

## **CURIOSIDADES DA FÍSICA**

José Maria Filardo Bassalo www.bassalo.com.br

## Calor e sua Medida: Calorímetros.

Durante milhões de anos, desde o seu aparecimento na Terra, o Homem só fazia distinção entre *quente* e *frio*, em decorrência da presença ou ausência do Sol. No entanto, por volta 500.000 anos atrás, ele descobriu o *fogo* e o usou para esquentá-lo, quando fazia *frio*, bem como para protegê-lo dos animais e cozer seus alimentos. Ele também não fazia distinção entre a *qualidade* (hoje, *temperatura*) e a *quantidade* (hoje, *quantidade* de calor ou simplesmente, calor) dessas sensações térmicas que experimentava. Por exemplo, ele não entendia porque tinha a mesma sensação fisiológica de "quentura", tocando em ferro (Fe) quente ou em água congelada. Somente no Século 17 de nossa Era Cristã (d.C.), o Homem foi capaz de medir a *qualidade* da sensação de quentura ou de frieza que sentia, ao inventar dispositivos conhecidos como *termômetros* (vide verbete nesta série). Faltava, no entanto, saber como medir a sua *quantidade*. Conforme vimos em verbete desta série, em 1690, o filósofo inglês John Locke (1632-1704) idealizou uma experiência para mostrar que o sentido do tato pode levar a um interpretação falsa sobre a temperatura dos corpos. Suponha, disse ele, que uma pessoa mergulhe uma de suas mãos em água quente e a outra em água fria. Em seguida, suponha que ela coloque ambas as mãos em um recipiente com água morna. Esta lhe parecerá mais fria para a primeira mão e mais quente para a segunda.

No Século 18, em busca em entender como medir o **calor**, os cientistas realizaram uma série de experiências relacionadas com a determinação da temperatura de equilíbrio resultante da mistura de diferentes quantidades de água fria e quente. Por essa época, sabia-se que se fossem misturadas quantidades iguais de água em temperaturas diferentes, a temperatura da mistura seria a média aritmética entre elas. Se, no entanto, as quantidades de água fossem diferentes, a temperatura da mistura não seria mais aquela média.

Pois bem, em 1724, o médico holandês Hermann Boerhaave (1668-1738) escreveu o livro **Elementae Chemiae** ("Elementos de Química") no qual afirmou que o **calor** se distribuía pelo volume e não pela massa dos corpos. Assim, se dois materiais (de volumes  $V_1$  e  $V_2$  e massas  $m_1$  e  $m_2$ ) são misturados em diferentes temperaturas ( $t_1$  e  $t_2$ , respectivamente), a temperatura de equilíbrio seria dada pela seguinte média ponderada:  $t = (V_1t_1 + V_2t_2)/(V_1 + V_2)$ . É interessante registrar que, em 1729, o físico sueco Samuel Klingenstierna (1698-1765) analisou a observação feita pelos cientistas da *Accademia del Cimento* ("Academia de Experimentos"), (fundada em 1657, em Florença, Itália) de que quantidades iguais e à mesma temperatura de líquidos diversos [p.e.: água ( $H_2O$ ) e mercúrio ( $H_3$ ), elas eram incapazes de fundir igual quantidade de gelo (água no estado sólido). Em vista disso, Samuel apresentou a hipótese de que havia diferença entre *grau* e *quantidade de calor*. [A. Kistner, **Historia de la Física** (Editorial Labor, S. A., 1934); Armando Gibert, **Origens Históricas da Física Moderna: Introdução Abreviada** (Fundação Calouste Gulbenkian, 1982)].

Por sua vez, em 1747-1748 (*Novi Commentarii Academiae Scientiarum Imperialis Petropolitanae* **1**, p. 152), o físico russo Georg Wilhelm Richmann (1711-1753) propôs que a temperatura de equilibro considerada por Boerhaave, conforme vimos acima, seria também uma média ponderada, porém tendo a massa como peso, ou seja:  $t = (m_1 t_1 + m_2 t_2)/(m_1 + m_2)$ . Em 1757, o químico escocês Joseph Black (1728-1799) realizou experiências sobre mistura de substâncias em temperaturas diferentes e observou que os resultados obtidos não se ajustavam com as propostas de Boerhaave e ou de Richmann. Por exemplo, ao misturar água a 78  $^{OC}$  com a mesma quantidade de gelo a  $^{OC}$  C, observou

que o gelo se fundiu todo se mantendo, no entanto, em 0 <sup>OC. Porém, pelas fórmulas de Boerhaave-Richmann</sup> referidas acima, a temperatura final deveria ser de 39 OC. Em vista disso, concluiu que as substâncias possuíam certo *calor latente* e que se manifestava nas mudanças de estado físico.

Por fim, em 1760, Black esclareceu a diferença entre grau (temperatura – t) e quantidade de calor (Q), ao observar que, em uma mesma t, um bloco de Fe parece mais quente que um bloco de madeira de igual volume, ou seja, para Black o Fe tinha mais capacidade de armazenar calor do que a madeira. Experiências desse tipo levaram Black a escrever que: - Devemos, portanto, concluir que diferentes corpos, embora de mesmo tamanho ou de mesmo peso, quando submetidos à mesma temperatura ou grau de calor, podem conter diferentes quantidades de matérias de calor. Note que essa citação encontra-se em um livro escrito por o Black, Lectures on the Elements of Chemistry ("Conferências sobre Elementos de Química"), publicado postumamente, em 1803. Ver excerto desse livro em: William Francis Magie, A Source Book in Physics (McGraw-Hill Book Company, Inc., 1935).

Em 1772 (Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar **33**, p. 97), o físico sueco Johann Wilcke (1732-1796) retomou o conceito **quantidade de calor** (Q) introduzido por Black, em 1760, e demonstrou que: quantidades iguais [hoje: massa (m)] de substâncias distintas necessitam de diferentes quantidades de calor para a mesma elevação de temperatura ( $\Delta t = t_2 - t_1$ ). Desse modo, podemos resumir os trabalhos de Black e Wilcke por intermédio da expressão conhecida como **Equação de Black-Wilcke**: Q = C  $\Delta t$  = m c  $\Delta t$ , onde C é a **capacidade calorífica** e c é o hoje conhecido **calor específico**, inicialmente definido por Black e seu assistente, o químico escocês William Irvine (1743-1787), como **afinidade para o calor**, **faculdade para receber o calor** ou **apetite para o calor**.

Esses conceitos caloríficos só se tornaram mais precisos por intermédio de várias experiências realizadas pelo matemático, físico e astrônomo francês Pierre-Simon, Marquês de Laplace (1749-1827) e pelo químico francês Antoine-Laurent Lavoisier (1743-1794). Com efeito, em 1780 [Mémoires de l'Académie Royale des Sciences de Paris (1780/1784), p. 355], eles demonstraram não ser constante o calor específico, uma vez que o mesmo variava com a temperatura. [Lazlo Tisza, Generalized Thermodynamics (The MIT Press, 1966)]. Foi ainda em 1780, que o físico português João Jacinto de Magalhães (1722-1790) escreveu o trabalho intitulado Essai sur la nouvelle theorie du feu elementaire, et de la chaleur des corps avec la description des nouveaux thermometres, no qual fez referências aos trabalhos de Wilcke e, provavelmente, tenha apresentado pela primeira vez o termo calor específico definindo-o como: - A quantidade de calor absoluta que pertence a cada elemento. Note que, em suas experiências, cujo objetivo era o de quantificar esses fenômenos caloríficos, Laplace e Lavoisier utilizaram um aparelho muito mais elaborado do que o de Black, e que recebeu de Lavoisier, em seu famoso livro intitulado Traité Élémentaire de Chimie ("Tratado Elementar de Química"), publicado em 1789, o nome de calorímetro de gelo. Com esse dispositivo, Lavoisier determinava as propriedades térmicas das substâncias. É interessante destacar que no livro citado acima, Lavoisier apresentou uma tabela contendo cerca de 30 elementos químicos, tabela essa que foi construída tendo como base o princípio de que cada elemento de um composto pesa menos do que o composto como um todo. (Kistner, op. cit.; Gibert, op. cit.).





