada para receber a ação do calor. A potência motriz de uma queda de água depende de sua altura e da quantidade de líquido; a potência motriz do calor depende, também, da quantidade de calórico empregada e daquilo que se poderia chamar, daquilo que nós chamaremos, com efeito, de altura de sua queda, isto é, da diferença de temperatura dos corpos entre os quais se faz a troca de calórico”.

Ora, a *détente* é o processo pelo qual o calórico, absorvido durante a expansão adiabática, é carregado, pelo vapor, até o condensador, sem que haja perdas e, enquanto um processo, é mais do que uma analogia.

4. CARNOT E A MALDIÇÃO DE ZEUS

O livro de Carnot teve de esperar dez anos até ser lido e reescrito por Clapeyron, em 1834; e, outros tantos, antes que sua teoria, através do trabalho de Clapeyron, caísse sob o escrutínio da mente perspicaz do, então, jovem William Thomson (Klein, 1974). Seu trabalho foi lido por Girard, na sessão da Académie des Sciences do dia 14 de junho de 1824; a essa sessão estava presente a elite da ciência francesa, nomes tais como os de Arago, Fourier, Laplace, Ampère, Gay-Lussac, Poinsot, Fresnel, Legendre, Poisson, Cauchy, Dulong, Navier e Prony (Mendoza, 1959). Talvez, porque o dia 14 de junho de 1824 tivesse sido uma segunda-feira – o dia da semana que os deuses criaram para o castigo de uma espécie condenada à obediência à hierarquia e ao julgamento massacrante de seus pares, nem sempre tão brilhantes – a douta platéia não viu, no livro de Carnot, o que seria visto por Clapeyron e por Thomson. Sadi Carnot revelou à humanidade o segredo do “poder expansivo do fogo”, incorrendo na fúria de Zeus. Herdeiro, pois, do sofrimento de Prometeu, o bem-nascido Sadi viveu doente, morreu jovem, duvidou de sua teoria e de seu livro (Mendoza, 1959) e nunca viu a aceitação de sua teoria; membro de uma família de nomes importantes, o seu é o menos conhecido –

13 Fox levanta essa hipótese na discussão do artigo de Gillispie (1978).

14 O que Carnot fez, nesse argumento, foi atribuir aos processos infinitesimais a propriedade que ele queria provar para o processo finito.

embora o mais ilustre de sua linhagem – e resta dele a estória que nos relata Mendoza (1981, p. 75) – triste epitáfio para o corajoso mortal que a Zeus desafiou:

“Muitos franceses nunca ouviram falar de Sadi Carnot – ou, se ouviram, eles o confundem com seu sobrinho de mesmo nome, que se tornou presidente da França e foi assassinado. Eu me lembro, há muitos anos atrás, quando trabalhava nos arquivos do exército, em Vincennes, tentando organizar a carreira militar de Sadi, pois ele foi um oficial da Engenharia, na maior parte de sua curta vida de trabalho, encaixando sua pesquisa entre épocas de deveres de quartel e períodos extensos de licença, concedidos de má vontade. Um atendente, em uma túnica azul – só na França poderia um funcionário civil estar tão paramentado – perguntou sobre quem eu trabalhava. Eu disse: ‘Sadi Carnot, o físico’. ‘Ah, sim’, ele disse, ‘Sadi Carnot, o presidente’. Eu expliquei que não era isso. Confundido, o paciente homem retornou com um *Petit Larousse*, aberto na seção biográfica, com seu dedo no manchado retrato do bigodudo presidente, posto ao lado da mais longa entrada sob o verbete ‘Carnot’. Eu dirigi seu dedo além da longa entrada, passando pelo pai Lazare Carnot, o ministro da guerra, de Napoleão, pela igualmente longa entrada sobre o irmão de Sadi, Hippolyte, um senador, até parar na inadequada referência de duas linhas sobre o importante Carnot. Eu expliquei que ele se aposentou, em 1828, com o posto de capitão. ‘Ah, o capitão, demissionário em 28’, disse o homem, em dúvida, e, ao me entregar o ‘dossiê’, estou certo, ele considerou que eu estava perdendo meu tempo com alguém tão obscuro”.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ARISTÓTELES. “Physics”, trad. R. P. Hardie e R. K. Gaye, in Ross, W. D., ed. *The works of Aristotle*. Chicago, Encyclopaedia Britannica, 1952.
- AURANI, K. M. *Ensino de conceitos: estudo das origens da 2ª lei da termodinâmica e do conceito de entropia a partir do século XVIII*, tese de mestrado, Instituto de Física/USP, 1988.
- BROWN, S. C. “The caloric theory of heat”, in *American Journal of Physics*, 18, 1950, pp. 367-73.
- CARDWELL, D. S. L. “Some factors in the early development of the concepts of power, work and energy”, in *The British Journal for the History of Science*, 3, 1967, pp. 209-24.
- . From Watt to Clausius; *The rise of thermodynamics in the early industrial age*. Ithaca, Cornell Un., 1971.
- COHEN, M. e DRABKIN, I. E. *A source book in greek science*. Cambridge, Harvard Un., 1975.
- DIJKSTERHUIS, E. J. *The mechanization of the world picture*. Oxford, 1961.
- DUHEM, P. *Le système du monde: histoire des doctrines cosmologiques de Platon a Copernic*. Paris, Hermann, 1954.
- FOX, R. “Watt’s expansive principle in the work of Sadi Carnot and Nicolas Clément”, in *Notes and records of the Royal Society of London*, 24, 1970, pp. 233-53.
- . “The intellectual environment of Sadi Carnot: a new look”, in *Actes des XII^e Congrès International d’Histoire des Sciences*. Paris, 1968 (1971), IV, pp. 67-72.
- . “The challenge of a new technology: theorists and the high-pressure steam engine before 1824”, in *Sadi Carnot et l’essor de la thermodynamique*. Paris, Éditions du CNRS, 1976.
- . (ed.). *Sadi Carnot: réflexions sur la puissance motrice du feu; édition critique avec introduction et commentaire, augmenté de documents d’archives et de divers manuscrits de Carnot*, par Robert Fox. Paris, Vrin, 1978.
- GABBEY & HERIVEL. “Un manuscrit inédit de Sadi Carnot”, in *Revue d’Histoire des Sciences*, 19, 1966, pp. 151-66.
- GILLISPIE, CHARLES C. *The edge of objectivity. An essay in the history of scientific ideas*. Princeton, 1960.
- . “The scientific work of Lazare Carnot, and its influence on that of his son”, in *Sadi Carnot et l’essor de la thermodynamique*. Paris, Éditions du CNRS, 1976.
- KLEIN, M. J. “Carnot’s contribution to thermodynamics”, in *Physics Today*. 1974, pp. 23-8.
- . “Closing the Carnot cycle”, in *Sadi Carnot et l’essor de la thermodynamique*. Paris, Éditions du CNRS, 1976.
- KOYRÉ, A. “Les philosophes et la machine”, in A. Koyré, *études d’histoire de la pensée philosophique*. Paris, Galilimard, 1971.
- KUHN, T. S. “Engineering precedent for the work of Sadi Carnot”, in *Archives Internationales d’Histoire des Sciences*. pp. 52-3 (1960), pp. 251-5.
- . “Sadi Carnot and the Cagnard engine”, in *Isis*, 52. 1961, pp. 567-74.
- LERVIG, P. “Sadi Carnot and the steam engine: Nicolas Clément’s lectures on industrial chemistry 1823-28”, in *The British Journal for the History of Science*, 18. 1985, pp. 147-96.
- MENDOZA, E. “Contributions to the study of Sadi Carnot and his work”, in *Archives Internationales d’Histoire des Sciences* 12. 1959, pp. 377-96.
- . *Reflections on the motive power of fire by Sadi Carnot and other papers on the second law of thermodynamics by É. Clapeyron and R. Clausius*. York, Dover, 1960.
- . “The life and work of Sadi Carnot”, in *The British Journal for the History of Science*, 14. 1981, pp. 75-8.
- MORÉGULA & Alii. *A visão grega de um milagre divino: a realidade atrás das portas do templo*, a ser submetido.
- PACEY, A. J. “Some early heat engine concepts and the conservation of heat”, in *The British Journal for the History of Science*, 7. 1974.
- PAYEN, J. “Une source de la pensée de Sadi Carnot”, in *Archives Internationales d’Histoire des Sciences*, 21 (82/83) (1968), pp. 15-37.
- . “Deux nouveaux documents sur Nicolas Clément”, in *Revue d’Histoire des Sciences*, 24. 1971, pp. 45-60.
- ROBINSON, J. *System of mechanical philosophy*, v. II. Edinburgh, John Murray, 1822.