UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
FACULDADE DE FILOSOFIA, LETRAS E CIÊNCIAS HUMANAS
DEPARTAMENTO DE FILOSOFIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FILOSOFIA

JOJOMAR LUCENA DA SILVA

**ABORDAGENS COMPARATIVAS DE CICLOS E DE
POTENCIAIS DA TERMODINÂMICA: ESCOLHA
RACIONAL OU PRAGMÁTICA?**

SÃO PAULO

2015

JOJOMAR LUCENA DA SILVA

**ABORDAGENS COMPARATIVAS DE CICLOS E DE
POTENCIAIS DA TERMODINÂMICA: ESCOLHA
RACIONAL OU PRAGMÁTICA?**

Tese apresentada à Faculdade
de Filosofia, Letras e Ciências
Humanas da Universidade de
São Paulo para a obtenção do
título em doutor em Filosofia

Área de concentração:

Filosofia da Ciência

Orientador: Prof. Dr. José
Raymundo Novaes Chiappin

São Paulo

2015

SILVA, J. L. ABORDAGENS COMPARATIVAS DE CICLOS E DE POTENCIAIS DA TERMODINÂMICA: ESCOLHA RACIONAL OU PRAGMÁTICA? Tese apresentada à Faculdade de Filosofia, Letras e Ciências Humanas da Universidade de São Paulo para a obtenção do título em doutor em Filosofia.

Aprovado em:

Banca Examinadora

Prof. Dr. _____	Instituição: _____
Julgamento: _____	Assinatura: _____

Prof. Dr. _____	Instituição: _____
Julgamento: _____	Assinatura: _____

Prof. Dr. _____	Instituição: _____
Julgamento: _____	Assinatura: _____

Prof. Dr. _____	Instituição: _____
Julgamento: _____	Assinatura: _____

Prof. Dr. _____	Instituição: _____
Julgamento: _____	Assinatura: _____

Ἐν ἀρχῇ ἦν ὁ λόγος,
καὶ ὁ λόγος ἦν πρὸς τὸν
θεόν,
καὶ θεὸς ἦν ὁ λόγος.
οὗτος ἦν ἐν ἀρχῇ πρὸς
τὸν θεόν.

In principio erat Verbum,
et Verbum erat apud Deum,
et Deus erat Verbum.
Hoc erat in principio apud Deum.
(Io 1,1)

Dedicatória

A meus pais a quem amo cada dia mais!

AGRADECIMENTOS

Ao prof. Chiappin pela dedicação e paciência, entusiasmo e compreensão com que me apoiou nestes quase cinco anos de trabalho.

Ao prof. Caetano e à prof. Ana Carolina pelas sugestões e correções feitas e pela compreensão mostradas na ocasião da qualificação deste trabalho.

A todos os professores do departamento de Filosofia, especialmente àqueles do grupo de Filosofia da Ciência.

Aos funcionários da Secretária da pós da Filosofia, sempre prestativos.

A todos os funcionários da biblioteca Florestan Fernandes.

Às bibliotecárias da biblioteca do Instituto de Física da Usp.

A meus amigos...

RESUMO

Talvez mais que a própria Mecânica, a Termodinâmica possui em seu interior uma grande diversidade de teorias, que se distinguem por motivos vários. Um modo de identificá-las é analisar como se organizam, reflexo da metodologia empregada ao construí-las. Em particular, a organização que Carnot, Thomson e Clausius conferiram à ciência do calor é do tipo sintética, baseada no poder heurístico de ciclos termodinâmicos. Por isso, tal formalismo é chamado de termodinâmica de ciclos. Por outro lado, Gibbs, inspirado na tradição que remonta a Lagrange e a Hamilton, constrói uma teoria analiticamente organizada, conhecida como termodinâmica de potenciais. O estudo comparativo das duas é viável e mostra-se como uma excelente ocasião para verificar e elucidar o poder explicativo e racional de cada uma, com interessantes consequências para a própria Filosofia da ciência. Além disso, contextualizando historicamente cada uma, vê-se que a termodinâmica de Gibbs é uma teoria inspirada no método analítico de Hamilton.

Palavras chave: ciclos, potenciais, termodinâmica, método sintético, método analítico.

ABSTRACT

Perhaps more than Mechanical itself, thermodynamics has in its interior a wide variety of theories which differ for various reasons. A way to identify them is analyze how they are organized, which is a reflection of the methodology used to construct them. In particular, the organization that Carnot, Clausius and Thomson have given to the science of heat is the synthetic type, based on heuristic power of thermodynamic cycles. Therefore, this formalism is called thermodynamic cycles. On the other hand, Gibbs, inspired by the tradition going back to Lagrange and Hamilton, builds an analytically organized theory, known as thermodynamics of potentials. The comparative study of the two is possible and shows up as an excellent opportunity to verify and clarify the explanatory and rational power of each, with interesting consequences for the Philosophy of science. In addition, each contextualized historically, it is seen that the Gibbs thermodynamic theory is inspired by the analytical method of Hamilton.

Keywords: cycles, potentials, thermodynamics, sintetic method, analitic method.

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO.....	1
------------------------	----------

1	Uma breve história da mecânica: da geometrização à analitização do
----------	---

movimento.....	6
-----------------------	----------

1.1	A geometrização do espaço.....	7
1.2	A geometrização do tempo.....	23
1.3	A algebrização da mecânica.....	35
1.4	A analitização variacional da mecânica.....	42
1.5	O cálculo como mecanização da matemática.....	59

2	O formalismo Lagrangiano e Hamiltoniano.....	66
----------	---	-----------

2.1	A função lagrangiana no formalismo analítico.....	68
2.2	O problema dos dois corpos.....	73
2.3	Retomando o fio da História.....	76
2.4	Da mecânica à óptica e viceversa.....	82
2.5	A transformação de Legendre.....	119
2.6	A mecânica de sistemas macroscópicos.....	124

3	Uma breve história da Termodinâmica: da metafísica do calórico aos conceitos de energia e entropia.....	134
----------	--	------------

3.1	O surgimento da Termodinâmica.....	135
3.2	Sadi Carnot e os primórdios da ciência do calor.....	140

3.3	Clapeyron e a matematização da ciência do calor.....	149
3.4	William Thomson: da ciência do calor à termodinâmica.....	157
3.5	Thomson e Clausius: a matematização das leis da termodinâmica.....	164
3.6	Clausius e a termodinâmica como ciência da energia e da entropia.....	184
4	Uma breve história da Termodinâmica: a analitização de Gibbs.....	202
4.1	Os primeiros trabalhos de Gibbs.....	203
4.2	A termodinâmica analítica de Gibbs.....	215
4.3	Maxwell e suas relações.....	231
4.4	Caratheódory e a axiomatização operacionalista.....	239
4.5	A termodinâmica de Gibbs como uma teoria hamiltoniana.....	251
5	Os formalismos de ciclos e de potenciais da Termodinâmica.....	260
5.1	Lei de variação para a expansão de uma película líquida.....	263
5.2	Equação de Clapeyron-Clausius.....	275
5.3	Diferença entre as capacidades de calor.....	279
5.4	Compressão adiabática.....	290
5.5	Compressão isotérmica.....	302
5.6	Expansão livre.....	306
5.7	Processo de estrangulamento ou de Joule-Thomson.....	312
5.8	Alguns reflexos sobre a Filosofia da ciência.....	318
6	CONCLUSÃO.....	326
	BIBLIOGRAFIA.....	334

INTRODUÇÃO

A competição e seleção entre teorias concorrentes é um dos temas mais atraentes na história e filosofia da ciência. Teses clássicas como as de Popper e Kuhn podem ser ditas incidir sobre este tema. Contudo, contrariamente ao que possa parecer, não é tarefa fácil levar a cabo um estudo comparativo entre teorias que cobrem um mesmo campo da experiência. Em primeiro lugar, está a dificuldade de especificar a natureza da comparação a se realizar: se é dos pressupostos filosóficos e matemáticos, da metodologia, da lógica de solução de problemas, origem, etc, ou de tudo ao mesmo tempo. Esta primeira dificuldade se traduz imediatamente como um dilema: a comparação deve ser feita cobrindo toda a amplitude do conjunto de notas apenas mencionadas ou restringir-se a um ou algumas delas? A resposta a tal dilema, porém, não é absoluta, mas depende das teorias a serem confrontadas e é razoável esperar que duas teorias mais enxutas possam ser mais amplamente comparadas e viceversa. Sem mais rodeios, parece-nos que duas teorias com a característica que possibilita um confronto mais amplo podem ser encontradas na Termodinâmica.

A termodinâmica clássica, usualmente apresentada como a ciência de duas leis fundamentais, é fruto do trabalho de muitos e renomados físicos do século XIX. As duas leis fundamentais passam a caracterizar a termodinâmica a partir dos trabalhos de William Thomson e Rudolf Clausius, que se inspiraram na teoria de Carnot para as máquinas térmicas. A teoria deste último é uma resposta a uma pergunta bem concreta: quais as condições de funcionamento para uma máquina térmica fornecer a maior quantidade de força motriz a partir de uma certa quantidade de calor? O esquema elaborado por Carnot é imaginar que a máquina realiza uma sequência de processos termodinâmicos de tal modo que durante as trocas de calor

com o ambiente não haja mudança de temperatura da substância de trabalho, mas apenas do volume.

Esta condição é observada se a máquina funciona segundo um ciclo termodinâmico bem preciso e que recebe o nome do mesmo autor, ciclo de Carnot. Tal estratégia permite responder à pergunta acima e definir as chamadas máquinas ideais. Parte da herança outorgada por Carnot consiste em investigar e propor soluções a problemas bem precisos através desse recurso metodológico, dos ciclos. Em termodinâmica, a segunda lei foi elaborada a partir da análise de ciclos, tanto por Thomson quanto por Clausius. Mais tarde, Maxwell deduziu uma série de relações a partir de um ciclo de Carnot reestruturado. No nível da empiria, muitas leis podem ser demonstradas por este mesmo método. A termodinâmica que recorre intencional e constantemente a estruturas cíclicas para deduzir leis no nível da empiria das duas leis fundamentais é denominada aqui termodinâmica de ciclos.

Contudo, após formular a primeira e segunda leis fazendo uso do método de ciclos, Clausius as reformula prescindindo dos ciclos e de qualquer particularidade própria deste recurso. As leis tornam-se leis universais: a energia do universo é constante e a entropia do universo tende a ser máxima. Esta mudança de perspectiva, que pode parecer inócua, inaugura, na verdade, a possibilidade de uma organização alternativa da termodinâmica. Gibbs é quem se percata disso e formula uma teoria analítica da termodinâmica, que se baseia em dois princípios equivalentes de natureza variacional. Do ponto de vista matemático, a teoria de Gibbs é mais robusta e sofisticada que as anteriores. Toda a informação sobre os sistemas termodinâmicos reside agora em funções que se relacionam umas com as outras através de específicas transformações. Estas funções são chamadas potenciais. Daí que a abordagem inspirada na teoria de Gibbs ser denominada de termodinâmica de potenciais.

O objetivo do presente trabalho é comparar estas duas abordagens da termodinâmica. Antes de tudo, para alcançar tal fim, é preciso contextualizá-las historicamente. Aparentemente, o tema se restringiria à termodinâmica. No entanto, metodologicamente, a teoria de Gibbs possui raízes nos trabalhos de Hamilton sobre a Óptica e a Mecânica, o qual, por sua vez, é um grande admirador do modo como Lagrange reorganizou a mecânica. O contexto é bem mais amplo do que aparentava! O próprio Lagrange justificava seu método analítico de frente das alternativas anteriores, de Galileu a Euler, passando obviamente por Newton, como o derivado do princípio mais fundamental da mecânica: o princípio do trabalho

virtual ou das velocidades virtuais. Por isso, à história da mecânica vem dedicado o primeiro capítulo desta obra, mas não se trata de uma história de nomes e conceitos, mas uma história da organização metodológica das teorias mecânicas deste período, que é ao mesmo tempo e inseparavelmente uma história da matematização da mecânica até Lagrange.

Como constituindo parte de uma teoria mecânica, o método de Lagrange também foi considerado por alguns um modo de mecanizar a ciência, tal como aplicações das leis de Newton a outros campos da Física foi interpretado como uma redução destes à mecânica. E é preciso concordar em parte com esta crítica se se toma o método tal como formulado por Lagrange na *Mécanique analytique*, pelo fato do princípio da teoria ser eminentemente mecânico. Nesse sentido o trabalho de Hamilton de analitização da Óptica geométrica e ampliação do método de Lagrange também para a Mecânica tem o poder de evidenciar que o método de Lagrange, é um modo de organizar variacionalmente um campo da Física a partir de um princípio relacionado a uma função que caracterize completamente o sistema em estudo, seja mecânico, seja óptico, ou outro qualquer. A este objetivo vem dedicado o segundo capítulo desta tese.

Os dois primeiros capítulos são assim dedicados a contextualizar historicamente a teoria de Gibbs e a termodinâmica de potenciais. A termodinâmica de ciclos, pelo contrário, é restrita ao âmbito da história da conceitualização e matematização dos fenômenos térmicos. Nesse sentido, uma história da termodinâmica focada nestes dois aspectos é suficiente para fazer brotar as principais propriedades da termodinâmica de ciclos. A este fim vem dedicado o terceiro capítulo. Por sua vez, como história da termodinâmica, o terceiro capítulo pede um complemento que abarque também as teorias de Gibbs e de Carathéodory. Este é o quarto capítulo, onde serão feitas algumas pontes entre o método de Hamilton e a teoria de Gibbs, evocadas nos dois primeiros capítulos.

Os quatro primeiros capítulos são de carácter eminentemente histórico. Os objetivos são os enunciados mais acima, mas algumas vezes, mais do que planejávamos inicialmente, questões secundárias se introduzem, desviando momentaneamente o curso das águas. A volta ao curso normal será feita muitas vezes antecipando alguns resultados que serão explicitados somente no final do quarto capítulo. Além disso, a narrativa histórica seguirá a ordem do tempo segundo os autores envolvidos em cada âmbito como uma história das ideias, a qual, para dar um exemplo, compreende de Sadi Carnot, passando por Clapeyron, William Thomson,

Clausius, Gibbs, até Carathéodory. As principais obras destes autores, referentes ao tema de interesse, são analisadas e resumidamente apresentadas. Dentro do possível, mantemos a terminologia e a notação de cada um. Nos casos em que pode haver confusão, procederemos com os esclarecimentos necessários e apalaremos para uma notação mais próxima da comumente empregada hoje.

Situadas historicamente, passamos então ao confronto das teorias. A ideia é resolver alguns problemas de termodinâmica através de cada uma das duas abordagens para averiguar qual possui um poder explicativo maior e qual, segundo a lógica da dedução, é mais racional. Para tanto, é preciso tipificar cada uma das abordagens para evitar zonas de intersecção em demasia largas. Isso poderá parecer a alguns conceder um favorecimento injustificado a uma das abordagens, contudo, sem tal tipificação, uma comparação que evidenciasse aspectos metodológicos das teorias não seria viável. Nisso, uma série de outras questões vinculadas à metodologia vem à tona, sendo a principal delas a passagem do veredito a respeito do confronto entre as abordagens de ciclos e de potenciais para o conjunto de teorias físicas formuladas segundo o método sintético e o analítico. Esta passagem é de grande interesse para a filosofia da ciência, pois permite uma precisão na lógica da pesquisa científica de Popper.

Este trabalho está em diálogo com outras teses e artigos também orientados pelo prof. José Raimundo Novaes Chiappin, como a de Cesar Augusto Battisti (BATTISTI 2002; 2010), e Cassio Costa Laranjeiras (LARANJEIRAS 2002; 2006; 2008). Semelhante comunicação ocorre também com alguns trabalhos de autoria conjunta de José Raimundo Chiappin e Ana Carolina Leister, especialmente os que exploram os programas de pesquisa pragmático e racionalista (CHIAPPIN; LEISTER 2010; 2011; 2014). Além do diálogo com estes trabalhos, a presente tese se mostra em sintonia com uma das mais férteis linhas de pesquisa do prof. José Raimundo Novaes Chiappin, aquela que tem início com sua tese doutoral em Filosofia (CHIAPPIN 1990) sobre a filosofia da ciência de Duhem e que desde então investiga a racionalidade de diversos programas de pesquisas (ver bibliografia).

Se é possível escolher um texto, eu destaria um artigo de recente publicação – tive acesso a uma versão anterior, mais extensa –, sobre o qual me debrucei durante muitos meses nos primeiros anos do doutorado. Trata-se de (CHIAPPIN 2014), no qual o prof. Chiappin compara, à luz da filosofia da ciência de Duhem, a mecânica sintética e a mecânica analítica. Com o presente tema de tese e este artigo, eu estruturei meu estudo como uma evolução das

ideias, destacando em cada personagem escolhido a metodologia de matematização da física. Por uma questão óbvia, eu pude dar mais espaço à história, ao que fez cada personagem escolhido. Por outro lado, a discussão filosófica que aqui ofereço mostra-se como um reflexo, imperfeito às vezes, daquela realizada no mencionado artigo. Não conseguirei render toda justiça ao influxo deste e de outros trabalhos do prof. Chiappin, e com este a dos colegas citados no anterior parágrafo. Por isso os cito explicitamente nesta introdução para que o leitor tenha claro que esta tese possui um contexto, sem o qual nem a proposta de trabalho teria sido gerada. Peço desculpas por isto!

Este é o contexto intelectual do que segue nas próximas páginas. Aí a comparação entre a termodinâmica de ciclos e de potenciais encontra seu habitat natural, sentido e alcance. A este, por fim, pretendemos contribuir – dificilmente o conseguiremos fazer na mesma altura dos colegas citados – com uma reconstrução parcial do programa de pesquisa de Gibbs, parcialmente porque os temas anexos são vários e alguns realmente complexos, em parte também porque tal reconstrução não é possível ser feita sem explicitar a matemática envolvida no projeto.

CAPÍTULO 1

Uma breve história da Mecânica: da geometrização à analitização do movimento

O que se procura neste capítulo é apresentar a evolução da ferramenta matemática de descrição ou representação da natureza, em especial, do movimento. Sugerindo dessa forma o relato a fazer, descobre-se imediatamente, pela própria construção da frase, como que uma pressão que o desejo de descrever e representar a natureza, inerente aos filósofos da natureza, exerce sobre a ferramenta a disposição para aperfeiçoá-la, caso se mostre demasiadamente rudimentar, ou modificá-la, caso seja inadequada. Esta pressão é perceptível em alguns autores/obras de filosofia natural, como Galileu, Newton, Euler e Lagrange, sem esquecer de Descartes, o pai da geometria analítica, apesar de alguns renomados historiadores da ciência afirmarem que a filosofia natural cartesiana, diante do problema do movimento, não incorporar as principais descobertas matemáticas feitas por ele, não concebe uma ciência do movimento que seja matemática, mas qualitativa (cf. KOYRÉ 1986, p. 159). Obviamente, há outros nomes, como Huygens, Leibniz, os Bernoulli, d'Alembert, etc, que poderiam constar no relato. Isso é verdade, tanto que, de fato, eles participam, como coadjuvantes, do presente roteiro. Como o interesse é, porém, coletar dados a respeito da evolução matemática associada à representação do movimento, e os mesmos, em alguns casos, encontram-se exemplificados em vários autores, basta com escolher alguns deles. Isso ocorre, por exemplo, entre Huygens e Newton, entre Leibniz mais os dois Bernoulli e Euler, d'Alembert e Lagrange. Galileu, por outro lado, é sem par, pois é na sua obra que se realiza, pela primeira vez na história do pensamento humano, a

ideia da física matemática (cf. KOYRÉ 1986, p. 345). Nada mais natural, portanto, que começar o relato por ele¹.

1.1 A geometrização do espaço

A compreensão da natureza no final do Renascimento se dava por meio de modelos ou categorias herdadas sobretudo de Euclides, Arquimedes e sobretudo Aristóteles². A Euclides, por exemplo, devia-se a teoria das proporções que era a principal ferramenta para a matematização dos fenômenos da natureza até o final do século XVII. Esta teoria, desenvolvida no livro V dos *Elementos*, opera com magnitudes (comprimentos, volumes, peso, etc) cuja soma e comparação há significado, isto é, as razões formadas devem ser entre magnitudes de mesma classe, também chamadas homogêneas, como volume com volume e peso com peso. A teoria das proporções, portanto, não prevê razões entre duas magnitudes heterogêneas, como, no caso da cinemática, entre espaço e tempo para definir velocidade, pelo simples fato de uma razão não ser nem constituir uma nova magnitude. Por exemplo, quando a velocidade é constante, a razão entre os espaços deve ser comparada com a razão entre os tempos para percorrer estes mesmos espaços, ou, quando a distância percorrida é a mesma, a razão entre as velocidades deve ser comparada com a razão inversa dos tempos. Nesse sentido, a descoberta das razões incomensuráveis – os números irracionais –, como a razão entre a diagonal e o lado de um quadrado, era interpretado como uma insuficiência do conceito de número diante daquele de razão. Apesar da não entização das razões, uma operação entre elas era possível: a composição. Sendo A , B e C quantidades homogêneas, A/C é chamada a razão composta de A/B e B/C . As

-
- 1 Não apenas este capítulo, mas toda a tese apoia-se sobre o estudo da matematização da Física, especialmente da Mecânica, da Óptica geométrica e da Termodinâmica. Fico grato ao prof. Chiappin por ter me incentivado a explorar este aspecto das teorias, tanto por palavra como por escrito (CHIAPPIN 2013a), pois, ao final, ele mostrou-se extremamente fértil.
 - 2 A influência desses personagens na obra de Galileu é manifesta. Por exemplo, no Diálogo, a linguagem é a matemática euclidiana, um dos participantes no diálogo é um portavoiz do aristotelismo e Arquimedes é frequentemente citado. O patrimônio intelectual da época, no entanto, não pode ser remetido somente a esses autores. Em particular, a ciência mecânica a qual Galileu e a escola italiana do século XVI-XVII tinham diante dos olhos não é a aristotélica, mas, segundo Duhem, a da universidade de Paris do século XIV: “A habilidade matemática adquirida no comércio com os geômetras da antiguidade, Galileu e seus contemporâneos a utilizaram para precisar e desenvolver uma ciência mecânica da qual a Idade Média cristã tinha posto os princípios e formulado as proposições mais essenciais. Essa mecânica, os físicos que ensinavam, no século XIV, na Universidade de Paris tinham-na concebido tomando a observação como guia; eles a substituíram à dinâmica de Aristóteles, convencidos de sua impotência para salvar os fenômenos” (DUHEM 1955, v. 3 p. 5). Em relação ao aristotelismo, a novidade da mecânica medieval é experimental e conceitual, como se vê pela inserção por parte dos doutores parisienses de novos conceitos fundamentais como o de ímpeto e o de movimento acelerado. A matematização, como o texto citado deixa entrever, é parte da contribuição que Galileu e seus contemporâneos.

razões devem ser continuas, ou seja, os extremos A e C devem ser intermediados por uma quantidade comum B . Quando não é este o caso, A/B e C/D , então deve ser encontrada outra razão B/F , que seja igual a C/D , tal que a composição entre A/B e C/D possa ser expressa também como a composição entre A/B e B/F , cujo resultado é A/F .

A teoria das proporções, portanto, serve para estabelecer contato entre dois conjuntos de magnitudes: a razão de magnitudes homogêneas pode ser relacionada com a razão de outras magnitudes homogêneas. Quando um problema envolve várias magnitudes, a proporcionalidade se investiga fazendo a razão de uma das magnitudes relacionar-se com a potência da razão de outra. As demais quantidades são mantidas fixas. Esta é uma limitação da teoria das proporções: as magnitudes são relacionadas somente aos pares. Nesse sentido, como veremos mais adiante, o estudo do movimento uniforme de Galileu, nas *Duas novas ciências*, significa uma flexibilização da teoria das proporções na medida em que, através da composição de razões, ele expressa a distância como proporcional à velocidade e ao tempo conjuntamente.

A tentativa de compreender a natureza através da teoria das proporções foi, no entanto, tarefa empreendida por poucos antes de Galileu. E isso, em boa parte, por causa da influência da visão de cosmos herdada de Aristóteles. De fato, esta, entre outras coisas, fundamenta a teoria aristotélica do lugar e inspira explicações por causas finais. O cosmos é concebido como um conjunto ordenado de objetos, possuindo cada um uma natureza própria, a qual é posta de manifesto pela mesma ordenação ou distribuição espacial dos objetos no cosmos. Espaço e cosmos não são distinguíveis. Este é o contexto da chamada teoria do movimento natural dos corpos, onde cada corpo, conforme sua natureza ou qualidade característica, ocupa um lugar e executa um movimento que lhe é próprio no Cosmos. Dada a estreita relação entre Cosmos e natureza/essência/qualidades dos objetos, o movimento deve ser concebido qualitativamente. Assim, por exemplo, corpos pesados possuem um movimento natural para baixo, enquanto corpos leves, para cima, pois são caracterizados qualitativamente pela gravidade e pela leveza, respectivamente. Estas qualidades são reais, existem nos objetos, o que faz com que a causa do movimento lhes seja intrínseca e não extrínseca, levando ao privilégio de lugares e direções conforme a natureza do corpo: para cada coisa corresponde um lugar natural no qual sua forma substancial alcança a perfeição. Se alguma coisa é retirada do seu lugar natural, ela tende a voltar pois tudo tende à perfeição. Se ela já se encontra em seu lugar natural, ela tende a permanecer ali. Movimentos contrários ao natural, como o de uma pedra lançada para cima ou o de um projétil são violentos e não podem perdurar para sempre. Na verdade, qualquer

movimento que não seja o natural, como o de um corpo arrastado horizontalmente, é violento.

O lugar natural dos corpos graves é o centro da Terra ao qual são atraídos pela gravidade, não a gravidade externa como a entendemos desde Newton – a exercida pela Terra sobre os corpos –, mas interna, corresponde à sua forma substancial dirigir-se para o centro. Esta força de atração é intrínseca, interna ao próprio objeto; e o arrasta até o centro; mas lá chegando, lá permanece. Por outro lado, o lugar natural dos corpos leves é a região contígua à esfera da Lua, mas ainda sublunar. Para lá tendem o fogo, a fumaça e os vapores. Aos corpos celestes correspondem a região acima da Lua, supra-lunar, não porque são ainda mais leves, mas porque são de outra natureza, são divinos. A eles não se aplicam as regras da física terrestre, em particular a da impermanência do movimento: o movimento acima da esfera lunar é eterno (cf. DUGAS 1988, pp. 20-21). Portanto, metafisicamente, a visão de cosmos de Aristóteles implica uma teoria do lugar, que caracteriza o movimento como qualitativo.

Há, além disso, razões epistemológicas impeditivas à matematização da natureza: é impossível matematizar a forma e a qualidade, pois a matéria terrestre nunca assume formas e qualidades precisas como são as matemáticas – números, pontos, retas, circunferências, cônicas, etc –, sendo, por isso, mais adequado deixar aos saberes de cunho experimental, como a física e a metafísica, o estudo dos seres e fenômenos naturais. A disparidade entre matemática e natureza é consequência da própria composição hilemórfica do natural e da irreducibilidade da natureza material somente à forma ou somente à matéria. Então, como ciência abstrata de formas puras, a matemática mostra-se deficiente diante da concretude do natural³ (cf. KOYRÉ 1986, p. 349-350). Ao carácter abstrado, deve-se somar a imobilidade do número e das outras formas matemáticas, alargando ainda mais o abismo entre matemática e os fenômenos naturais. Com mais razão, o movimento não é confiado à matemática, mas à metafísica. Aqui se dá o sepultamento da matemática dentro da cosmovisão aristotélica: *ignoto motu ignoratur natura*. Como, no plano metafísico, o movimento segue a natureza, que, no plano epistemológico, equivale a dizer que a natureza se manifesta (se dá a conhecer) através do movimento, o conhecimento a respeito dos seres e fenômenos terrestres se dá por meio de ciências cujo método seja experimental (cf. KOYRÉ 1986, p. 359).

Diferentemente de Aristóteles, Arquimedes concebeu a ciência física da estática sem pretensões explícitas de incorporá-la em um sistema de mundo. Pelo contrário, com postulados

3 Nos céus, no mundo supra-lunar, as coisas passam-se diferentemente. De fato, a matéria celeste é de outra natureza, divina, o que explica, por exemplo, a perfeição, circularidade, e eternidade do seu movimento.

de origem experimental e demonstrações matemáticas rigorosas, ele fez da estática uma ciência teórica autônoma. Pormenores desta ciência não serão mencionados. Basta com saber que, já desde o renascimento, as maiores repercussões do trabalho de Arquimedes estão tanto nos detalhes da aplicação da geometria aos efeitos naturais como no carácter modelar de conhecimento científico (cf. DUGAS 1988, p. 24).

Esta foi a herança intelectual recebida por Galileu e seus contemporâneos, enriquecida por conquistas mais recentes realizadas no Renascimento, como uma maior difusão dos saberes clássicos antigos e um ambiente mais propício ao debate. Da primeira conquista, um exemplo é a relativização da tradição aristotélica com respeito ao papel da matemática na compreensão do mundo dos sensíveis. De fato, Platão oferece no *Timeu* um relato dos esforços do demiurgo para preencher de racionalidade causas errantes, que, por natureza, são destituídas da mesma. Esse tipo de causa é chamada de *ananké* (ou necessidade), que significa fundamentalmente irracionalidade – pois não é nunca completamente compreendida pela razão –, e governam os fenômenos pertencentes ao mundo dos sentidos. A consequência é que há algo de intratável na ordem dos sentidos, que acaba por não permitir a completa transformação da natureza em conteúdos de natureza racional. O motivo da impossibilidade de uma completa racionalização da ordem dos sensíveis está na tensão dialética dos conceitos, expressa no fato que toda determinação, diferenciação, é negação. A ordem do sensível é destituída de inteligibilidade intrínseca, pois cada coisa é o que é na medida em que não é as outras coisas. Assim, a definição de cada coisa deve incluir todas as outras; a essência das coisas não está nelas mesmas. Nasce dessa dialética uma desarmonia entre realidade, a coisa em si, e a pluralidade, as outras coisas que alienam a coisa em si.

A ordem do sensível não se rende completamente à razão ou, o que é o mesmo, a razão não abarca completamente a ordem do sensível, pois esta é a ordem da multiplicidade: cada membro de uma multiplicidade é, pela própria participação nessa multiplicidade, não uma inseidade, mas uma entidade internamente constituída por uma série interminável de relações. Somente na transcendência uma coisa é uma essência idêntica a si mesma, mas então ela é também idêntica a todas as outras, e consequentemente inefável. Portanto, uma ciência do plural, como a ciência do movimento ou a mecânica em sentido mais geral, deve envolver uma construção e não uma descoberta da inteligibilidade; e a matemática pode prover de inteligibilidade a ordem dos sensíveis (cf. MCTIGUE 1988, pp. 368-369).

A oposição em relação a Aristóteles é radical. Não apenas porque nega a pluralidade de formas entendidas como centros de densidade essencial, mas sobretudo, no que concerne nosso estudo, atribui um papel à matemática na construção da inteligibilidade dos fenômenos físicos. Aristóteles, como foi dito, sublinha a inadequação da matemática diante dos fenômenos físicos, cujo melhor método de investigação seria o experimental. Daí que muitos, como Koyré, Cassirer, Burt e Crombie, encontrem no simples recurso à matemática como linguagem uma prova do platonismo de um autor: “se atribuis à matemática um *status* superior, melhor, se atribuis a ela um valor real e uma posição de comando na Física, es um platonista. Se, ao contrário, ves na matemática uma ciência abstrata de menor valor que as referidas aos seres reais (física e metafísica), se, em particular, pretendes que a física não tenha necessidade de outra base que a experiência ... então, es um aristotélico” (KOYRÉ 1943, p. 421). Se é esta a chave de leitura da questão, então Galileu deve ser reconhecido como um platonista. Mas com esta categorização não se ganha muito, e se mascara o pensamento de Galileu sobre a matematização da natureza de platonismo. Em particular, a ciência do movimento como um mero salvar as aparências – de algo que na realidade é irracional, inteligível – corresponderia, na visão de Galileu, a nada mais que a uma construção matemática, vazia de significado natural? Em geral, é aceitável a tese de que “o matematismo em física é platonismo, mesmo se se ignora; daí que o advento da ciência clássica seja, visto de fora, um regresso a Platão” (KOYRÉ 1986, p. 348)? Não responderemos a esta pergunta agora, nem, tampouco, referindo-a somente a Galileu. Fá-lo-emos ao final do presente capítulo, quando tivermos mais elementos caracterizantes do processo de matematização da natureza⁴.

Sobre a realidade de um ambiente mais propício ao debate, um aspecto dessa segunda conquista é a recuperação de teses heliocentriscas em detrimento do sistema geocêntrico de Ptolomeu. Entre estes trabalhos destaca-se o de Copérnico, e, posteriormente, impondo um ponto final à astronomia antiga, o sistema planetário de Kepler. Um ambiente mais propício, no entanto, não significa um ambiente ideal. A ciência como um campo do saber autônomo, especialmente em relação à teologia, não estava ainda delimitado. Defendê-la de intromissões indevidas foi uma das grandes contribuições de Galileu à ciência em geral. Tal atitude, todavia, acarretava certos riscos dos quais Galileu era consciente. Antes dele, Copérnico havia sido

4 Fui indiretamente motivado a questionar a categorização do recurso à matemática em Galileu como platonismo nas aulas do prof. Pablo Mariconda (Filosofia-USP). Em uma destas ocasiões, o prof. Pablo nos perguntou sobre o que se ganha enquanto à compreensão da pessoa e da obra de Galileu ao classificar sua postura diante da matemática e da incipiente ciência como platonista ou aristotélica. Respondeu ele que pouco ou nada. Como não sou especialista em Galileu, prefiro focar minha crítica não neste ponto, mas no do recurso à matemática.

condenado pela Inquisição por defender e difundir o que então pareciam ser ideias contrárias à revelação divina contida na Bíblia. Giordano Bruno, igualmente, mas à condenação nos tribunais foi seguida a morte nas chamas em um praça de Roma.

Imbuído das ideias de Copérnico, Bruno pode, por um lado, negar formalmente a teoria aristotélica do lugar e a associada concepção do cosmos, e, por outro, afirmar a infinidade do universo, que implica a geometrização completa do espaço. Koyré descreve de modo até poético os efeitos do trabalho de Giordano Bruno sobre sua geração e as seguintes: “deixam de haver lugares e direções privilegiadas. E isto, por sua vez, implica a indiferença do espaço, e dos corpos, em relação ao movimento e ao repouso. O próprio universo tem o seu lugar no espaço: vazio imenso, infinito, que sustém e recebe o real. O cosmos medieval está destruído; pode-se dizer que desapareceu no vazio, arrastando consigo a física de Aristóteles e deixando lugar vago para uma ciência nova que Bruno, todavia, não será capaz de fundar” (KOYRÉ 1986, pp. 218-224).

Todas estas influências borbulham como pensamentos na mente de Galileu, mas ele não se perde na aleatoriedade de uma corrente de convecção de ideias. O carácter eclético, multidisciplinar é próprio de Galileu e de seus contemporâneos, que se deixa perceber, por exemplo, no recurso ao estilo literário dialógico da sua obra de maturidade, diálogo sobre *Duas novas ciências*. O saber científico não estava ainda suficientemente delimitado diante de outros saberes para garantir a satisfatoriedade de um estilo que será predominante pouco mais de um século depois nas obras sobre a mecânica, o axiomático. Ao contrário, filosofia, cosmologia, teologia, história, mecânica e matemática entrelaçam-se continuamente na argumentação explanatória acerca dessas novas ciências. Como nossa investigação versa sobre a empresa de matematizar a natureza, nada mais natural que focarmos a atenção nesse aspecto. Passemos, pois à obra de Galileu.

Na terceira jornada do diálogo sobre *Duas novas ciências*, Galileu introduz a segunda das duas novas ciências, às quais o título faz referência. A primeira é a Estática, a segunda, a ciência do movimento ou Dinâmica, cujo tratamento vem feito em três partes.

A primeira, a respeito do movimento constante ou uniforme, inicia-se com uma definição: “Entendo por movimento constante ou uniforme aquele cujos espaços, percorridos por um móvel em tempos iguais quaisquer, são iguais entre si” (GALILEI 1988, p. 121). A palavra ‘quaisquer’ – propositamente incluída por Galileu – introduz uma tensão nesta frase.

Tempos iguais quaisquer guarda em si, implicitamente, a operação de limite, de assumir hipoteticamente que os intervalos de tempos possam, entre infinitos outros, tender também a valores cada vez menores. Ora, este tipo de operação faz com que a velocidade, considerada como o espaço percorrido por um móvel em um certo tempo, deixe de ser determinada e dependente do espaço e do tempo, e passe a ser uma grandeza independente, primitiva. É preciso então acrescentar, à lista de grandezas primitivas para o estudo do movimento – o espaço e o tempo –, a velocidade instantânea.

A partir dessa definição, Galileu formula quatro axiomas e em seguida seis teoremas ou proposições. Nesses dois conjuntos de enunciados, percebe-se uma irreducibilidade da velocidade à razão entre o espaço e o tempo. Pelo contrário, reafirma-se aí o carácter primitivo da velocidade. Portanto, a ciência do movimento adota o próprio movimento como grandeza primitiva. Não basta a análise dos efeitos do movimento: o espaço percorrido e o tempo empregado para tanto. A ciência do movimento deve se interessar pelo movimento em si mesmo e não apenas por seus surrogatos; deve ser capaz de instantaneizá-lo, evitando o empobrecimento que significaria tratá-lo como média.

Outro aspecto de interesse no início da Terceira Jornada é como vem realizada a matematização do movimento. Nada melhor que tomar para estudo um dos teoremas dessa parte, onde a matematização do movimento é feita explicitamente. No teorema I, vem dito que “se um móvel em movimento uniforme percorre dois espaços com a mesma velocidade, os tempos dos movimentos estão entre si como os espaços percorridos” (*Idem*, p. 122). Para demonstrar a veracidade da proposição, Galileu serve-se do instrumento disponível, a teoria das proporções. Para tanto, ele apresenta duas escalas na forma de retas, onde a primeira (*IK*) representa os tempos empregados para percorrer os espaços percorridos na segunda (*GH*).

O móvel percorre o trecho *AB* em um tempo *DE*, enquanto o trecho *BC* é percorrido em um tempo *EF*. Prolongando o espaço em direção a *G* e a *H* e o tempo em direção a *I* e a *K*, pode-se em seguida dividir *ID*, na reta tempo, em trechos iguais a *DE*, e *FK* em trechos iguais a *EF*, ou seja, *IE* é construído para ser um múltiplo inteiro de *DE*, e *EK* um múltiplo inteiro de *EF*. O mesmo deve ser feito para os trechos *GB* e *BH* da reta espaço, mas de tal forma que *GB* e *IE* sejam múltiplos iguais de *AB* e *DE*, valendo o mesmo para *BH* e *EH*, respectivamente a *BC* e

EF. Pelo dito, *IE* é o tempo necessário para percorrer o espaço *GB*. Igualmente, *EK* é o tempo necessário para percorrer *BH*. “Mas como o movimento é por definição uniforme, se o espaço *GB* for igual ao espaço *BH*, o tempo *IE* será também igual ao tempo *EK*, e, se *GB* fosse maior ou menor que *BH*, também *IE* seria maior ou menor que *EK*” (*Idem*, p. 123). Consequentemente, das quatro grandezas iniciais, *AB*, *BC*, *DE* e *EF*, “a primeira está para a segunda, a saber, o espaço *AB* está para o espaço *BC* assim como a terceira está para a quarta, ou seja, como o tempo *DE* está para o tempo *EF*, que é o que queríamos demonstrar” (*Idem*, p. 123).

Em vez de pensar como esta argumentação é superflua e circular, dada a natureza do movimento constante, é mais ilustrativo ver no recurso à geometria das proporções um modo de fazer palpável a ideia de tal movimento. Movimento constante é aquele que segue a seguinte regra de proporção – conforme se escreveria hoje –, $AB:BC=DE:EF$, isto é, para intervalos de tempos iguais quaisquer, os espaços percorridos são sempre iguais, ou, para mesmas distâncias, o tempo empregado é sempre o mesmo. Raciocinar tendo como instrumento a teoria das proporções impõe às ciências do movimento um carácter eminentemente discursivo, seja por palavras seja por figuras geométricas, em contraposição ao carácter algébrico formal da física matemática pós Euler. A evolução pela qual a Mecânica passará em pouco mais de um século não é, como é óbvio, somente linguístico-simbólico, mas operacional: exigirá um novo formalismo, mais analítico, e a criação/inclusão/formalização de novas operações matemáticas. Nesse sentido, é curioso verificar nos livros de história da Matemática que os grandes nomes dessa ciência nesse período pertencem igualmente à história da Física ou, pelo menos, à da Mecânica.

No teorema II, “se um móvel percorre dois espaços no mesmo intervalo de tempo, esses mesmos espaços estão entre si como as velocidades. E, se os espaços estão entre si como as velocidades, os tempos são iguais” (*Idem*, p. 123), o raciocínio é semelhante. De fato, a partir da mesma figura, apenas reinterpretando o segmento *IK* como a escala de velocidade e não mais de tempo, conclui-se “que os múltiplos *GB* e *IE* são ou menores, ou iguais, ou maiores que os múltiplos *BH* e *EK*. Dessa forma, fica evidente a proposição” (*Idem*, p. 123). Vê-se, como antes, que a proporcionalidade dos espaços e das velocidades deriva do fato dos múltiplos serem ou menores, ou iguais, ou maiores. No caso da igualdade, é trivial observar a proporcionalidade. Nos outros dois, parece ser necessário algum detalhe a mais: eles devem ser ou menores ou maiores proporcionalmente: sendo a distância *GB* ou menor ou maior que *BH*,

então a velocidade IE deve ser proporcionalmente ou menor ou maior que a velocidade EK . Novamente, em vez de estranhar a ausência de um termo que se refira explicitamente à proporcionalidade, é mais interessante, talvez, perceber a circularidade que há entre movimento constante e teoria da proporções: se as proporções exemplificam bem como se dá o movimento constante, por outro lado, este último corresponde integralmente à geometria das proporções.

O teorema III, que afirma que para um mesmo espaço percorrido por velocidades desiguais, os intervalos de tempo são inversamente proporcionais às velocidades, utiliza-se do teorema II para sua demonstração, mas não será explorado aqui para que se possa passar diretamente ao teorema IV, que é um caso de proporção composta e diz assim: “se dois

móveis se movem com movimento uniforme, mas com diferentes velocidades, as distâncias percorridas em tempos desiguais estão entre si numa proporção composta pela proporção entre as velocidades e a proporção entre os tempos” (*Idem*, p. 124). Reproduzindo os símbolos utilizados por Galileu, os dois móveis, E e F , possuem velocidades A e B e se movem em tempos proporcionais a C e D , respectivamente. Ver a figura acima.

G é a distância percorrida pela móvel E com velocidade A no tempo C . Introduzindo a distância intermediária I de tal forma que G esteja para I assim como a velocidade A está para a velocidade B , então segue que I corresponde à distância que o móvel F com velocidade B percorre no tempo C , isto é, no mesmo tempo em que E percorre G . A proporcionalidade entre G e I conforme às velocidades dos móveis deve ser acompanhada pela proporcionalidade de I e L conforme os tempos. Quer dizer, a distância I está para a distância L assim como o tempo C está para o tempo D , o que implica que L é a distância que o móvel F percorre no tempo D . Por isso, I foi chamada mais acima de distância intermediária, introduzida para compor através dela a proporcionalidade, primeiro, entre as velocidades dos móveis e, depois, entre os tempos empregados pelos mesmos. O resultado é a proporção composta: $G:L=A \cdot C:B \cdot D$. Empregando símbolos mais familiares, para expressar a mesma ideia, o móvel 1, em movimento uniforme, percorre um espaço s_1 em um tempo t_1 com velocidade v_1 . Já o móvel 2 percorre um espaço s_2 em um tempo t_2 com velocidade v_2 . Como se pode observar, este problema, de certa forma, exige uma flexibilização da teoria das proporções pois se trata agora de compor uma proporção entre três pares de magnitudes e não mais entre dois pares como era costume. A técnica, no

entanto, é a mesma empregada nos casos de razões compostas. Introduce-se um movimento intermediário 3 com as características: $t_3=t_1$ e $v_3=v_2$. Dessa forma, $s_1:s_3=v_1:v_3$ e $s_3:s_2=t_3:t_2$. Como $s_1:s_3$ e $s_3:s_2$ estão na forma de uma razão composta cujo resultado é $s_1:s_2$, está será proporcional a $v_1:v_3:t_3:t_2$, que, recordando as características do movimento intermediário, pode ser escrita como $v_1:v_2:t_1:t_2$. Encarando as razões como quocientes, tem-se $s_1:s_2=v_1\cdot t_1:v_2\cdot t_2$. É importante não esquecer, porém, que é somente com Descartes, com a analitização da geometria e a consequente algebrização das proporções, que as razões passam a ser encaradas como quocientes e as proporções como equações. Entre outras consequências, o resultado do produto de dois segmentos, x_1 com x_2 , não é mais considerado, como se dava na tradição euclidiana, uma área, mas apenas outro segmento mais. A multiplicação e as outras operações básicas tornam-se operações fechadas: soma, subtração, produto ou divisão de segmentos continua sendo um segmento. Segmentos e números são assim aproximados, não havendo mais motivos para restringir as razões somente a quantidades homogêneas (cf. GUICCIARDINI, pp. 125-128).

Como se pode verificar, o texto original é algo mais difícil de se entender, mas boa parte dessa dificuldade não é devida às complexidades das operações envolvidas e sim à carência de hábito no que diz respeito à adoção e aplicação das regras de proporcionalidade. Uma estrutura semelhante encontra-se nos dois últimos teoremas referentes ao movimento constante. Seria repetitivo analisá-los aqui. É mais interessante passar ao movimento uniformemente acelerado.

A investigação das características fundamentais do movimento uniformemente acelerado se dá em um contexto de debate entre os três personagens envolvidos (Salviati, Sagredo e Simplicio), no qual as dificuldades e pedidos de esclarecimentos são postos explicitamente. Galileu, pelos lábios de Salviati, o define assim: “chamo movimento igualmente, ou o que é o mesmo, uniformemente acelerado, àquele que, partindo do repouso, adquire em tempos iguais, momentos iguais de velocidade” (GALILEI 1988, p. 127). O primeiro pedido de esclarecimento a respeito dessa definição apoia-se na impressão que um grave que cai a partir do repouso e adquire determinado grau de velocidade deve passar antes por todos os graus de velocidades menores que este – que são infinitos –, mesmos graus de velocidades de extrema lentidão, que não percorreria “caso continuasse seu movimento com essa lentidão, uma milha nem numa hora, nem num dia, nem num ano, nem em mil anos, nem teria percorrido um só palmo num tempo ainda maior; consequência à qual parece que a imaginação dificilmente se acomoda, enquanto que os sentidos nos mostram que um grave em queda cai imediatamente com grande

velocidade” (*Idem*, p. 128). O representante da tradição escolástica aristotélica, Simplicio – o nome é muito sugestivo –, acrescenta a isso um *sed contra*: “mas se os graus de lentidão cada vez maior são infinitos, nunca poderão extinguir-se totalmente; razão pela qual um grave ascendente nunca chegará ao repouso, mas se moverá infinitamente, cada vez mais devagar, coisa que não vemos acontecer” (*Idem*, p. 129). A lógica desse argumento é a mesma que faz do clássico problema da corrida entre a lebre e a tartaruga de Zenão, um paradoxo. Este se fundamenta na impossibilidade de divisão do tempo de modo semelhante à do espaço. Nesse sentido, a resposta oferecida por Salviati é genial e elucidadora de como a mecânica moderna se apresenta como uma opção mais consistente e completa: “é isso o que aconteceria, sr. Simplicio, se o móvel se detivesse durante algum tempo em cada grau de velocidade; acontece, porém, que ele simplesmente passa sem demorar mais que um instante. E, posto que em todo intervalo de tempo, por menor que seja, existem infinitos instantes, estes são suficientes para corresponder aos infinitos graus da velocidade que diminui” (*Idem*, p. 129). Mas este não é mais que o primeiro golpe deferido contra a física de inspiração aristotélica. Em seguida, admite-se que a explicação do movimento dos graves segundo Galileu substitui com vantagem a versão dos ímpetus, naturais e violentos, como causa e mantenedora do movimento.

Aproximando o conceito de ímpeto do conceito de força, sabe-se, desde Newton, que as duas propostas não são excludentes. O próprio Galileu, porém, também o sabia. Sua versão do movimento naturalmente acelerado dos graves exprime a estreita afinidade existente entre o tempo e a velocidade: “a intensidade da velocidade aumenta com aquela simplicíssima proporção com a qual cresce a continuação do tempo, que é o mesmo que dizer, que em tempos iguais se fazem acréscimos iguais de velocidade” (*Idem*, p. 131). O que ele faz é estabelecer os valores da velocidade conforme o tempo transcorrido, o que pode ser feito sem considerar as causas da aceleração, como a gravidade e o impulso impresso pela mão ao lançar algo para cima: “Não me parece ser este o momento oportuno para empreender a investigação da causa da aceleração do movimento natural, a respeito da qual vários filósofos apresentaram diferentes opiniões, reduzindo-a alguns à aproximação do centro; outros, à redução progressiva das partes do meio que falta a serem atravessadas; outros ainda, a certa extrusão do meio

ambiente o qual, ao fechar-se por detrás do móvel, vai pressionando e projetando o móvel continuamente. Estas fantasias, e muitas outras, conviria serem examinadas e resolvidas com pouco proveito” (*Idem*, p. 131). Galileu, portanto, não somente traça a linha divisória entre dinâmica e cinemática, entre causas e descrição do movimento, mas, pelo menos no contexto do movimento, diz ser de pouco proveito as investigações a respeito das causas da aceleração. É uma opção pela cinemática, pela geometria ou descrição do movimento; as causas deste, seja na forma de explicações teleológicas, seja na forma de explicações mecânicas, não passam de fantasias. Duhem diria que se trata de uma opção acertada na medida que o que vem feito é física e não metafísica, pois “cabe à física o estudo dos fenômenos, cuja fonte é a matéria bruta, e das leis que os regem, e à metafísica (ou cosmologia), conhecer a natureza da matéria bruta, considerada como causa dos fenômenos e como razão de ser das leis físicas” (DUHEM 1893, p. 42)⁵. E ao restringir-se aos fenômenos, a ciência do movimento de Galileu seria, nas palavras de Duhem, um salvar os fenômenos. Nesse sentido, se aceitamos a proposta de Girvin de que, sem ser explícita, a mecânica de Galileu parece ser elaborada de tal modo a requerer que a força, entendida como causa da aceleração, seja tomada como uma grandeza fundamental, juntamente com o tempo, o espaço e a velocidade instantânea (cf. GIRVIN 1948, p. 125), um dos aspectos do trabalho de Newton seria o de transformar a física de Galileu em uma cosmologia.

Depois de convencidos os interlocutores ou retrucadas as objeções, Salviati propõe um novo princípio, conectado à definição de movimento naturalmente acelerado: “os graus de velocidade alcançados por um mesmo móvel em planos diferentemente inclinados são iguais quando as alturas desses planos também são iguais” (GALILEI 1988, p. 133). A leitura das linhas e entrelinhas do diálogo entre Salviati e Sagredo que segue a apresentação desse princípio, longe de mostrar uma origem na mais pura especulação idealista platônica, revela detalhes e pormenores mais típicos de alguém muito afeito ao método experimental. Antes de tudo, a suposição levantada torna-se merecedora de aceitação sempre que se removam os obstáculos, sejam lisos, sem asperezas e sólidos os planos e o móvel de prova seja perfeitamente esférico. Mesmo assim, a verdade de tal hipótese é difícil de ser estabelecida fazendo uso de planos inclinados. Como via alternativa, para tanto, Galileu utiliza-se do pêndulo simples. Este, construído com o fio muito fino fixo em *A* e uma bola de chumbo de uma ou duas onças, é deslocado de sua posição mais baixa, *B*, a uma altura *C*, como indica a figura acima.

5 A leitura e os sentidos da Filosofia da ciência de Duhem aqui adotada é em tudo devedora a (CHIAPPIN 1990). Para o objetivo particular deste trabalho são de grande interesse os capítulos 2 e 5.

Quando abandonado, ele desce e depois sobe até (quase) alcançar a linha paralela à horizontal CD , descrevendo o arco CBD . “Disto podemos perfeitamente concluir que o ímpeto adquirido pela bola no ponto B , ao transpor o arco CB , foi suficiente para elevá-la segundo um arco similar BD à mesma altura” (*Idem*, p. 134). É sugerido, para se visualizar melhor o que acabou de ser dito, fixar uns pregos, por exemplo, nos pontos E e F , não ao mesmo tempo. Quando E estiver fixado, ver-se-á que a linha do pêndulo descreve o mesmo arco anterior até alcançar o prego fixo. Então a bola passa a descrever o arco BG . Quando fixado F , o arco será BI . Em ambos casos, porém, o ímpeto adquirido pela bola é suficiente para fazê-la chegar até à linha horizontal CD . “Esta experiência não deixa lugar para duvidar da verdade da suposição ... Assim, de modo geral, todo momento adquirido durante a descida por um arco é igual àquele que pode fazer subir o mesmo móvel pelo mesmo arco. Ora, todos os momentos que provocam uma subida através dos arcos BD , BG , BI são iguais, visto que são produzidos pelo mesmo momento adquirido durante a descida CB , como mostra a experiência; logo, todos os momentos que são adquiridos durante as descidas pelos arcos DB , GB , IB são iguais” (*Idem*, p. 134).

Partindo da hipótese a respeito da velocidade final de móveis que descem por plano inclinados, verificada somente através do recurso ao movimento pendular, como foi apenas visto, é possível chegar a uma espécie de princípio de inércia. De fato, se um móvel que desce por um plano inclinado, nas condições já assinaladas, alcança a mesma altura horizontal da qual partiu em outro plano inclinado posto justamente à frente desde, independentemente de sua inclinação, então a inclinação do segundo plano inclinado pode ser tão pequena quanto se queira, e, no limite, coincidir com a horizontal, caso em que o móvel continuará indefinidamente em linha reta com velocidade constante. Galileu, porém, jamais enunciou tal princípio formalmente. Foi Huygens e Descartes quem o fizeram (cf. GIRVIN 1948, p. 88), como se vê, por exemplo, no contexto do teorema que será apresentado a seguir, onde a direção horizontal é considerada como indiferente tanto ao movimento como ao repouso, ou, o que é o mesmo, na horizontal, a resistência ao movimento é nula, “visto que com tal movimento não existe nem perda, nem ganho no referente à própria distância do centro comum dos graves, que no plano horizontal se mantém sempre a mesma” (*Idem*, p. 143)⁶.

6 No contexto do movimento dos projéteis, na quarta jornada, após a apresentação do movimento sobre um plano horizontal como sendo constante e perpétuo, o representante da tradição aristotélica, Simplicio, sugere o argumento de que uma linha horizontal, do ponto de vista cosmológico, é uma reta que se afasta continuamente do centro da Terra. Assim, à medida que um móvel percorre um plano horizontal a partir da posição mais próxima da superfície terrestre, na verdade ele se afasta do centro dos graves, devendo por isso ser freado pela gravidade. A resposta a este questionamento é simples. Basta propor uma mudança de escala: da escala cosmológica para uma escala local onde o comprimento do plano horizontal é desprezível comparado com o raio terrestre. No *Diálogo*,

O teorema II é extremamente elucidativo das características geométricas do método de Galileu: “se um móvel, partindo do repouso, cai com um movimento uniformemente acelerado, os espaços por ele percorridos em qualquer tempo estão entre si na razão dupla dos tempos, a saber, como os quadrados desses mesmos tempos” (GALILEI 1988, p. 136). Indo direto à demonstração, é proposta a figura ao lado, onde o segmento AB representa o tempo decorrido, sendo dividido em intervalos iguais, AD , DE , EF , etc, e, ao lado, os espaços percorridos

correspondentes ao tempos: HL é o espaço percorrido no intervalo de tempo AD , HM é o espaço percorrido no intervalo AE , etc. Conexo a AB , os segmentos DO , EP , etc representam as velocidades máximas obtidas nos intervalos AD , AE , etc, respectivamente, nos instantes D , E , etc. Nesse ponto, deve-se recorrer ao teorema precedente que estabelece a igualdade entre os tempos nos quais um determinado espaço é percorrido por um móvel em movimento uniformemente acelerado, nas mesmas condições do atual problema, e em um movimento uniforme cujo grau de velocidade seja a metade do maior e último grau de velocidade alcançado no movimento uniformemente acelerado. A demonstração do teorema I é igualmente interessante do ponto de vista do método geométrico, além de ser muito simples, mas será deixada de lado, para não alongar demasiadamente a presente discussão. Retornando ao problema, segue-se que as distâncias HL e HM são idêntidas às que seriam percorridas nos intervalos de tempos AD e AE por movimentos uniformes com velocidades iguais à metade daquelas representadas por DO e EP . Essa relação entre os dois tipos de movimento analisados é fundamental, pois permite apelar ao teorema IV, referente ao movimento uniforme, visto

porém, Galileu apresenta um argumento semelhante de origem cosmológico, mas desta vez para concluir que o movimento retilíneo não deve ser considerado um movimento natural. A conclusão é outra: o plano real é uma superfície esférica (KOYRÉ 1986, p. 259-260). A opinião de Koyré sobre este tema é: “em princípio, o privilégio do movimento circular é atacado: é o movimento enquanto tal que se conserva, e não o movimento circular. Em princípio. Mas, de fato, o *Diálogo* não vai mais longe. E, ainda que isso tenha sido dito, nunca deslizamos, nem deslizaremos para o princípio de inércia. Nunca, não mais nos *Discursos* do que no *Diálogo*, Galileu afirmará a conservação eterna do movimento retilíneo. Isto pela simples razão de que um tal movimento retilíneo dos graves é uma coisa impossível, e que – para Galileu – os corpos não graves deixariam de ser corpos e não poderiam mover-se de maneira alguma” (KOYRÉ 1986, p. 296). Na verdade, porém, há sim momentos em que Galileu aplica simultaneamente ao movimento retilíneo os qualificativos de uniforme e perpétuo. No próximo parágrafo nos depararemos com uma. Portanto, a anterior tese de Koyré deve ser, pelo menos, revista. Não é este o nosso objetivo. Foram os trabalhos de Gassendi, Torricelli e Cavalieri que começaram da lei da inércia uma verdade universalmente aceita. No entanto, apesar de não constar como lei fundamental do movimento, a física de Galileu é profundamente impregnada por esta ideia (KOYRÉ 1986, p. 199).

antes, onde os espaços percorridos por movimentos constantes com velocidades distintas estão entre si na proporção composta entre as velocidades e os tempos. Como, pela definição de movimento uniformemente acelerado, a proporção das velocidades é a mesma que a proporção dos tempos, a proporção das distâncias percorridas pelo móvel vem a ser a mesma que a proporção dos tempos, que é o que se queria demonstrar. Segue como corolário, que os espaços percorridos estão entre si como os números ímpares a partir da unidade, 1, 3, 5, 7, ...

Resta ainda, para encerrar este tópico, expor a teoria de Galileu sobre o movimento dos projéteis, que se encontra no início da quarta jornada. No que concerne a geração desse tipo de movimento, diz Galileu: “imagino que um móvel foi projetado sobre um plano horizontal livre de qualquer obstáculo; já é evidente que dito móvel se movimentará sobre esse mesmo plano com um movimento uniforme e perpétuo, supondo que esse plano seja prolongado ao infinito. Se, ao contrário, supomos um plano limitado e situado a uma certa altura, um móvel que supomos dotado de gravidade, uma vez chegado à extremidade do plano e continuando seu curso, acrescentará ao anterior movimento uniforme e indestrutível, a tendência de ir para baixo, devido a sua própria gravidade; origina-se, assim, um movimento composto de um movimento horizontal uniforme e de um movimento descendente naturalmente acelerado” (*Idem*, p. 197). A concepção do movimento dos projéteis é a de um movimento composto. Em seguida, o que constitui o teorema I da quarta jornada, afirma-se que tal composição resulta em um deslocamento segundo uma linha semiparabólica. A demonstração desse teorema é feita tendo em conta apenas algumas poucas propriedades essenciais das parábolas, conforme a figura ao lado, sendo que a principal delas afirma que o quadrado de bd está para o quadrado de fe , na mesma proporção em que o eixo ad está para a parte ae . O movimento dos projéteis compõe-se de um movimento uniforme horizontal e um movimento naturalmente acelerado vertical, composição que, como tal, preserva as propriedades de cada movimento, não os misturando, mas compondo-os. Como bd e ef são proporcionais aos tempos, visto corresponderem aos deslocamentos do movimento uniforme, e ad e ae são proporcionais aos quadrados dos tempos, visto corresponderem aos deslocamentos do movimento uniformemente acelerado, então segue

que os deslocamentos das componentes horizontal e vertical se relacionam conforme a propriedade essencial das cônicas parabólicas enunciada acima. Há ainda, após a caracterização matemática do movimento dos projéteis, um debate muito interessante sobre questões cosmológicas e empíricas concernente à concepção de movimento composto de Galileu⁷.

Como se observa da análise acima, a habilidade matemática adquirida por Galileu no comércio com os geômetras antigos, possibilitou-lhe transformar o espaço em um vazio imenso, que contém em si o próprio universo, em um espaço euclidiano. Isso foi o que lhe permite fundar a nova ciência, tarefa que Giordano Bruno foi incapaz de realizar. A geometrização do espaço acarretou a geometrização do movimento, conseguida através do estratagema de flexibilização da própria matemática euclidiana. De certo modo, a geometrização do espaço decorreu do desaparecimento do cosmos medieval no imenso universo de Copérnico e Bruno. O argumento que permitiu tal transformação é de natureza filosófico (metafísico) e cosmológico. A geometrização do movimento se dá por vias mais técnicas: pela flexibilização da teoria das proporções. Ocorre, aqui, uma flexibilização que visa adaptar melhor a ferramenta matemática à natureza (mecânica) do problema afrontado. Podemos falar de uma aproximação da matemática em relação ao movimento, à natureza. Essa aproximação produz uma maior assemelhação entre ambos: a matemática adquire propriedades e passa a ser expressa com categorias do movimento, e viceversa. Isso, digamos, direciona a flexibilização da matemática, a qual, portanto, não é arbitrária, mas atende a um propósito bem explícito, ou seja, a ferramenta que deriva daí possui umas propriedades específicas, ideal para trabalhos de um tipo determinado; mas nada impede, porém, que ela seja utilizada para tarefas afins. Ainda que se efetive por vias técnicas, a geometrização do movimento pressupõe uma harmonia entre matemática e natureza, expressa na célebre frase que reconhece na matemática o ‘idioma’ da natureza, que, como cosmologia, não é nem aristotélica nem platônica, mas própria de Galileu, e porque não dizer, própria da ciência moderna.

7 A resistência de se aceitar a ideia de composição dos movimentos extrapola, enquanto problema, o campo da Mecânica. Falando aristotelicamente, o movimento não se compõe, mas se divide em uma etapa violenta e outra natural, no caso dos projéteis. Mais tarde, no Renascimento, Tartaglia e Benedetti introduzem uma etapa intermediária na qual os dois tipos de movimento se misturam, produzindo uma trajetória que equivale a um arco de circunferência, antes e depois da qual o movimento se dá em linha reta, violento e ascendente na primeira, natural e descendente na segunda. O princípio da composição dos movimentos é devedor, epistemologicamente, de um princípio de Relatividade, o qual recebe uma primeira formulação, insatisfatória, com Copérnico. Trata-se da relatividade óptica, que, como tal, é epistemológica não mecânica, entre outros motivos, porque falta-lhe isolar a noção de sistema físico, falta-lhe conceber o movimento como um estado-relação, indiferente não só ao móvel, mas também a todos os outros movimentos: dois movimentos nunca se molestam, o que não ocorre na física aristotélica, onde dois movimentos constroem-se sempre (KOYRÉ 1986, pp. 202, 211).

Este esboço da ciência do movimento de Galileu serve também para avaliar a dimensão do rompimento em relação à tradição peripatética. Para começar, a mecânica de Galileu não rompe com a tradição medieval como um *ex novo*, mas como uma inversão valorativa em relação a algumas categorias epistemológicas. Sua mecânica é geométrica o que quer dizer quantitativa e não qualitativa ou finalista, como a que era feita então e que encontrou em Tartaglia seu ápice e seu limite. A inversão se dá mantendo o arcaboço metodológico: o modo de indagar a natureza é experimental. A mudança, aqui, é no foco. Explicitamente, o empirismo de Galileu é ativo, não ingênuo. Ele desconfia dos sentidos: nem sempre o que se vê, é. Dai a busca por instrumentos que aprimorem os sentidos: o relógio – ele utilizou-se do próprio pulso para tal fim –, o telescópio, etc.

Mas deixemos temporariamente o período de Galileu e voltemos ao relato da história da mecânica, concretamente ao período de Newton, desde o qual teremos mais e melhor perspectiva sobre o período anterior.

1.2 A geometrização do tempo

De modo geral, o método de Newton é semelhante ao de Galileu: racionalização da natureza através da geometria. O ganho advém da geometrização do tempo, além daquela do espaço, a qual exige a aplicação de uma técnica de operação matemática que ele chama de método da primeira e última razões de quantidades, que não é mais que a operação de limite. Passemos imediatamente à grande obra de Newton. No livro I do *Principia*, mais do que a enunciação clara e definitiva das leis do movimento, chama mais a atenção, por seu uso exaustivo e fecundo, a aplicação de tal método e a geometrização do movimento que ele permite⁸.

Indo à proposição I da seção II, deparemos-nos com a segunda lei de Kepler, enunciada da seguinte forma: “as áreas que os corpos que giram descrevem por meio de raios traçados até um centro de força imóvel situam-se nos mesmos planos, e são proporcionais aos tempos nos quais elas são descritas” (NEWTON 2002, p. 83). A demonstração da mesma e os corolários que seguem dela, exemplificam magistralmente o que foi dito no anterior parágrafo. De fato, na figura abaixo, o corpo em questão descreve, pela sua força inata, isto é, por inércia, a linha reta *AB*. Em *B* atua imediatamente sobre o corpo uma força de atração com centro em *S*, que o

⁸ Não é preciso, na verdade, mais do que as primeiras três seções do livro I para perceber isso, que, por sorte, coincide com o que o próprio Newton aconselhava ler mesmo a leitores não muito habituados às matemáticas (BRACKENRIDGE 1995, p. 3-4).

desvia de sua linha reta Bc para a linha reta BC . Por suposição, o tempo para percorrer Bc seria o mesmo empregado para percorrer AB . O termo força inata é bem apropriado pois permite recorrer ao corolário I de ‘Axiomas ou Leis do Movimento’: “um corpo, submetido a duas forças simultaneamente, descreverá a diagonal de um paralelogramo no mesmo tempo em que ele descreveria os lados pela ação daquelas forças separadamente” (*Idem*, p. 55). Ao movimento por inércia corresponde uma força, uma força inata, que, diferentemente da tradição aristotélica, não se consome com o movimento, mas apenas com outra força, uma força motora imprimida e contrária à inata. Isso é uma consequência da segunda lei – “a mudança de movimento é proporcional à força motora imprimida, e é produzida na direção da linha reta na qual aquela força é imprimida” (*Idem*, p. 54), – que é inseparável da primeira lei ou lei da inércia.

Dessa forma, o corpo desviado em B chega a C depois do mesmo tempo que empregaria para alcançar o ponto c . Agora se trata de comparar as áreas dos triângulos SAB e SBC . Claramente, os triângulos SAB e SBc possuem áreas iguais visto que as bases, AB e Bc , e as alturas, SA para ambos, são iguais. O mesmo raciocínio vale para os triângulos SBc e SBD : ambos possuem a mesma base SB e a mesma altura BC , dado que Cc e BV , segmento de SB , são paralelos. Portanto, os triângulos SAB e SBC são iguais. O mesmo pode ser dito em relação aos triângulos SCD , SDE e SEF . A demonstração, no entanto, não termina aqui. Agora, na verdade, começa a contribuição propriamente newtoniana ao problema: “faça o número daqueles triângulos aumentar, e suas larguras diminuir *in infinitum*, e seu perímetro final ADF será uma linha curva. Portanto, a força centrípeta, pela qual o corpo é continuamente retirado da tangente dessa

curva, atuará continuamente; e quaisquer áreas descritas *SADS*, *SAFS*, que são sempre proporcionais aos tempos em que são descritas, serão, também neste caso, proporcionais àqueles tempos” (*Idem*, p. 84). Fica assim demonstrada a lei de Kepler⁹.

Como se viu, para esta demonstração é imprescindível uma clareza conceitual no que se refere ao movimento. Suas leis, principalmente as duas primeiras leis de Newton, caracterizam-no de um modo bem preciso, ou seja, segundo categorias quantitativas e não qualitativas como vigente em tempos passados. Em concreto, na demonstração acima oferecida, o corpo continua em movimento retilíneo e uniforme – por inércia – no trecho *AB* e seguiria com o mesmo se uma força não o desviasse. A clareza conceitual manifesta-se também na relação quantitativa entre movimento e força: a segunda lei de Newton estabelece a proporcionalidade entre força motora imprimida e a variação do movimento, o que se faz observar na composição *Bc* e *Cc* que equivale a *BC* e na identificação de *Cc* ou *BV* com a força motora, que, como força central, dirige-se para *S*. Dessa forma, o conceito de força deixa de ser um instrumento útil somente à Estática, conquistando agora um lugar também na Dinâmica, e não um lugar qualquer, mas um de grandeza primeira. A Mecânica, como ciência que tem em conta a origem do movimento, conhece então sua primeira formulação dinâmica. Os problemas podem agora ser encarados a partir de uma matriz conceitual completa e coerente. Os avanços são nítidos, os quais, em boa parte, decorrem da quantificação do ímpeto que antes pertencia, na opinião de Galileu, ao reino das fantasias relativas às causas da aceleração natural. A coesão lógica conseguida com a introdução do conceito quantizável de força na teoria de Newton é que faz com que sua teoria seja uma teoria, e não um apanhado de raciocínios, argumentos, dados, estratégias e resultados para justificar, fundamentar, mostrar, comprovar e explicar leis empíricas, método utilizado praticamente pela totalidade dos autores das obras sobre mecânica, incluindo Galileu e Kepler. A fantasia vem em parte dissolvida na mensurabilidade do novo conceito. Mas somente em parte visto que, conceitualmente, a força, como interação à distância, será rejeitada pelos mecanicistas cartesianos, contemporâneos de Newton. Dois séculos depois, outro aspecto fantasioso associado ao conceito de força será explorado e criticado na mecânica newtoniana: a existência de um referencial privilegiado de acordo com o qual o espaço e o tempo são assumidos como absolutos. Por isso é que a mensurabilidade dissolve somente parte dos aspectos fantasiosos associados às causas do movimento acelerado.

9 As leis de Kepler possuem um alcance restrito, isto é, são referidas somente aos planetas – seis eram os conhecidos na época – do sistema solar que descrevem uma trajetória elíptica em torno do Sol. A generalização das mesmas a qualquer movimento sob ação de uma força dirigida a um centro fixo, em concreto da segunda, é feita por Newton em 1679.

A mecânica newtoniana é metodologicamente comprometida com uma metafísica das causas do movimento, o qual não pode ser descrito se a força resultante atuante não é conhecida¹⁰; ou viceversa, fato que se revela como uma petição de causa: dado um movimento, qual a força que faz com que o objeto realize este preciso movimento? A força torna-se, epistemologicamente, a explicação, nos moldes da *causa sive ratio* de Descartes (a discordância entre newtonianos e cartesianos não se dá no nível epistemológico, mas metafísico). Para ambos, Descartes e Newton, as teorias físicas devem explicar e não apenas descrever. Teorias explicativas precisam arrastar consigo um peso (metafísico), que não consiste necessariamente em uma teoria da matéria ou na entização das forças da natureza, mas em atribuir ao efeito (movimento) uma causa eficiente (força). Este peso não é uma espécie de apêndice, o qual poderia ser extirpado. Não se trata de algo agregado, ou uma parte de um todo. É a própria alma da teoria: explicar é dar a razão, é dizer a causa, tenha esta entidade metafísica ou apenas epistemológica. Para eles, não é aceitável menos das ciências naturais. Tal concepção do trabalho científico influenciaria pesadamente os séculos seguintes. Não sem razão, pois tal concepção é que havia possibilitado construir um sistema teórico mais coerente e lógico, que, entre outras coisas, incorporava muitas das realizações de Galileu e Kepler, como leis empíricas deduzíveis dos axiomas da mecânica sob condições concretas e, portanto, precisáveis e corrigíveis pelo sistema teórico fundado por Newton. Nesta linha, o que é proposto e feito por Newton não contradiz, em seu aspecto nuclear, a cinemática de Galileu e o movimento planetário de Kepler. Pelo contrário, os abarca como casos particulares, apresentando-se assim como uma síntese superadora, não redutível a um conjunto de leis empíricas¹¹. É por motivos como esse que Duhem lia a história da Mecânica como uma evolução e esforçou-se por identificar os elementos associados ao trabalho científico que impediram e/ou impediriam rupturas na história desta atividade. A crítica que este último autor dirige a Newton não é de haver promovido uma ruptura na mecânica, e sim de haver se equivocado ao focar não tanto o que é objeto da física, os fenômenos e sua descrição, mas o que é objeto da metafísica, a causa daqueles. Porém, tanto a concepção explicativista quanto a descritivista da ciência defendem suas posições por meio de argumentos que são metateóricos, que não se fundamentam na própria teoria desenvolvida, mas em percepções e valores de diversas naturezas como a teologia, a metafísica, a história, etc. A necessidade das causas tanto para

10 A ideia de causa que subjaz ao texto é aquela clássica, entendendo causalidade como regularidade (cf. PESSOA 2004, p. 7).

11 A teoria de Newton constitui o clássico exemplo de que uma teoria não é apenas uma enumeração de leis empíricas, como defendia Mach e os empiristas (operacionalistas).

cartesianos quanto para newtonianos é uma prova a mais do influxo da filosofia aristotélica e da *forma mentis* clássica sobre a jovem ciência moderna.

A próxima proposição a analisar é a VI, da mesma seção II: “em um espaço livre de resistência, se um corpo girar em qualquer órbita em torno de um centro imóvel, e em um tempo mínimo descreve qualquer arco então nascente; e supondo que o seno verso daquele arco é traçado bisseccionando a corda, e estendido de forma a passar pelo centro de força: a força centrípeta no meio do arco será diretamente como o seno verso e inversamente como o quadrado do tempo” (*Idem*, p. 91). À primeira vista, esta proposição parece incompreensível. A dificuldade, porém, encontra-se mais na linguagem geométrica utilizada e não na complexidade de conceitos e raciocínios requeridos. Esse é, em geral, o grande obstáculo à leitura desse clássico das artes humanas – que, por sinal, foi e é muito mais celebrado do que lido. Retornando, como foi dito durante a análise da proposição I, as forças centrípetas são representadas pelas diagonais menores dos paralelogramos *ABCV* e *DEFZ* (Corolário III da Proposição I). Estas diagonais menores são o dobro dos senos versos dos arcos duplos descritos em tempos iguais quando as larguras dos triângulos diminuem *in infinitum*, ou seja, quando o perímetro *ADF* aproxima-se de uma linha curva (cf. CHANDRASEKHAR 1995, p. 77). Daí que a força centrípeta seja proporcional ao seno verso. Para mostrar que esta mesma força é inversamente como o quadrado do tempo, é preciso fazer uma digressão. O lema V da seção I recorda que as áreas de figuras semelhantes com um lado em comum, homólogos, são proporcionais aos quadrados desses lados. Em um triângulo retângulo maior *ACE*, por exemplo, que contém em si um triângulo retângulo menor *ABD*, conforme a figura abaixo, a razão entre as áreas dos triângulos

ABD e *ACE* é dada por $AD \cdot BD : AE \cdot CE$. Como os triângulos são semelhantes, então $AD : BD = AE : CE$, o que pode ser escrito como $AD : AE = BD : CE$. De onde se conclui que as áreas dos triângulos estão como $AD^2 : AE^2$ ou $BD^2 : CE^2$. Este exemplo vem adaptado a trajetórias curvas através do método da primeira e última razões, no lema IX: “se uma linha reta *AE* e uma linha curva *ABC*, ambas dadas em posição, cortarem-se uma à outra em um ângulo dado, *A*; e com relação a essa linha reta, em outro ângulo, *BD*, *CE* forem traçadas de modo a encontrar a curva em *B*, *C*; e só pontos *B* e *C* juntos se aproximam e se encontram no ponto *A*. Posso confirmar que as áreas dos triângulos

ABD , ACE , estarão finalmente uma para a outra como os quadrados de lados homólogos” (*Idem*, p. 76).

O lema anterior, VIII, referente à figura ao lado, afirma, de modo bem intuitivo, que os triângulos ACE , $ABCE$ e AGE , quando o ponto C aproxima-se de A , tornam-se semelhantes e iguais entre si, sendo o lado ABC o arco de uma curva qualquer, AC a corda deste arco e AG a reta tangente à curva. O passo essencial da demonstração consiste na linearização local: uma curva, nas proximidades de um ponto, pode ser identificada com a tangente à curva no mesmo ponto. Se os triângulos ABD e ACE tornam-se

semelhante à medida que B e C aproximam-se de A , a situação do exemplo da área dos triângulos semelhantes com lados homólogos, acima apresentado, reproduz-se na íntegra: as áreas dos triângulos ABD e ACE estão uma para a outra como os quadrados dos lados AD e AE . O lema seguinte, X, propõe uma leitura do lema IX na qual as grandezas geométricas são substituídas por suas correspondentes grandezas cinemáticas, no caso, a distância toma o lugar da área dos triângulos e o tempo o lugar dos lados homólogos. Explicitamente: “as distâncias que um corpo descreve impelido por qualquer força finita, seja essa força determinada e imutável, ou continuamente aumentada ou diminuída, estão, exatamente no início do movimento, uma para a outra, como os quadrados dos tempos” (NEWTON 2002, p. 77). A demonstração desse lema, depois do que já visto, não envolve maiores dificuldades. Convém, no entanto, fazer um pequeno esclarecimento. Newton conhecia bem a física do movimento de Galileu e sabia igualmente qual havia sido o segredo do seu sucesso: conceber a velocidade, em um movimento uniformemente acelerado, como proporcional ao tempo e não à distância percorrida como havia conjecturado muitos de seus predecessores. Se é assim, em triângulos semelhantes, às bases podem ser atribuídos os tempos e, às alturas, as velocidades. Usando esse modo de proceder, não apenas se expressa a proporcionalidade entre tempo e velocidade, mas também as distâncias percorridas – dadas pelas áreas dos triângulos – são interpretadas imediatamente como proporcionais aos quadrados dos tempos.

Este fato, que em Galileu é restrito a movimentos sob ação de uma força determinada e

imutável, é aplicado também a forças variáveis desde que o movimento seja considerado exatamente no início do desvio de um movimento inercial. Agora Newton pode fornecer uma representação geométrica para uma força variável qualquer: o deslocamento a partir de um movimento inercial é proporcional à força vezes o quadrado do tempo (cf. GUICCIARDINI 1999, p. 47). É importante reparar que o deslocamento a partir de um movimento inercial não é a distância total percorrida pelo corpo em um intervalo de tempo. Por causa da analogia com o deslocamento no início do movimento, a distância considerada proporcional ao produto da força pelo quadrado do tempo é a componente do deslocamento na direção da força motora.

Retomando a proposição VI, a linearização local operada pelo método de Newton permite estabelecer a proporção entre o deslocamento e o produto da força pelo quadrado do tempo, que, invertida, resulta em que a força é diretamente como o deslocamento (ou seno verso) e inversamente como o quadrado do tempo. Como o tempo havia sido geometrizado na versão newtoniana da segunda lei de Kepler, pela proposição I, a força, pela proposição VI, segue o mesmo destino. Isso se dá da seguinte forma. Na figura abaixo, S é o centro de forças, a reta ZY é tangente à curva no ponto P , QR é o deslocamento ou seno verso paralelo a SP , a distância do corpo ao centro S . A força centrípeta responsável pelo desvio do corpo em relação ao que seria seu movimento inercial, a reta ZY , é diretamente como QR e inversamente como o tempo ou área da figura $SPQS$. Quando Q aproxima-se de P , a figura $SPQs$ aproxima-se de um triângulo cuja área é $\frac{1}{2}SP \cdot QT$. Assim “a força centrípeta será inversamente como o sólido $SP^2 \cdot QT^2 / QR$ ”.

Este resultado é geral. De fato, ele vale para um corpo que realiza, em um trecho de sua trajetória, um arco curvilíneo qualquer. Quando as trajetórias são determinadas em seções cônicas excêntricas – circunferências, elipses, parábolas e hipérboles – a razão QR/QT^2 , no limite de P aproximando-se de Q , pode ser expressa em termos de constantes e da distância SP . Essa é a parte mais difícil e constitui o tema das proposições VII a X da seção II e toda a seção III do *Principia*. A título de ilustração, QR/QT^2 , quando a trajetória é circular e o centro de força encontra-se sobre um ponto da órbita (corolário I da proposição VII), tende a $1/SP^3$; a força centrípeta será então inversamente proporcional à quinta potência da distância ao centro. Já quando a trajetória é uma elipse e o centro de forças encontra-se no centro da mesma, QR/QT^2 tende a SP^3 , o que resulta em uma força de atração proporcional a SP elevado a quinta potência (cf. CHANDRASEKHAR 1995, pp. 79-88).

Na proposição XI – primeira proposição da seção III –, Newton propõe-se encontrar a lei da força centrípeta que tende para o foco da elipse e que mantém um corpo girando conforme esta cônica. Apesar da relevância, esta questão não recebe nenhum tratamento especial, seja matemático, seja retórico, no *Principia*. Mesmo quando ele enuncia a lei da gravitação

30

e os triângulos Pxv e PEC são semelhantes, então $QR/Pv = Px/Pv = PE/PC$, o que pode ser reescrito ainda como $QR/Pv = AC/PC$ com o auxílio do teorema de Newton.

Multiplicando a propriedade geral das elipses $Pv \cdot vG/Qv^2 = CP^2/CD^2$ com $QR/Pv = AC/PC$, encontra-se $QR/Qv^2 = AC \cdot PC/vG \cdot CD^2$. Mas como Qv tende a ser igual a Qx à medida que Q aproxima-se de P , então $Qv^2/QT^2 \approx Qx^2/QT^2$, a qual pode ser acrescentada, pela semelhança dos triângulo QxT e PEF , $Qv^2/QT^2 = Qx^2/QT^2 = PE^2/PF^2$; e, pelo teorema de Newton, $Qv^2/QT^2 \approx AC^2/PF^2$. Além disso, da última propriedade geral das elipses apresentada dois parágrafos acima, $Qv^2/QT^2 \approx CD^2/CB^2$. Agora, multiplicando $QR/Qv^2 = AC \cdot PC/vG \cdot CD^2$ e $Qv^2/QT^2 \approx CD^2/CB^2$, encontra-se $QR/QT^2 \approx AC \cdot PC/vG \cdot CB^2$. Reorganizando esta identidade de modo a introduzir nela o *latus rectum*, $L \cdot QR/QT^2 \approx 2 \cdot PC/vG$. Como, vG tende a PG à medida que Q aproxima-se de P e $PG = 2 \cdot PC$, então $L \cdot QR/QT^2 \approx 1$. Portanto, a força centrípeta, proporcional ao inverso de $SP^2 \cdot QT^2/QR$, será proporcional ao inverso de $L \cdot SP^2$, que não é mais que a famosa lei da gravitação de Newton no referente à distância.

São unidas, assim, mecânica e astronomia sob a geometria (cf. KOYRÉ 1968, p.30). Universalizar a segunda lei de Kepler para qualquer corpo em órbita elíptica ou para cometas errantes com trajetórias parabólicas ou hiperbólicas requer, segundo o método de Newton, a dinamização, ou seja, explicar a origem ou desvio dos movimentos em termos de forças geometricamente representadas. Como foi dito, esse processo só se torna possível através da geometrização do espaço e do tempo. Ambos tornam-se homogêneos e abstratos universalmente¹². A antiga astronomia que separava o mundo terrestre, onde o movimento se dá de modo caótico, do mundo celestial, onde o movimento é circular, uniforme e eterno – portanto, matematizável –, vem definitivamente superada.

Ao mundo supra-lunar grego, eterno, acessível à razão humana através da matemática, opunha-se o mundo terrestre caótico, fugaz, apenas qualitativamente categorizável. As estrelas, nesse modelo – aperfeiçoado por Ptolomeu –, descrevem uma combinação de dois movimentos circulares em torno da Terra: um diário e outro anual. O Sol, os planetas e a Lua movem-se no céu de um modo ainda mais complicado: em uma combinação de movimentos circulares que os astrônomos chamavam de epiciclos. O modelo de Copérnico, substituindo a Terra pelo Sol como centro do universo, mantém o privilégio do movimento circular e a separação entre o

12 Para ser mais preciso, espaço e tempo são, cada um, separadamente, homogêneos. A homogeneização do espaço e do tempo, simultaneamente, resulta no espaço-tempo da teoria da Relatividade de Einstein, que inspira-se no Relacionalismo de Mach cuja proposta foi elaborada justamente como alternativa e crítica à física newtoniana e aos conceitos de espaço e tempo empregados por esta.

supra e o sub-lunar. Também Kepler, em seu *Nova Astronomia* de 1609, encaixa-se nessa tradição. A mudança está na forma das trajetórias seguidas pelos planetas em torno do Sol: passam a ser consideradas elípticas. Entretanto, a geometrização do movimento natural de queda livre e do lançamento de projéteis, levada a cabo por Galileu, instaura uma tensão na mecânica a favor da superação da separação entre céu e terra. A matematização do movimento sub-lunar, feita possível graças à abstração de que um corpo – na ausência de forças externas – pode seguir em movimento uniforme, abre, por si mesma, uma perspectiva de união com o mundo supra-lunar. É a tal tarefa que Descartes se lança, tendo em mãos um princípio de inércia explícito e um conceito de força como causa mecânica através da variação da quantidade de movimento nos choques, em seu *Princípios Filosóficos* de 1651. O tratamento que ele fornece, porém, é qualitativo – os vórtices de uma matéria de segundo tipo mantêm os planetas em suas órbitas – e infrutífero de um ponto de vista quantitativo (cf. BRACKENRIDGE 1995, pp. 12-16).

Esta breve narração histórica é de alguma ajuda para se entender a transcendência do trabalho de Newton. O mérito dele não está somente na formulação da lei da gravidade e na inauguração da astronomia moderna; está em que, com isso, ele liberta de uma vez por todas a ciência mecânica dos modernos da tradição medieval, destrói o cosmos hierarquicamente ordenado e fechado; concebe, une e abre o Universo (cf. KOYRÉ 1968, p. 35). Além disso, esta história serve também para mostrar o patrimônio herdado por Newton. De Kepler, ele herdou o movimento planetário elíptico; de Galileu, a formalização do movimento naturalmente variado e a geometrização do mesmo na forma da proporcionalidade entre o espaços e os quadrados dos tempos; de Descartes, por fim, o princípio de inércia e a força como causa mecânica dos movimentos. Entretanto, no que diz respeito à natureza das forças envolvidas no movimento celestial, Newton rompe com a tradição cartesiana mecanicista, preferindo uma via dinâmica para descrever geometricamente forças que dessem conta das elipses planetárias de Kepler. Nesse contexto, na opinião de Alexandre Koyré, Newton não faz metafísica, isto é, a força de atração gravitacional, para ele, é apenas um instrumento matemático. Este é o sentido de sua célebre frase *hypotheses non fingo*, “não faço hipóteses”. Foram seus seguidores, ainda segundo Koyré, que a aceitaram como uma propriedade real, física e essencial da matéria, o que significa um retrocesso à física das qualidades e a garantia do odio dos mecanicistas da época (cf. KOYRÉ 1968, p. 36)¹³.

13 Em uma carta a Bentley, recolhida no prefácio da edição de 1717 de *Optics*, Newton esclarece sua postura diante da discussão sobre a realidade das forças a distância: “É inconcebível que a matéria bruta inanimada

questão é delicada. Alguns adversários contemporâneos de Newton aceitavam a correção matemática da derivação de uma força inversa ao quadrado da distância, sem compartilhar, no entanto, com sua teoria da atração a distância. Este foi o caso, entre outros, de Huygens, que, na época da publicação dos *Principia*, era universalmente reconhecido como a maior autoridade em filosofia natural e uma das maiores no campo da geometria. Porém, como havia aderido à filosofia e à astronomia mecanicistas, apesar de introduzir alterações nesta última, ele não conseguiu não ler na construção geométrica de Newton o equivalente a uma afirmação metafísica: os planetas mantêm-se em órbitas elípticas pela ação de uma força a distância (cf. GUICCIARDINI 1999, pp. 118-122; KOYRÉ 1968, pp. 160-164). Caso semelhante foi o de Leibniz, que, como brilhante matemático, formulou uma sua versão dos vórtices celestiais como uma circulação harmônica do éter espacial, a qual, com a ajuda do cálculo infinitesimal, reproduzia alguns resultados de Kepler (cf. KOYRÉ 1968, pp. 172-173). Estes dois exemplos ilustram muito bem como a proposta de Descartes do movimento planetário, fundamentado no princípio de que forças podem ser transferidas somente por contato, chegou a constituir a opinião predominante no campo da astronomia da época. Por outro lado, Newton, ao romper com esta tradição, pôe-se em ocasião de ser enumerado entre os adversários da teoria dos vórtices de éter denso celestial e, portanto, de ter sua obra e propostas lidas de modo semelhante, isto é, metafisicamente.

À primeira vista, parece difícil ver neste episódio da história da mecânica uma evolução, como preferiria Duhem, e não uma ruptura ou revolução. No entanto, um olhar mais panorâmico, sugere não exagerar muito. Como exposta, esta questão é kuhniiana e deve ser respondida como tal. Em primeiro lugar, há uma certa precariedade, insuficiência, enquanto aos resultados obtidos na época, pelo mecanicismo cartesiano para que o mesmo seja aceito com

possa, sem a mediação de alguma coisa, que não é material, atuar sobre, e afetar outra matéria sem contato mútuo, como deve ser, se a gravitação no sentido de Epicuro for essencial e inerente a ela. E esta é uma razão pela qual desejo que não me seja atribuída a gravitação inata. Que a gravitação seja inata, inerente e essencial à matéria, de modo que um corpo possa atuar sobre outro à distância, através do vácuo, sem a mediação de mais nenhuma outra coisa, pela qual e através da qual sua ação e sua força fosse transportada de um até outro, é para mim absurdo tão grande, que acredito que homem algum que tenha em questões filosóficas competente faculdade de pensar, possa cair nele. A gravidade deve ser causada por um agente que atua constantemente, de acordo com certas leis, mas deixo à consideração de meus leitores se este agente é material ou imaterial”. Esta carta viria em apoio à tese de Koyré se, ao final da mesma, Newton não acrescentasse que o agente causador da gravidade pode ser material ou imaterial. No contexto do espaço absoluto, a ausência de matéria do agente impede-lhe ser a causa eficiente de mudança de movimento. Esta via do argumento seria, portanto, falaciosa, a não ser que o agente seja de natureza sobrenatural: Deus ou os anjos. Por outro lado, se o agente é material, a proposta de Newton poderia, de certa forma, ser aproximada à de Descartes dos vórtices de éter, com a qual não comungava. Resumindo, a posição de Newton a este respeito é muito delicada, o equilíbrio que ele tenta conseguir é extremamente instável. A tradução da carta foi retirada de (ROSA 1898, p. 65).

pleno direito como um paradigma, como uma visão do mundo, do universo. Nesse sentido, na Física, o paradigma aristotélico é superado definitivamente apenas pelo paradigma newtoniano como filosofia natural. De fato, ao propor uma física mais imaginária que empírica, Descartes pecava por insensibilidade aos apelos dos métodos da ciência moderna, apesar de conhecê-los muito bem: ele desviara-se do ideal científico da ciência moderna. A geometrização em excesso que ele implementa ao reduzir matéria a extensão, que equivale a reduzir tudo a espaço geometrizado segundo um modelo próprio, mas de inspiração euclidiano, torna-o como insensível às prerrogativas da matéria e ao mundo empírico ao qual esta está associada (cf. KOYRÉ 1968, pp. 88-92). Paralelamente, o racionalismo cartesiano na Mecânica teve vida curta, alcance limitado e teses sempre contestadas, o que lhe impediu chegar a um período de ciência normal. De fato, foram poucos os que abraçaram o mecanicismo puro de modo incondicional e entre eles há poucos nomes de envergadura. Nem Huygens, nem Leibnitz dizem-se cartesianos. Em segundo lugar, o mundo acadêmico europeu estava a tal ponto polarizado que, com certa frequência e facilidade, as posições eram radicalizadas e consideradas inconciliáveis. Um exemplo semelhante a este é o da controversa entre newtonianos e leibnitznianos a respeito da formulação matemática da força como quantidade de movimento: mv de Descartes e Newton contra mv^2 de Leibnitz, as quais, anos depois, foram consideradas similares por d'Alembert. Em terceiro lugar, apesar de menos relevante, ambas propostas correspondem a tentativas de dinamização das descobertas de Kepler, as quais, estas sim, representam um ponto de inflexão metodológico em relação à astronomia escolástica. Por fim, em quarto lugar, a ideia que a linguagem da filosofia natural deveria ser geométrica estava, desde Galileu, arraigada. Descartes, no entanto, apesar de grande matemático e criador da geometria analítica, faz uma física matemática sem matemática (cf. GUICCIARDINI 1999, p. 104; KOYRÉ 1968, p. 103). Desse modo, pelo menos no restrito campo da mecânica, a atividade científica de Descartes não vinha de encontro às maiores aspirações da incipiente ciência moderna desejosa de suplantar a rival escolástica e conquistar novos terrenos.

Ao contrário, a formulação de Newton da Mecânica possui os prerequisites necessários para vir a se tornar um paradigma, o paradigma que hoje denominamos como mecânica clássica. Obviamente, a mecânica newtoniana, conforme apresentada acima, sofreu muitas alterações, especialmente no que diz respeito à formulação matemática. Quando Newton escreveu o *Principia*, ele já havia desenvolvido e aplicado a alguns problemas o método das fluxões, tanto o geométrico (ou sintético) como o analítico. No *Principia*, no entanto, ele

utiliza-se apenas do sintético na forma do método da primeira e última razões. O analítico é aplicado raríssimas vezes nesta obra. A escolha dessas ferramentas matemáticas deveu-se tanto a motivos estéticos – a grande afeição pelo classicismo – quanto didáticos – os astrônomos, geômetras e filósofos da natureza da época estavam afeitos a Euclides e a Apolônio –, recorrendo para este fim a instrumentos nos quais seus possíveis leitores seriam competentes. O recurso ao método analítico das fluxões ocorre apenas na segunda edição do *Principia*, quando Newton está envolvido na disputa com Leibnitz sobre a invenção do cálculo.

Leibnitz, diferentemente, interessava-se também pela promoção da sua criação, o cálculo diferencial e integral, que ele apresentou no *Nova methodus*. Para isso, poucos campos seriam mais frutíferos que a Mecânica. Com este intuito, ele escreveu no início de 1688 dois artigos, *Schediasma de resistentia medii & motu projectorum gravium in medio resistente* e *Tentamen de motum coelestium causis*, antes, segundo ele, de tomar conhecimento da obra magna de Newton. Tal ignorância, porém, mostrou-se não ser verdadeira (cf. BERTOLONI MELI 1991). Além dos esforços próprios, Leibniz contou sempre com a colaboração de Johann e Jacob Bernoulli tanto para a extensão do cálculo diferencial como para a aplicação do mesmo à dinâmica. O próprio Huygens, inicialmente arredio à invenção de Leibniz, acabou por reconhecer as vantagens do novo método para a resolução de problemas na Matemática e na Mecânica (cf. GUICCIARDINI 1999, pp.120-121). Rapidamente, os astrônomos, geômetras e filósofos da natureza da época passaram a utilizar a nova ferramenta. Newton, ciente dessa situação, introduziu alguns cálculos explícitos utilizando-se do método analítico das fluxões, nas edições seguintes do *Principia*. Restava, porém, ainda um grande trabalho a ser feito: reescrever a mecânica de Newton na forma diferencial.

1.3 A algebrização da mecânica

Um dos principais nomes envolvidos nesse trabalho foi Euler, o qual, mais conhecido como matemático, possui também uma longa obra sobre mecânica. Antes, porém, convém assinalar uma consequência relacionada à tradução da Mecânica de uma formulação geométrica (ou sintética) para uma algébrica. Leibniz, ao formular os problemas matemáticos ou mecânicos segundo o novo método, deparava-se com equações diferenciais para as quais desenvolveu técnicas próprias de resolução – técnicas de integração, operação inversa à diferenciação ou derivação –, que, em princípio, prescindiam do recurso à geometria; eram e são algébricas. Aqui

está uma das grandes vantagens do novo método. Com palavras do próprio Leibniz, extraídas de uma carta a Huygens: “uma das vantagens do meu novo cálculo é que ele produz resultados verdadeiros através de uma espécie de análise que não requer esforços da imaginação”. O raciocínio pode agora prescindir de imagens, não necessita mais delas: o cálculo torna-se como um raciocínio cego. No entanto, a algebrização que Leibniz implementa não é completa, o recurso à geometria continua sendo necessário. O cálculo como raciocínio cego era ainda um desiderato (cf. GUICCIARDINI 1999, pp. 166-167).

Muitos anos foram necessários para que esta situação mudasse. No início do século XVIII aparecem as primeiras exposições algébricas dos princípios da Mecânica, feitas por Pierre Varignon e P. Hermann, mas as principais conquistas de Newton permanecem atreladas à moribunda geometria tradicional. Somente em 1736, com a publicação de *Mechanica sive motus scientia analytice exposita* (Mecânica ou ciência do movimento exposta de modo analítico), Euler, no seu primeiro período em São Petersburgo, apresenta uma primeira reformulação da teoria dinâmica de uma massa pontual na linguagem da análise matemática, isto é, das equações diferenciais (cf. MIKHAĬLOV; SEDOV 2007, pp. 167-172). No prefácio do volume I desta obra, Euler afirma: “se a análise é necessária em todas as partes, também o é na mecânica. Apesar do leitor poder se convencer da verdade de proposições, ele não as terá assimilado suficientemente se, caso estas sejam alteradas levemente, ele for incapaz de resolvê-las ... Isso aconteceu comigo quando comecei a me familiarizar com o *Principia* de Newton e o *Phoronomia* de Hermann. Apesar de haver entendido a solução dos problemas, eu era incapaz de resolver problemas que diferenciavam levemente daqueles. Mas então, eu tentei, como pude, distinguir a análise [escondida] no método sintético e reformulei analiticamente aquelas mesmas proposições, como resultado das quais eu compreendi muito melhor a essência de cada problema ... Foi assim que este ensaio sobre movimento veio à tona ...”. É preciso tomar a sério estas palavras, afinal de contas, estamos diante de um dos maiores gênios da matemática, de um pesquisador incansável e de uma das mentes mais produtivas que já existiu: a análise significa um ganho operacional matemático sem precedentes à Mecânica¹⁴.

Um exemplo serve como ilustração. Na *propositio* 4 da *Mechanica*, sobre *de motu in*

14 Euler refere-se ao método aplicado por ele à mecânica como analítico, em contraposição ao sintético utilizado por Newton, no *Principia*. Preferimos, contudo, afirmar que o trabalho de Euler é de algebrização (daí o título da presente seção) e não de analitização, pois este supõe a adoção de um método, o método analítico, que não é explícito em Euler. Em nosso trabalho, o adjetivo analítico (a) possui uma dimensão metodológica bem precisa, de organizar e deduzir todas as propriedades de um sistema físico, seja mecânico, óptico, termodinâmico, eletromagnético, etc, a partir de um princípio.

genere, apresentada como problema – o que é recorrente nesta obra –, Euler pergunta-se como determinar o tempo para um ponto-massa percorrer um arco AM em função da velocidade. Chamando o trecho Mm infinitesimal de ds , $Mm=ds$, que é percorrido com uma velocidade c , considerada constante durante esse deslocamento infinitesimal, o tempo correspondente vem dado por $dt=ds/c$. O tempo total para percorrer o trecho AM é a integral $\int ds/c$, podendo ser imposta a condição de que para $t=0$, $s=0$. Avançando, na *propositio* 6, pede-se para encontrar e construir a velocidade dada a escala dos tempos, ou seja, dada a equação entre s e t , encontrar a equação entre s e c . É muito simples o procedimento de resolução. Basta diferenciar $t=\int ds/c$, cujo resultado pode ser escrito na forma $c=ds/dt$, e, utilizando a equação entre s e t para determinar ds/dt , expresso em termos de s e não de t . Na sequência, dois exemplos são apresentados. No primeiro, a equação entre espaço e tempo é $t=ms$, de onde se obtém $dt=mds$, que corresponde a uma velocidade constante com valor $1/m$. No segundo, a equação é $t=s^n$. Assim, $dt=ns^{n-1}ds$ e $c=1/ns^{n-1}$. Se a equação for a de uma parábola, $t=s^{1/2}$, então a velocidade e o espaço também se relacionam conforme uma parábola, $c=2s^{1/2}$.

Ainda que muito simples, os exemplos são convincentes a respeito da simplificação operacional que a análise introduz na Mecânica. Com um único procedimento, são reproduzidos não apenas os resultados de Galileu do movimento uniforme e do movimento uniformemente acelerado – obtidos, por sinal, após um árduo esforço –, mas uma infinidade de outros, imprevisíveis pelo método sintético. A análise, por isso, comporta, ao mesmo tempo, um enriquecimento e uma flexibilização da Mecânica: as idealizações tornam-se mais facilmente modificáveis, adaptáveis e aproximadas das circunstâncias da empiria.

Um bom número de exemplos que atestam este fato podem ser encontrados no tratado sobre o movimento em meios resistentes. Na *propositio* 49, apresentada na forma de problema, pede-se determinar o decréscimo na velocidade de um ponto massa sujeito a nenhuma outra força que não a resistiva, enquanto o mesmo percorre uma distância muito pequena. A análise entra em cena! O decréscimo na velocidade dv , enquanto o deslocamento dx é percorrido, pode ser considerado uma função da velocidade e da resistência do meio. Euler as chama, respectivamente, de V e Q , com a condição de que dv seja igual a $-dx$, quando a razão V/Q seja 1¹⁵. Imediatamente, tem-se que $dv=-Vdx/Q$. Quando V é conhecida e Q é considerada constante

15 Esta condição, a primeira vista, produz desconforto: velocidade e espaço possuem a mesma dimensão. Tal sentimento, porém, dissipa-se rapidamente quando recordamos que em meados do século XVIII, a ideia de um sistema de unidade de medidas embasado em uma teoria das medidas não existia ainda. Euler usava duas unidades básicas de medida: de comprimento e de força. Desse modo, distância e velocidade são medidas em unidade de comprimento; forças e massa são medidas como peso, isto é, como força. É uma questão

para cada meio, a equação diferencial pode ser resolvida por separação de variáveis. A *Propositio* 52, na sequência, oferece uma complexificação em relação à proposição acima: sobre o ponto massa que se move em um meio resistente atua agora uma força constante, *potentia quacunque absoluta*. A figura que Euler apresenta para ilustrar o problema – dois segmentos de reta orientadas verticalmente – faz intuir que se trata do problema da queda vertical de um corpo sujeito à resistência do ar. À força correspondente à gravidade, p , opõe-se a resistência do ar cujo efeito é semelhante ao da proposição 49. Desse modo, a variação da velocidade em relação ao deslocamento, ambos infinitesimais, é dada por $dv = p dx - V dx / Q$. A dinâmica da queda livre é analisável por esta equação, sendo que a resistência pode ser linearmente proporcional à velocidade ou ao quadrado ou a qualquer outra potência da mesma; a gravidade pode ser considerada constante ou expressa em função da distância ao centro da Terra, etc. Obviamente, a técnica de integração da equação diferencial depende da natureza das funções analíticas envolvidas, mas o problema da queda livre, em sua generalidade, está equacionado. O alto grau de especificidade das soluções sintéticas vem superado.

Euler, na *Mechanica*, analisou ainda vários outros tipos de problemas como a natureza do movimento de um corpo sob ação de duas forças, uma tangencial e outra normal à trajetória, introduzindo de modo incipiente a ideia de uma análise vetorial (proposição 70), e também o problema da forma da trajetória que um corpo descreve quando submetido a uma força centrípeta inversamente proporcional ao quadrado da distância. Trata-se, este último, do famoso problema inverso de Newton, cuja solução e resposta – uma elipse – vem apresentada (proposição 80) em coordenadas dos eixos transversais, o que a torna nada familiar.

Não é por nada, portanto, que Euler é considerado o tradutor da obra de Newton à linguagem da análise matemática. Nesse sentido, o feito mais notório tenha sido talvez escrever a segunda lei de Newton na forma diferencial. De fato, no *Principia*, a segunda lei não é enunciada de forma matemática. Nos problemas, ela estabelece a proporcionalidade entre o desvio do movimento que se seguiria por inércia e a força motora desviadora, o que redundava na igualdade geométrica entre a força e o seno verso. A famosa fórmula, como comparece no segundo capítulo de *Mechanica*, $dv = F dt / m$, é merito de Euler. Isso lhe permitiu reduzir à integração de equações diferenciais a solução dos problemas da Mecânica, a qual, a partir de então, passa a contar com um aparato matemático capaz de expressar satisfatoriamente a

dimensional que explica também a presença de um fator 2 na forma diferencial da segunda lei do movimento de Euler (cf. MIKHAÏLOV; SEDOV 2007, p. 172).

essência física que Newton havia trazido à luz. Assim, o propósito manifestado no prefácio da *Mechanica* havia sido atingido (cf. POLYAKHOV 2007, pp. 238-240).

Mais tarde, ele eleva esta fórmula a princípio de toda a Mecânica. O breve artigo intitulado *Explication du principe général et fondamental de toute la mécanique*, parte da obra *Decouverte d'un nouveau principe de mécanique*, de 1750 (Berlim), recolhido, por sua vez, no volume *Commentationes mechanicae* das obras completas de Euler, significa um primeiro passo na direção da formalização matemática da Mecânica. Aí, $2Mddx=Pdt^2$, na notação do próprio autor, é interpretada não apenas como um princípio, mas, segundo o próprio título, como o princípio geral e fundamental de toda a Mecânica. A lei da inércia e o princípio da ação e reação estão contidos nele; um e outro não são gerais. Somente o princípio expresso pela equação diferencial $2Mddx=Pdt^2$ é realmente geral e portanto pode ser elevado à categoria de princípio geral e fundamental.

A tradução analítica realizada por Euler, permitiu-lhe também continuar e aprofundar em relação ao trabalho de Newton do *Principia* (cf. TRUESDELL 1968, pp. 106; 117). No trabalho já citado, *Decouverte d'un nouveau principe de mecanique*, ele escreve a equação do movimento para cada uma das direções do espaço cartesiano. Mais do que descrever o movimento de pontos massas no espaço, este estratagema põe as bases da mecânica dos corpos rígidos e dos meios contínuos em geral. No primeiro caso, o estratagema serve para estudar a rotação dos corpos rígidos, o que lhe leva a desenvolver o conceito de momento de inércia que ele chama de momento do momento. No segundo, as equações do movimento são aplicadas a cada pequeno volume do meio contínuo. O resultado desse estratagema, nesse caso, é a hidrodinâmica (cf. MIKHAÏLOV; SEDOV 2007, pp. 173-174).

Enquanto a segunda lei de Newton era aplicada a corpos reduzidos a pontos com massa constante, não há por quê distinguir força e aceleração: força pode ser caracterizada pela mudança que ela produz no movimento de um ponto. Como a massa é invariante, o movimento é interpretado como o que hoje chamamos de quantidade de movimento. Por isso, na forma diferencial, a segunda lei de Newton era apresentada geralmente como $F=dp/dt$, sendo p a quantidade de movimento. Nesse estágio, à noção de força não precisa ser associada uma noção separada de massa; e assim, a noção de aceleração permanece escondida atrás da noção de força. Uma prova histórica dessa indiferenciação é o fato de que tanto força como massa serem medidos, até esta época, como peso. À medida, porém, que a mecânica dirige sua atenção para

os sistemas mecânicos, os corpos rígidos e os meios contínuos – e Euler foi um dos pioneiros desse movimento –, muitas massas passam a ser consideradas simultaneamente, e para evitar, ao mesmo tempo, confundi-las, as noções de força e massa se independentizam conceitualmente e, em consequência, a noção de aceleração como grandeza cinemática sai timidamente das trevas à luz¹⁶ (cf. KOETSIER 2007, pp. 176-179). A contribuição de Euler, portanto, vai além do que poderíamos denominar a tradução da mecânica para a linguagem analítica: seu gênio matemático fez-lhe ver modos de expandir o próprio campo da Mecânica.

Há também pontos de divergência em relação à tradição newtoniana. Um caso emblemático é o posicionamento de Euler diante da polêmica a respeito da *vis viva*. Brevemente, Descartes, no contexto dos choques mecânicos, dizia que a força é proporcional a mv . Newton, como vimos, acolhe no seu *Principia* esta proporcionalidade. Leibniz, no entanto, herda de Huygens a ideia de força como *vis viva* (força viva) proporcional a mv^2 , à qual está associada dialeticamente a *vis mortua* proporcional ao peso e à altura – hoje escreveríamos mgh , e a denominaríamos energia potencial –, sendo que a ênfase era posta na diferença ontológica entre as duas, traduzidas para as línguas vernáculas, respectivamente, como percussão e pressão. Imediatamente, estabelece-se entre Newton e Leibniz, e seus seguidores, uma controversa a respeito da forma correta de se calcular a força. O debate, porém, foi a tal ponto infrutífero, segundo d'Alembert, contemporâneo de Euler, que o mesmo, na sua obra *Traité de dynamique* cuja primeira edição é de 1743, não exitou em afirmar que dessa discussão metafísica nada havia restado senão uma disputa de palavras vãs (cf. D'ALEMBERT 1921, p. 22). Somente a partir daí é que começa a ocorrer uma certa integração entre os dois sistemas de interpretação (cf. ILTIS 1973, pp. 376-377).

Euler, no que se refere a problemas dessa natureza, toma, discretamente, o partido de Leibniz, ao mesmo tempo em que atesta integrar os dois sistemas de interpretação. No seu *De la force de percussion et de sa veritable mesure*, de 1746, recolhido no *Memoires de l'Academie des Sciences de Berlin*, ele reinterpreta a *vis viva* e a *vis mortua* como originadas de uma mesma propriedade dos corpos, a inércia, entendida como uma quantidade de atividade que pode ser trocada entre os corpos: a percussão, responsável pela mudança de velocidade, seria decorrente da ação acumulada da pressão, responsável pela mudança de direção do movimento, durante o intervalo de duração do choque. Para se encontrar a força de percussão, portanto, além da relação explícita entre pressão e tempo, é preciso somar ou integrar o efeito da pressão no

16 É Ampère, muitos anos depois, em 1830, quem define a aceleração em termos puramente cinemáticos.

intervalo de duração do choque. No exemplo fornecido por Euler, um corpo com massa A – medida como peso – e velocidade a colide com outro, fixo e imóvel, com massa B ; a é medido como altura, isto é, a é a altura de onde o corpo deve ser abandonado de modo a alcançar o solo com a velocidade a . Isso não significa que o corpo A caia verticalmente sobre B . Inclusive, a figura ilustrativa proposta por Euler indica que os corpos estão dispostos horizontalmente. Após um intervalo de tempo infinitesimal dt do primeiro contato entre os corpos, a velocidade de A sofreu uma variação dv e o comprimento do mesmo uma deformação dx na direção do choque. Fazendo uso da condição de equilíbrio de uma balança, Euler escreve que $A dv = -P dx$, o que significa que o produto do peso A com seu deslocamento virtual dv (medido como a altura correspondente) é igual ao produto da força de pressão (instantânea) P entre os corpos com a distância virtual ou deformação linear dx . Integrando esta equação, encontra-se $A v = A a - \int P dx$.

Quando a deformação é máxima, A encontra-se instantaneamente em repouso, ou seja, $v=0$. Nessa situação, a equação acima se reduz a $A a = \int P dx$, o que quer dizer, na terminologia mais moderna, que a energia potencial virtual de A foi transformada em energia elástica relacionada à deformação dos corpos. Por sua vez, a como altura, devido à relação entre *vis viva* e *vis mortua*, é também proporcional ao quadrado da velocidade. Desse modo, esta equação vem a expressar igualmente a relação entre a energia cinética de um corpo e o trabalho realizado. Entretanto, Euler e seus contemporâneos não dispunham de tal clareza conceitual, que se faz sentir, sem dúvida, no tratamento do tema da percussão em vista, sobretudo, da descoberta de um modo preciso de medi-la (cf. HEPBURN 2010, pp. 124-126). Por outro lado, a sua habilidade com o cálculo integral, permite-lhe, ao representar o processo de deformação dos corpos nos choques mecânicos, estabelecer uma condição metafísica que coincide com a condição de matematização desse tipo de problema: não existem corpos perfeitamente duros entre os quais as colisões seriam realmente instantâneas. A percussão não se dá instantaneamente. O contrário, além de repugnar a ordem da natureza, faria com que tais fenômenos fossem incalculáveis, não matematizáveis e, portanto, inacessíveis à razão humana.

Descartes, no problema dos choques mecânicos, havia atentado para a conservação da *vis* na forma mv , enquanto Huygens, anos mais tarde, fez o mesmo em relação à *vis viva* mv^2 . Estas duas leis, por assim dizer, permanecem em um nível descritivo: a grandeza física empregada para descrever o fenômeno é composta a partir de grandezas mais fundamentais de tal forma que seu valor total seja o mesmo antes e depois do choque. Euler, diferentemente, extrai um conteúdo metafísico prescritivo ao aplicar a condição de equilíbrio da balança à

representação do processo de deformação dos corpos em um choque. A matemática, de certo modo, permitiu-lhe adentrar na intimidade do fenômeno, aprofundar no conhecimento da verdade da natureza. No entanto, por mais plausíveis que sejam os argumentos a favor de certa representação de um fenômeno físico, semelhante representação não é mais que uma representação, um modelo ao qual a natureza é conformada. A análise, em compensação, aumenta enormemente o número de modelos proponíveis, confere à Mecânica, em outras palavras, uma maior capacidade de se modelar à natureza.

1.4 A analitização variacional da mecânica

A tendência do momento não ia nessa direção, mas na oposta, pelo menos no continente europeu. Identificar a atividade do cientista com a construção de modelos, que reproduzem nos seus efeitos a natureza, implica o abandono, ao menos implícito, do anseio de uma formalização completa que reunisse em um só tratado todos os ramos da mecânica, a saber, a estática e a dinâmica, a hidrostática e a hidrodinâmica. O profícuo trabalho de tradução para a linguagem analítica levado a cabo por Euler significou um avanço sem precedentes para a realização desse anseio. Além dessa contribuição, Euler desenvolveu outras ferramentas que tornaram viável tal projeto, como solidificar o cálculo variacional, aprimorar o princípio das velocidades virtuais de d'Alembert e aplicar o princípio da mínima ação à balística (cf. RUMYANTSEV 2007, pp. 185-188). Ainda assim, o homem que levou tal projeto a cabo não foi Euler, mas Lagrange. Diferentemente de seus predecessores, Lagrange estava mais preocupado com a organização da mecânica, a consistência de seus princípios e a perfeição de sua linguagem matemática. Por isso, já no *Avertissement* de seu *Mécanique analytique*, ele se mostra consciente da novidade e da amplitude da sua obra: “*On a déjà plusieurs Traités de mécanique, mais le plan de celui-ci est entièrement neuf. Je me suis proposé de réduire la théorie de cette science, e l'art de résoudre les problèmes qui s'y rapportent, à des formules générales, dont le simple développement donne toutes les équations nécessaires pour la solution de chaque problème*”. Característica do projeto de Lagrange é a generalidade ou univesalidade dos princípios e dos procedimentos envolvidos na resolução de problemas. E poucas linhas depois, ele acrescenta: “*On ne trouvera point de figures dans cet ouvrage. Les méthodes que j'y expose ne demandent ni constructions, ni raisonnemens géométriques ou mécaniques, mais seulement des opérations algébriques, assujetties à une marche régulière e uniforme. Ceux qui aiment l'analyse, verront*

avec plaisir la mécanique en devenir une nouvelle branche, et me sauront gré d'en avoir étendu ainsi le domaine”. Para garantir a generalidade do projeto, a linguagem adotada deve ser a mais universal, ou seja, a álgebra e nada mais que a álgebra, sem recursos à geometria e a mecanismos.

Na primeira seção da segunda parte dessa obra, *Sur les différens principes de la Dynamique*, Lagrange, após definir a Dinâmica como a ciência das forças acelerativas, constituída sobretudo pelos esforços de Galileu, Huygens e Newton, narra a história da descoberta dos que ele chama os quatro princípios fundamentais da Mecânica, redutíveis a equações analíticas graças à invenção do cálculo diferencial. Estes princípios são: o de conservação da *vis viva* de Huygens, o de conservação do movimento do centro de massa de Newton, o de conservação do momento do movimento de rotação de Euler e o da menor quantidade de ação de Maupertuis (cf. LAGRANGE 1989, p. 183). Na avaliação de Lagrange, o último desses princípios, que, no caso de corpos em movimento que interagem uns com os outros, consiste no fato da soma dos produtos das massas pelas velocidades e pelos espaços percorridos ser um mínimo, é o mais débil e menos geral de todos, suscitando certa resistência em colocá-lo à mesma altura dos anteriores. Euler, porém, havia alterado o princípio de Maupertuis para o caso de trajetórias curvas de corpos isolados sob a ação de forças centrais: a quantidade a ser considerada mínima ou máxima é a integral da velocidade multiplicada pelo elemento da curva. Daí Lagrange extrai seu próprio princípio de menor ação: “esta propriedade que Euler não tinha reconhecido senão nos movimentos dos corpos isolados, eu estenderia em seguida ao movimento dos corpos que agem uns sobre os outros de uma maneira qualquer, e que resultou nesse novo princípio geral, que a soma dos produtos das massas pelas integrais das velocidades multiplicadas pelos elementos dos espaços percorridos, é constantemente um *maximum* ou um *minimum*”, o qual “não deve ser considerado um princípio metafísico, mas um resultado simples e geral das leis da Mecânica” (LAGRANGE 1989, pp. 188-189).

Muitos anos haviam se passado desde o aparecimento do manuscrito *Methodus ad disquirendam maximam et minimam*, de Fermat, onde são analisadas uma série de questões envolvendo máximos e mínimos de funções. A novidade introduzida é que nas vizinhanças de um ponto de máximo ou mínimo, o valor de uma função permanece imutável. Hoje se diria que a derivada da função em um ponto como esse é zero. Esta estratégia permitiu resolver muitos problemas da época, sendo um deles o da refração dos raios luminosos. Em *Synthesis ad refractiones*, provavelmente de 1662, Fermat parte do princípio de que a luz, propagando-se de

um ponto A a um ponto B , passando por refrações, segue sempre o trajeto mais rápido. Assim, ele conseguiu reproduzir a chamada lei de Snell (lei da refração), que relaciona os ângulos de incidência e refração quando um raio luminoso muda de meio de propagação. Ele estava convencido de que a lei de Snell brotava de algo muito profundo da natureza, de um princípio fundamental: o princípio do menor tempo (cf. GARBI 2007, pp. 199-201). A ideia intermediária que lhe permite subir da base empírica, representada pela lei da refração, até o princípio metafísico do menor tempo, é a de que a luz se move mais lentamente em meios mais densos¹⁷. Nisso, ele entra em choque com quanto havia dito Descartes sobre a mesma questão no *Dioptrique*. O confronto com os cartesianos, entre eles Leibniz, torna-se inevitável, o qual deve ter sido pelo menos desgastante. Desde o primeiro momento, a disputa se dá também em um campo filosófico com a acusação de que Fermat houvera reintroduzido as causas finais na ciência através de um princípio que é mais moral que físico, apreendido, segundo os cartesianos, em tom irônico, das conversas privadas que aquele mantinha com a natureza. Ainda no ano de 1662, em uma correspondência a Clerselier, ele reconhece indiretamente a fragilidade da própria posição, pedindo então que se lesse seu trabalho como pura matemática: o que ele havia feito foi resolver um problema geométrico (cf. DUGAS 1988, pp. 254-259). Lagrange, certamente, tinha em conta o episódio de Fermat para afirmar com tal decisão e sem muitos argumentos, que seu princípio não era metafísico; não fazia afirmações sobre a natureza; nem sobre a realidade íntima das coisas e dos fenômenos. Trata-se apenas de um resultado das leis da Mecânica, sem pretensões transcendentais (metafísicas), bem nos moldes do “*hypotheses non fingo*” de Newton.

Mesmo com questões desse tipo em aberto, Lagrange, apreendendo os princípios a partir do estudo da história da Mecânica, apresenta uma formalização completa da mesma, transformando-a em um campo da análise matemática. Para tanto, ele inspira-se na Estática e na estratégia de solução de problemas peculiar a esta área, através da ideia de estado de equilíbrio. A caracterização inicial adotada, porém, é semelhante à newtoniana na forma algébrica: “considere um sistema de corpos dispostos arbitrariamente uns em relação aos outros, e animados por forças acelerativas quaisquer. Seja m a massa de um desses corpos, tomado como um ponto; e seja x, y, z as coordenadas retangulares que determinam a posição absoluta do

17 A reorganização do método cartesiano pondo em destaque as ideias intermediárias é um dos elementos mais interessantes de (BATTISTI 2002). A identificação destas ideias nas teorias de Hamilton e de Gibbs foi-me proposta por Chiappin, que, além disso, sugeriu que estas seriam as diferenciais exatas, como, parece-me, acabou por se verificar. Em sentido mais amplo, tendo em conta o papel da ideia intermediária na solução de problemas, inspiro-me em (CHIAPPIN; LEISTER 2009a).

mesmo corpo em um tempo t ... Consequentemente, dx/dt , dy/dt , dz/dt representam as velocidades instantâneas desse corpo ... Sejam também P , Q , R , etc as forças acelerativas” – atuantes sobre m e com direções próprias –, as quais, mesmo sendo variáveis, podem ser consideradas constantes durante um intervalo muito pequeno de tempo. “Como velocidades geradas por forças acelerativas constantes são proporcionais ao tempo, segue que as velocidades que as forças P , Q , R , etc imprimem ou tendem a imprimir ao corpo m durante o instante dt são como Pdt , Qdt , Rdt , etc nas mesmas direções das forças”. As mesmas velocidades, no instante $t+dt$, podem ser escritas como $dx/dt+d\cdot dx/dt$, $dy/dt+d\cdot dy/dt$, $dz/dt+d\cdot dz/dt$. Comparando as duas expressões para o incremento das velocidades, é como se “o corpo tivesse perdido as velocidades Pdt , Qdt , Rdt , etc e adquirido as velocidades $d\cdot dx/dt$, $d\cdot dy/dt$, $d\cdot dz/dt$ ”, ou, pensando em cada direção do movimento, $Pdt=d\cdot dx/dt$, que, isolando P , é reescrita como $P=d^2x/dt^2$. “Desse modo, pode-se encontrar uma fórmula geral para o movimento, como foi encontrada para o equilíbrio; e esta fórmula do movimento não será outra coisa que aquela do equilíbrio, supondo cada corpo m do sistema sob a ação das forças P , Q , R , etc com direções próprias, e mais das forças md^2x/dt^2 , md^2y/dt^2 , md^2z/dt^2 com as direções respectivas das coordenadas x , y , z ” (LAGRANGE 1989, 189-194).

Apesar de Lagrange não o mencionar, este resultado é devido a d'Alembert e é mais conhecido pelo nome de princípio das velocidades virtuais de d'Alembert, ou simplesmente, princípio de d'Alembert. De modo simplificado, d'Alembert o obtém diretamente da segunda lei de Newton $F=md^2x/dt^2$. Passando o termo md^2x/dt^2 para o lado esquerdo da igualdade e substituindo-o por $-I$, ele encontra $F+I=0$. Eis aqui o princípio, cuja novidade está justamente em sua elevação a princípio, porque, de outro modo, não é mais que a segunda lei de Newton. Lendo a equação $F+I=0$ desse modo, a adição da força de inércia I à força motora F resulta no estado de equilíbrio do corpo ou sistema: o critério de equilíbrio da Estática é assim estendido à Dinâmica. No entanto, enquanto, em geral, o método de resolução de problemas de Estática consiste em determinar e solucionar por eliminação e substituição o conjunto de equações algébricas que descrevem o sistema mecânico, na Dinâmica, as mesmas equações são diferenciais, redundando em uma maior complexidade das mesmas¹⁸. Seja como for, o que é

18 Além das dificuldades técnicas associadas à matemática, há ainda uma série de questões teóricas subjacentes ao princípio de d'Alembert. Uma delas se refere à natureza do equilíbrio que está em jogo nessa discussão. Por exemplo, a força de inércia I não é uma força motora que se opõe à força motora F , fazendo com que o corpo siga com velocidade constante. O equilíbrio ao qual o princípio de d'Alembert faz referência não é do tipo associado à lei da inércia de Newton. De que tipo é então? Há pelo menos duas respostas alternativas. A primeira recorre ao fato do movimento ser um fenômeno relativo e, dentre os observadores possíveis, aquele que se move com aceleração d^2x/dt^2 , perceberá o corpo ou sistema sujeito à força F como estando em

relevante é poder atribuir a palavra equilíbrio ao sistema em análise. E por que isso é relevante? É porque, como era sabido desde Stiven, se as forças estão em equilíbrio, então a condição para a validade do princípio das velocidades virtuais ou do trabalho virtual está satisfeita¹⁹. O mérito, portanto, do princípio de d'Alembert é tornar possível a extensão do princípio do trabalho virtual – antes uma propriedade exclusiva dos sistemas estáticos – aos sistemas dinâmicos²⁰.

Antes de prosseguir, convém refletir um pouco sobre o teorema do trabalho virtual, o qual foi desenvolvido no âmbito da Estática, sendo anterior à formulação de Newton da mecânica. Em linguagem contemporânea, o teorema diz que “um sistema mecânico está em equilíbrio se e somente se o trabalho virtual total de todas as forças impressas for igual a zero” (LANCZOS 1970, p. 75). Matematicamente, ele pode ser expresso vetorial ou analiticamente, sendo a primeira $\delta W = \mathbf{F}_1 \cdot \delta \mathbf{R}_1 + \mathbf{F}_2 \cdot \delta \mathbf{R}_2 + \dots + \mathbf{F}_n \cdot \delta \mathbf{R}_n = 0$, onde $\mathbf{F}_i$ são as forças externas que atuam

equilíbrio. Há um problema aqui, pois as forças de inércia dependem de um referencial absoluto para serem definidas. Tal referencial é pressuposto na mecânica newtoniana, mas esta é uma das limitações desta teoria. A segunda resposta reconhece que o foco de atenção quando se fala do princípio das velocidades virtuais ou do trabalho virtual são as forças, e não corpos ou sistemas de corpos. As forças são pensadas independentemente dos corpos que elas acelerariam, são pensadas abstratamente, prescindindo da materialidade dos corpos. Apesar de tal imagem poder ferir o sentido físico de alguns, há um critério para se considerar um sistema arbitrário de forças em equilíbrio e tal critério é justamente que a soma dos trabalhos virtuais de todas essas forças seja zero. Nesse sentido, o termo virtual não é gratuito. Se um corpo se move sujeito à força motora $\mathbf{F}$, sabemos que este seria levado ao equilíbrio se lhe fosse acrescentada a força de inércia $-\mathbf{I}$. Isso, obviamente, não é feito, melhor dito, é feito apenas virtualmente, não atualmente. Trata-se de um estratagema de análise do sistema de forças, o qual permite parametrizar a força motora pelas coordenadas espaciais generalizadas e reduzir a Dinâmica à Estática (cf. LANCZOS 1970, p. 89-90).

19 Stevin, 1548-1620, como Cardan e, antes deles, Leonardo da Vinci, considerava o movimento perpétuo impossível. Utilizando-se desse princípio e do processo de produção de conhecimento através da redução ao absurdo, ele estabelece algumas condições para o equilíbrio estático em planos inclinados. Dentro do programa de tornar a estática uma ciência puramente dedutiva, tendo como ponto de partida somente a impossibilidade do movimento perpétuo, Stevin formula o princípio do trabalho virtual, como era de se esperar, na linguagem das proporções: *ut spatium agentis ad spatium patientis, ist potentia patientis ad potentiam agentis* (cf. DUGAS 1988, pp. 123-128). Na breve história da Estática oferecido por Lagrange na *Mécanique analytique*, existem três princípios a partir dos quais as leis do equilíbrio estático podem ser extraídas. O primeiro é o princípio do equilíbrio na balança, atribuído a Arquimedes e aperfeiçoado por Stevin e Huygens. O segundo princípio é o da composição dos movimentos ou das forças, cuja invenção, na opinião de Lagrange, deve ser atribuída a Galileu, enquanto a divulgação do mesmo pode ser reportada a vários, como Varignon, Stevin, Descartes, etc. O terceiro princípio, o princípio das velocidades virtuais, vem igualmente atribuído por Lagrange a Galileu, apesar do exame das condições de equilíbrio sobre balanças e outras máquinas conduzir ao reconhecimento da veracidade do terceiro princípio. Contudo, tal recolhimento foi primeiramente realizado por Galileu, que intuiu o mais geral do mais particular. Lagrange é explícito a respeito da maior generalidade do princípio das velocidades virtuais: “E, em geral, eu acredito poder afirmar que todos os princípios gerais que possam porventura ser descobertos na ciência do equilíbrio não são mais que o mesmo princípio das velocidades virtuais representados diferentemente e, portanto, se diferenciariam apenas pela expressão” (LAGRANGE 1989, pp. 11-12). Em outro lugar, em um trabalho intitulado *Sur le principe des vitesses virtuelles*, Lagrange afirma que a demonstração do princípio das velocidades virtuais se faz assumindo o princípio da composição das forças ou do equilíbrio da balança, “estes dois princípios são efetivamente os fundamentos ordinários da Estática” (LAGRANGE 1877, p. 317).

20 O adjetivo virtual, que qualifica o substantivo velocidade no princípio de d'Alembert, refere-se aos deslocamentos na direção das forças impressas sem, contudo, haver distúrbios no equilíbrio do sistema. É a James Bernoulli que se atribui esta denominação (cf. GIRVIN 1948, p. 132).

sobre pontos do sistema e que realizam, respectivamente, deslocamentos virtuais $\delta \mathbf{R}_1, \delta \mathbf{R}_2, \dots, \delta \mathbf{R}_n$, em harmonia com os vínculos cinemáticos, descritos em função das coordenadas cartesianas. Estes deslocamentos devem ser reversíveis, isto é, se os vínculos do sistema permitem uma mudança arbitrária $\delta \mathbf{R}_i$, então deve ser igualmente possível a mudança inversa $-\delta \mathbf{R}_i$; no segundo, o sistema é descrito em termos das coordenadas generalizadas q_i , decorrendo em $\delta W = F_1 \delta q_1 + F_2 \delta q_2 + \dots + F_n \delta q_n = 0$, com q_i igualmente reversíveis. Ambas são obviamente equivalentes, no entanto, a primeira permite-nos perceber mais facilmente tanto a interpretação geométrica quanto a física do princípio. A geométrica é que a força $\mathbf{F}_i$ deve ser perpendicular a qualquer possível deslocamento virtual, na situação de equilíbrio. A física é que, no estado de equilíbrio, a força resultante sobre cada partícula do sistema deve ser nula, a qual é a soma vetorial das forças impressas mais as forças devidas aos vínculos cinemáticos, também chamadas, estas últimas, de forças de reação. Portanto, nesta situação, as forças impressas se identificam com as forças de reação sobre o sistema. Com isso, o princípio do trabalho virtual pode ser reformulado como: “O trabalho virtual das forças de reação é sempre zero para qualquer deslocamento virtual que esteja em harmonia com os vínculos cinemáticos dados” (LANCZOS 1970, p. 76).

Seja formulado em termos das forças impressas seja em termos das forças de reação, o princípio acima é inicialmente restrito à Estática. A extensão à Dinâmica se faz através do princípio de d'Alembert e é imediata. Na Dinâmica, o papel desempenhado pelas forças de reação, na formulação analítica do princípio, é assumido pelas forças de inércia. Estas funcionam como os vínculos do sistema, não mais estáticos, mas dinâmicos, que estabelecem restrições sobre as coordenadas espaciais. Apesar do contexto newtoniano facilitar a interpretação geométrica e física, ilustrando-a com a ajuda do conceito de força, o princípio do trabalho virtual é independente das leis de Newton: é desconhecida a dedução deste a partir das leis de Newton do movimento. Assim opina Lanczos (cf. LANCZOS 1970, p. 77).

Quando as forças impressas são monogênicas, isto é, $\mathbf{F}$ é derivável de uma função escalar, chamada potencial V (que é proporcional à energia potencial do sistema), $\mathbf{F} = -\nabla V$, então o trabalho realizado pelas forças impressas em um deslocamento segundo os vínculos é dado pela variação da energia potencial neste deslocamento. Como o trabalho realizado pelas forças impressas é nulo nesta situação, a variação do potencial V também o será. Desse modo, o princípio do trabalho virtual também pode ser manifestado como $\delta V = 0$, que vem a dizer que um sistema encontra-se em equilíbrio nos valores estacionários da função V , podendo estes

corresponderem a valores de mínimo, se o equilíbrio é estável, de máximo, se o equilíbrio é instável ou segmentos horizontais, se o equilíbrio é neutro. Mas estas correspondem a especificações do equilíbrio, o qual vem exprimido de modo geral pelos valores estacionários de V . Para que esta avaliação se verifique, é preciso que os deslocamentos ocorram em harmonia com os vínculos estabelecidos. De outra forma, os próprios vínculos são rompidos e o sistema se descaracteriza, devendo ser caracterizado pelas novas condições. O antigo sistema deixa de existir, pois tais deslocamentos são irreversíveis. Em deslocamentos desse tipo, o princípio do trabalho virtual como $\delta V=0$ necessita ser rearticulado, pois o mesmo é válido somente para deslocamentos reversíveis. Fourier o faz pensando que o sistema se encontrava em uma situação de energia potencial mínima e que os deslocamentos irreversíveis acrescentam algo ao mínimo. A variação do potencial é então sempre maior ou igual a zero, ou seja, $\delta V \geq 0$.

Um deslocamento irreversível, por definição, não pode ser revertido. Pode parecer redundante, mas é esclarecedor pensar que, se houvesse um deslocamento que pudesse restituir o sistema à condição anterior a um deslocamento irreversível que acarretou uma variação $\delta V > 0$, este produziria uma variação $\delta V < 0$, levando o sistema à energia potencial anterior ao deslocamento irreversível. Mas, $\delta V < 0$, não corresponde à condição de deslocamentos reversíveis. O sistema, portanto, quando se desloca reversivelmente encontra-se sempre em um estado de equilíbrio estável, ou seja, de mínima energia potencial. As variações $\delta V = 0$ não alteram esta condição do sistema; as irreversíveis $\delta V \geq 0$, sim. Nesse sentido, uma sequência de deslocamentos irreversíveis infinitesimais faz com que o mínimo de energia do sistema vá aumentando continuamente. Fisicamente, isto faz sentido? Sim e é fácil percebê-lo! O rompimento de um vínculo de um sistema mecânico em equilíbrio se faz com consumo de energia proveniente de fora do sistema. O agente que o realiza transfere energia ao sistema. A situação do sistema, após a intervenção do agente, é que sua energia é maior que a anterior. Deixamos por aqui esta discussão, mas a retomaremos em ocasião do estudo da termodinâmica.

Restabelecendo a conexão com o trabalho de Lagrange, considerando mudanças infinitesimais $x-\delta x$, $y-\delta y$, $z-\delta z$ nas coordenadas do corpo m , que redundam em mudanças semelhantes δp , δq , δr , *etc* nas distâncias p , q , r , *etc* em relação aos centros das forças P , Q , R , *etc*, o trabalho virtual realizado por estas forças e as forças de inércia sobre o corpo m tomam a forma: $m(d^2x/dt^2 \cdot \delta x + d^2y/dt^2 \cdot \delta y + d^2z/dt^2 \cdot \delta z) + m(P\delta p + Q\delta q + R\delta r + \text{etc})$. E quando são considerados todos os corpos que compõem o sistema, o resultado é a extensão do princípio do trabalho virtual à dinâmica:

$$\sum \left(\frac{d^2x}{dt^2} \delta x + \frac{d^2y}{dt^2} \delta y + \frac{d^2z}{dt^2} \delta z + P\delta p + Q\delta q + R\delta r + etc \right) m = 0 \quad (1.1)$$

Alguns procedimentos podem ser realizados sobre esta equação. O primeiro deles refere-se à transformação $\delta p, \delta q, \delta r, etc \rightarrow \delta x, \delta y, \delta z$. Como a distância p pode ser expressa em termos de x, y, z , então, também $\delta p, \delta q, \delta r$ podem ser escritos em função de $\delta x, \delta y, \delta z$. Por exemplo, no caso de coordenadas retangulares, a distância entre o centro a, b, c das forças acelerativas e x, y, z é $p = \{(x-a)^2 + (y-b)^2 + (z-c)^2\}^{1/2}$, de onde obtemos: $\delta p = (x-a)/p \cdot \delta x + (y-b)/p \cdot \delta y + (z-c)/p \cdot \delta z$. De modo geral, $P\delta p + Q\delta q + R\delta r + etc$, pode ser transformada em $X\delta x + Y\delta y + Z\delta z$, o que nos permite decompôr (1.1) em três equações: $\sum (d^2x/dt^2 + X)m = 0$, visto que δx é arbitrário e independente de $\delta y, \delta z$; o mesmo vale para δy e δz . “Estas equações determinam o movimento do centro de gravidade de todos os corpos, independentemente do movimento particular de cada um deles. É evidente que o movimento desse centro não depende da ação mútua que os corpos exercem uns sobre os outros, mas somente das forças acelerativas que solicitam cada corpo. É nisso que consiste o princípio geral da conservação do movimento do centro de gravidade” (LAGRANGE 1989, p. 201).

O segundo procedimento consiste em restringir as variações $\delta p, \delta q, \delta r, etc, \delta x, \delta y, \delta z$ ao caso particular de seus respectivos deslocamentos espaciais $dp, dq, dr, etc, dx, dy, dz$, quando a disposição dos corpos no sistema é independente do tempo. Desse modo, a equação (1.1) tomaria a forma: $\sum \{(dxd^2x + dyd^2y + dzd^2z)/2dt^2 + Pdp + Qdq + Rdr + etc\}m = 0$. Como os últimos três termos são a diferencial total de uma função Π dependente de p, q, r, etc , ou seja, $d\Pi = Pdp + Qdq + Rdr + etc$, e sabendo que $d(dxdx) = 2dxd^2x$, portanto, $\int dxd^2x = (dx)^2/2$, então, integrando a última versão de (1.1), teremos: $\sum \{[(dx)^2 + (dy)^2 + (dz)^2]/dt^2 + \Pi\}m = F$, sendo F uma constante de integração. Identificando $[(dx)^2 + (dy)^2 + (dz)^2]/dt^2$ com o quadrado da velocidade do corpo, u^2 , chegamos, por fim, à simplificação:

$$\sum \left(\frac{u^2}{2} + \Pi \right) m = F \quad (1.2)$$

que expressa o princípio conhecido como conservação das forças vivas. De fato, $\sum mu^2/2$ é a soma da força viva de todos os corpos ou sistema, a qual é idêntica a $2F - 2\sum \Pi m$, que depende somente das forças acelerativas que atuam sobre os corpos. Quando o vínculo (*liaison*) entre os corpos não é dependente do tempo, então $2F - 2\sum \Pi m$ assume o mesmo valor tanto no caso de uma disposição qualquer dos corpos como de um sistema composto por corpos livres. Como esta é a condição adotada, a igualdade (1.2) reproduz o princípio da conservação da *vis viva* (cf.

LAGRANGE 1989, p. 208).

O último procedimento requer maior esforço algébrico. Diferenciando a equação (1.2) em relação à característica δ , obtém-se $\sum(u\delta u + \delta\Pi)m=0$, onde Π é função das variáveis p, q, r , etc., cuja variação deve se comportar de modo semelhante ao da diferenciação, isto é, $\delta\Pi = P\delta p + Q\delta q + R\delta r + \text{etc.}$. Substituindo esses resultados na equação (1.1), passa a valer $\sum(d^2x/dt^2 \cdot \delta x + d^2y/dt^2 \cdot \delta y + d^2z/dt^2 \cdot \delta z - u\delta u)m=0$. Agora, tendo em conta a identidade $d^2x\delta x + d^2y\delta y + d^2z\delta z = d(dx\delta x + dy\delta y + dz\delta z) - \delta(dx^2 + dy^2 + dz^2)/2$ e o fato do elemento infinitesimal do arco curvilíneo ser dado por $ds=udt$, com $ds=(dx^2+dy^2+dz^2)^{1/2}$, constrói-se a equação $\sum\{d(dx\delta x + dy\delta y + dz\delta z - u\delta u)/dt - \delta(uds)\}m=0$. Pelo fato de $\sum$ não ter relação com d e δ , a ordem das operações podem ser trocadas. Em seguida, integra-se a equação em relação a ds , o que resulta em $\sum(dx\delta x + dy\delta y + dz\delta z - u\delta u)m/dt - \int \delta \sum m u ds = \text{const.}$ Nesse último passo, a integração se dá entre um ponto inicial e final do espaço que correspondem a dois pontos da curva trajetória de cada corpo do sistema. Logo, o primeiro termo do lado esquerdo da igualdade deve ser determinado nos extremos x, y, z do trecho considerado da trajetória. O que é interessante e explica, ao mesmo tempo, o esforço algébrico empregado, é a dependência do mesmo em relação a $\delta x, \delta y, \delta z$. Estas variações, como já dito, são arbitrárias. Assim sendo, os valores que $\delta x, \delta y, \delta z$ assumem nos extremos de integração podem ser escolhidos em vista da simplificação do problema. Estes valores, tanto para o ponto inicial quanto para o final, são $\delta x=0, \delta y=0, \delta z=0$, os pontos extremos são fixos. Com isso, chega-se a $\int \delta \sum m u ds = 0$, que pode ainda ser escrita de outra forma pois a integração é intercambiável com δ e $\sum$. Finalmente,

$$\delta \sum m \int u ds = 0 \quad (1.3)$$

que significa que a variação da quantidade $\sum m \int u ds$ é zero, e, conseqüentemente, esta quantidade deve ser um máximo ou um mínimo. “Daí resulta o teorema geral, que, em um sistema qualquer, de corpos animados por forças mútuas de atração ou direcionadas a centros fixos, proporcionais a funções quaisquer das distâncias, as curvas descritas pelos diferentes corpos, e suas velocidades, são necessariamente tais que a soma dos produtos de cada massa pela integral da velocidade multiplicada pelo elemento da curva é um *maximum* ou um *minimum*, considerando o primeiro e o último ponto de cada curva como dado, de modo que as variações das coordenadas correspondentes a esses pontos sejam nulas. Este é o teorema ao qual nos referimos no final da primeira seção sob o nome de princípio da menor ação” (LAGRANGE 1989, p. 211).

A partir do princípio do trabalho virtual estendido à dinâmica pelo princípio de d'Alembert, por meio de diferentes procedimentos, são obtidos os princípios fundamentais da mecânica. No primeiro procedimento, reescrever as coordenadas das forças e suas variações em função das coordenadas que descrevem o movimento dos corpos permite-nos estabelecer três equações, dada a arbitrariedade e independência das variações das coordenadas espaciais, que representam o princípio de conservação do movimento do centro de gravidade de Newton. A arbitrariedade das variações espaciais introduz e estabelece o carácter vetorial desse princípio. No segundo, como as variações são restringidas ao caso particular dos movimentos espaciais, esse carácter vetorial é perdido, resultando em uma única equação escalar que representa a conservação da *vis viva*. No terceiro, o carácter vetorial também é perdido, no entanto, a parametrização das trajetórias pelo elemento diferencial da curva torna possível encontrar uma quantidade cujo valor é um extremo máximo ou mínimo²¹. O estratagema de Lagrange possibilita, portanto, não apenas uma visão unitária da dinâmica – todos os princípios dessa ciência ou leis do movimento derivam de um único princípio mais fundamental –, mas sobretudo unificar estática e dinâmica, estabelecendo a Mecânica como ciência analítica axiomática.

Nesse contexto, um problema de grande relevância é o estabelecimento de um método por meio do qual se determinam as equações de movimento de um sistema qualquer. A proposta de Lagrange, simples e geral, é recorrer aos princípios do método das variações, que será apresentado de modo detalhado dada a centralidade do mesmo no presente estudo. No entanto, a discussão sobre os princípios da Mecânica oferecida por Lagrange no início da parte dedicada à Dinâmica não vem, com isso, posta de lado como mera curiosidade histórica. Ela exerce um papel fundamental no formalismo lagrangiano, como veremos no momento oportuno.

Seja α uma função qualquer de $x, y, z, \text{ etc}, dx, dy, dz, \text{ etc}, d^2x, d^2y, d^2z, \text{ etc}$, expressa também em outras coordenadas $\xi, \psi, \phi, \text{ etc}, d\xi, d\psi, d\phi, \text{ etc}, d^2\xi, d^2\psi, d^2\phi, \text{ etc}$. Vamos, agora, realizar uma espécie de experimento matemático: impôr uma mudança infinitesimal virtual na posição, em analogia com o cálculo ordinário, sobre o conjunto de variáveis que definem α . A virtualidade de tal mudança opõe-se à atualidade da mudança em relação a uma variável independente, característica do cálculo diferencial, e que, em mecânica, se dá no tempo, possui uma duração. A virtualidade extrapola os limites da atualidade: os deslocamentos possíveis são

21 Lagrange não extrai o princípio de conservação do momento do movimento de rotação de Euler a partir da equação (1), na *Mécanique analytique*.

todos e imediatos, sem o concurso do tempo. Tal mudança virtual e infinitesimal, como se pode notar, é intencional, ou seja, dispomos dela – da sua forma e especificações – conforme mais convenha à natureza do problema. Obviamente, dispomos da variação na posição, não das consequências desta sobre a função, sobre a variação da função. Euler pôs as bases desse novo cálculo, mas antes dele, John Bernoulli havia resolvido o problema da brachistochrone (1696) – curva de menor tempo de descenso entre dois pontos – usando rudimentos do processo variacional. Foi Lagrange, no entanto, quem introduziu o símbolo especial δ para o processo de variação, o qual, como processo infinitesimal, produz um efeito semalhante na forma (da função) ao processo de diferenciação, mas não se deve esquecer que d refere-se a um processo atual, enquanto δ a um processo virtual (cf. LANCZOS 1970, pp. 38-39). Na obra *Mécanique*, esta ferramenta vem simplesmente utilizada, sem preocupações com o rigor ou esclarecimentos conceituais, mas isso, diria Truesdell, não é de se surpreender, é próprio de Lagrange, que está mais interessado em verificar a validade de seu formalismo (cf. TRUESDELL 1968, p. 173). Retomando o fio do discurso, diferenciando α em relação à característica δ :

$$\begin{aligned}\delta\alpha &= \frac{\delta\alpha}{\delta x}\delta x + \frac{\delta\alpha}{\delta dx}\delta dx + \frac{\delta\alpha}{\delta d^2x}\delta d^2x + etc + \frac{\delta\alpha}{\delta y}\delta y + \frac{\delta\alpha}{\delta dy}\delta dy + \frac{\delta\alpha}{\delta d^2y}\delta d^2y + etc \\ &\quad + \frac{\delta\alpha}{\delta z}\delta z + \frac{\delta\alpha}{\delta dz}\delta dz + \frac{\delta\alpha}{\delta d^2z}\delta d^2z + etc. \\ &= \frac{\delta\alpha}{\delta \xi}\delta \xi + \frac{\delta\alpha}{\delta d\xi}\delta d\xi + \frac{\delta\alpha}{\delta d^2\xi}\delta d^2\xi + etc + \frac{\delta\alpha}{\delta \psi}\delta \psi + \frac{\delta\alpha}{\delta d\psi}\delta d\psi + \frac{\delta\alpha}{\delta d^2\psi}\delta d^2\psi + etc \\ &\quad + \frac{\delta\alpha}{\delta \varphi}\delta \varphi + \frac{\delta\alpha}{\delta d\varphi}\delta d\varphi + \frac{\delta\alpha}{\delta d^2\varphi}\delta d^2\varphi + etc.\end{aligned}$$

Mudando a ordem das operações δd , δd^2 , etc para $d\delta$, $d^2\delta$, etc e integrando em relação a d , a técnica de integração por partes faz desaparecer todos os sinais duplos $d\delta$, $d^2\delta$, etc, resultando em uma equação da forma:

$$\int (A\delta x + B\delta y + C\delta z + etc) + Z = \int (A'\delta \xi + B'\delta \psi + C'\delta \varphi + etc) + Z' \quad (1.4)$$

sendo

$$\begin{aligned}A &= \frac{\delta\alpha}{\delta x} - d\left(\frac{\delta\alpha}{\delta dx}\right) + d^2\left(\frac{\delta\alpha}{\delta d^2x}\right) - etc \\ B &= \frac{\delta\alpha}{\delta y} - d\left(\frac{\delta\alpha}{\delta dy}\right) + d^2\left(\frac{\delta\alpha}{\delta d^2y}\right) - etc \\ C &= \frac{\delta\alpha}{\delta z} - d\left(\frac{\delta\alpha}{\delta dz}\right) + d^2\left(\frac{\delta\alpha}{\delta d^2z}\right) - etc\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
A' &= \frac{\delta\alpha}{\delta\xi} - d\left(\frac{\delta\alpha}{\delta d\xi}\right) + d^2\left(\frac{\delta\alpha}{\delta d^2\xi}\right) - etc \\
B' &= \frac{\delta\alpha}{\delta\psi} - d\left(\frac{\delta\alpha}{\delta d\psi}\right) + d^2\left(\frac{\delta\alpha}{\delta d^2\psi}\right) - etc \\
C' &= \frac{\delta\alpha}{\delta\varphi} - d\left(\frac{\delta\alpha}{\delta d\varphi}\right) + d^2\left(\frac{\delta\alpha}{\delta d^2\varphi}\right) - etc \\
Z &= \left[\frac{\delta\alpha}{\delta dx} - d\left(\frac{\delta\alpha}{\delta d^2x}\right) + etc \right] \delta x + \frac{\delta\alpha}{\delta d^2x} d\delta x + etc + \left[\frac{\delta\alpha}{\delta dy} - d\left(\frac{\delta\alpha}{\delta d^2y}\right) + etc \right] \delta y + \frac{\delta\alpha}{\delta d^2y} d\delta y + etc \\
&+ \left[\frac{\delta\alpha}{\delta dz} - d\left(\frac{\delta\alpha}{\delta d^2z}\right) + etc \right] \delta z + \frac{\delta\alpha}{\delta d^2z} d\delta z + etc \\
Z' &= \left[\frac{\delta\alpha}{\delta d\xi} - d\left(\frac{\delta\alpha}{\delta d^2\xi}\right) + etc \right] \delta\xi + \frac{\delta\alpha}{\delta d^2\xi} d\delta\xi + etc + \left[\frac{\delta\alpha}{\delta d\psi} - d\left(\frac{\delta\alpha}{\delta d^2\psi}\right) + etc \right] \delta\psi + \frac{\delta\alpha}{\delta d^2\psi} d\delta\psi + etc \\
&+ \left[\frac{\delta\alpha}{\delta d\varphi} - d\left(\frac{\delta\alpha}{\delta d^2\varphi}\right) + etc \right] \delta\varphi + \frac{\delta\alpha}{\delta d^2\varphi} d\delta\varphi + etc
\end{aligned}$$

Diferenciando a equação (1.4), obtém-se: $A\delta x + B\delta y + C\delta z + etc - A'\delta\xi - B'\delta\psi - C'\delta\varphi - etc = dZ' - dZ$. O lado direito dessa equação é uma diferencial exata de $Z' - Z$, em relação à característica d , o que exige que o lado esquerdo também o seja, independentemente da característica δ . Mas isso é impossível já que os termos do lado esquerdo contêm somente variações δx , δy , δz , *etc*, $\delta\xi$, $\delta\psi$, $\delta\varphi$, *etc* e nada de diferenciais dessas variações. Portanto, cada membro deve ser igual a zero, o que redundará nas equações:

$$\begin{aligned}
A\delta x + B\delta y + C\delta z + etc &= A'\delta\xi + B'\delta\psi + C'\delta\varphi + etc \\
dZ &= dZ'
\end{aligned} \tag{1.5}$$

O artifício exposto nesta última parte é geral, puro cálculo variacional. De fato, a função α não corresponde a nenhuma grandeza ou princípio físico em concreto, nem possui um significado físico em si. É verdade que o tratado de Lagrange versa sobre a mecânica e que as variáveis das quais α depende são coordenadas espaciais e suas velocidades, mas nada impede, dada a generalidade dos princípios variacionais, estender a aplicação do método a coordenadas generalizadas. Este fato é de extrema relevância em vista do debate a respeito da interpretação e do alcance do formalismo lagrangiano.

É preciso agora, dando continuidade à exposição, voltar à equação (1.1): queremos expressar o lado esquerdo desta em função de outras variáveis. Antes, porém, para facilitar as operações, vamos designar $\Gamma = \sum (d^2x/dt^2 \cdot \delta x + d^2y/dt^2 \cdot \delta y + d^2z/dt^2 \cdot \delta z)m$ e $\Delta = \sum (P\delta p + Q\delta q + R\delta r + etc)m$, cuja soma, como é óbvio, é nula. A comparação entre a expressão de Γ e a equação (1.5), sugere a seguinte atribuição: $A = -d^2x$, $B = -d^2y$, $C = -d^2z$, que só pode se

originar de uma função $\alpha=(dx^2+dy^2+dz^2)/2^{22}$. Apesar de não dizer muito a respeito da forma de α após a transformação de variáveis, o fato dela conter apenas diferenciais de primeira ordem, dx, dy, dz , faz com que descartemos os termos que manifestam a dependência da mesma em relação a diferenciais superiores. Sendo assim, limitamos os termos das sequências A', B', C' a: $A'=\delta\alpha/\delta\dot{\xi}-d(\delta\alpha/\delta d\dot{\xi})$, $B'=\delta\alpha/\delta\dot{\psi}-d(\delta\alpha/\delta d\dot{\psi})$, $C'=\delta\alpha/\delta\dot{\phi}-d(\delta\alpha/\delta d\dot{\phi})$. Para evitar confusões, chamaremos a função α no contexto da dinâmica de T . Então $\Gamma=\{d(\delta T/\delta d\dot{\xi})-\delta T/\delta\dot{\xi}\}\delta\dot{\xi}+\{d(\delta T/\delta d\dot{\psi})-\delta T/\delta\dot{\psi}\}\delta\dot{\psi}+\{d(\delta T/\delta d\dot{\phi})-\delta T/\delta\dot{\phi}\}\delta\dot{\phi}$. O caso de Δ é mais simples. De fato, Δ depende das distâncias p, q, r , etc que, como fizemos acima, são escritas diretamente em função das coordenadas. No caso de uma mudança de variáveis, basta expressá-las agora em função das novas coordenadas. O mesmo é feito com Δ , após, porém, expressá-la como no segundo procedimento, isto é, $\Delta=\delta\sum IIm$, e definir $V=\sum IIm$. Assim, $\Delta=\delta V=\delta V/\delta\dot{\xi}\cdot\delta\dot{\xi}+\delta V/\delta\dot{\psi}\cdot\delta\dot{\psi}+\delta V/\delta\dot{\phi}\cdot\delta\dot{\phi}+\delta V/\delta d\dot{\xi}\cdot\delta d\dot{\xi}+\delta V/\delta d\dot{\psi}\cdot\delta d\dot{\psi}+\delta V/\delta d\dot{\phi}\cdot\delta d\dot{\phi}+etc$. Com Γ e Δ transformadas, podemos retornar à equação (1.1) e substituí-las. O resultado é a equação: $\{d(\delta T/\delta d\dot{\xi})-\delta T/\delta\dot{\xi}+\delta V/\delta\dot{\xi}\}\delta\dot{\xi}+\{d(\delta T/\delta d\dot{\psi})-\delta T/\delta\dot{\psi}+\delta V/\delta\dot{\psi}\}\delta\dot{\psi}+\{d(\delta T/\delta d\dot{\phi})-\delta T/\delta\dot{\phi}+\delta V/\delta\dot{\phi}\}\delta\dot{\phi}=0$. Repare que não aparecem termos multiplicados por δd , δd^2 , etc, todos, por sinal, seriam oriundos de δV . Estes são idênticos a zero dado que em Γ não comparecem termos semelhantes. Por fim, denominando os termos entre chaves, respectivamente, de Ξ, Ψ, Φ , temos a equação:

$$\Xi\delta\dot{\xi}+\Psi\delta\dot{\psi}+\Phi\delta\dot{\phi}+etc=0 \quad (1.6)$$

cuja forma mais familiar, a da equação de Euler-Lagrange, surge quando as funções T e V são agrupadas em outra função, a lagrangiana, $L=T-V$. Recapitulando, entre a equação (1.5), derivada somente dos princípios variacionais, e a equação (1.6), foi necessário recorrer ao princípio do trabalho virtual adaptado à dinâmica, expresso por (1.1), para se obter as equações de movimento do sistema. Esta intermediação de (1.1) era esperada, pois, diferentemente, como extrair conteúdo físico, como o contido nas equações de movimento (1.6), senão de um princípio de natureza semelhante, como (1.1)? É razoável outra coisa? Não! Para Lagrange, não é possível uma identificação direta entre princípios mecânicos e princípios variacionais: as equações oriundas do método variacional transformam-se em equações de movimento através do recurso ao princípio fundamental da mecânica. Portanto, é preciso cautela ao dizer que Lagrange reduziu a mecânica a um campo da análise matemática. Se, com tal redução, se quer

22 Consideramos d^2x, d^2y, d^2z e não $d^2x/dt^2, d^2y/dt^2, d^2z/dt^2$ para evitar um volume excessivo de símbolos nas expressões matemáticas. O que foi dito no corpo do texto vale igualmente quando as diferenciais são substituídas por derivadas em relação ao tempo. Para tanto, basta pensar que as variações espaciais se dão imediatamente, isto é, $\delta t=0$.

afirmar que é possível derivar equações de movimento – conteúdo físico – somente da análise e seus princípios variacionais, então semelhante afirmação é, falando rigorosamente, falsa.

Por outro lado, a intermediação de (1.1) é de natureza especificadora, mais concretamente, trata-se de uma especificação com valor semântico (interpretativo). O método variacional é geral, tais como também a função α e os dois sistemas de coordenadas. Para se concretizar, estes mesmos precisam ser dados. O recurso a (1.1) serviu justamente para isso, fornecendo candidatos a A, B, C de (1.5). Houve uma especificação, mas uma que nos permite passar da generalidade do método variacional à especificidade definida pelo âmbito regido pelo princípio (1.1), o âmbito da Mecânica em seus dois campos, a estática e a dinâmica. Ainda estamos longe do problema concreto de mecânica que era recorrente nas obras de Euler, enquanto na *Mécanique analytique* eles comparecem somente na segunda metade do livro, depois que o formalismo está construído, e como exemplos extensos. Posteriores especificações devem ser impostas para se chegar a isto. Voltando à intermediação de (1.1), a especificação que vem realizada não é apenas algébrica, dando forma algébrica às funções e variáveis envolvidas, mas sobretudo semântica: ela confere conteúdo, mecânico no caso, ao problema variacional. Agora podemos falar propriamente de uma interpretação. A função α e as coordenadas passam a se referir a grandezas físicas envolvidas no movimento de massas.

Na transformação envolvida na origem da equação (1.6), as novas variáveis podem ser do mesmo número das variáveis originais e descrever totalmente o sistema. Nesse caso, $\delta\zeta, \delta\psi, \delta\varphi$ são absolutamente indeterminadas e independentes, resultando em três equações $\Xi=0, \Psi=0, \Phi=0$, que determinam o comportamento do sistema. Este tipo de sistema é chamado livre. Há casos, porém, em que as coordenadas não são independentes, impedindo a passagem direta às equações $\Xi=0, \Psi=0, \Phi=0$. Há, neste caso, relações ocultas, uns vínculos entre as variações $\delta\zeta, \delta\psi, \delta\varphi$, etc, que precisam ser extraídos ou manifestos para que as equações de movimento apareçam. A técnica desenvolvida por Lagrange para agregar a informação referente aos vínculos ao problema do movimento, é o método dos multiplicadores indeterminados. Sejam $L=0, M=0, N=0$, etc funções de ζ, ψ, φ , etc, que correspondem aos vínculos do sistema. Multiplicando por um coeficiente indeterminado a variação de cada uma dessas funções e somando a (1.6), encontramos:

$$\Xi\delta\zeta + \Psi\delta\psi + \Phi\delta\varphi + etc + \lambda\delta L + \mu\delta M + \nu\delta N + etc = 0 \quad (1.7)$$

o que sempre pode ser feito, pois $\lambda\delta L + \mu\delta M + \nu\delta N + etc = 0$, dado que cada função L, M, N , etc é

identicamente nula. Estas funções, como vínculos, são condições cinemáticas auxiliares, ou simplesmente condições auxiliares do específico problema variacional, envolvendo as coordenadas espaciais. Este método é equivalente à técnica de eliminação de incógnitas de um sistema de equações. No sistema formado pela equação de movimento e as condições auxiliares, cada uma destas últimas pode ser pensada como uma equação que permite a substituição e eliminação de uma incógnita nas equações restantes. Por isso, um vínculo, segundo esta técnica, implica na eliminação de uma variável ou na diminuição de um grau de liberdade do sistema. Às vezes, porém, não é fácil implementar a substituição de variáveis, especialmente quando se trata de equações diferenciais, que é o caso recorrente em mecânica. O método dos multiplicadores de Lagrange, neste âmbito, é mais conveniente, pois, além de preservar as simetrias entre as variáveis, ao não diferenciá-las em dependentes e independentes, abarca também condições auxiliares entre as diferenciais das coordenadas²³. Voltando à questão que nos ocupa, δL é expandida do seguinte modo: $\delta L = (\delta L / \delta \xi) \cdot \delta \xi + (\delta L / \delta \psi) \cdot \delta \psi + (\delta L / \delta \varphi) \cdot \delta \varphi + etc$, não explicitando os termos de ordem superior, que, por causa de (1.7), são identicamente nulos. Procedendo igualmente em relação a δM e δN e substituindo em (1.7), obtemos as equações:

$$\begin{aligned}\Xi + \lambda \frac{\delta L}{\delta \xi} + \mu \frac{\delta M}{\delta \xi} + \nu \frac{\delta N}{\delta \xi} + etc &= 0 \\ \Psi + \lambda \frac{\delta L}{\delta \psi} + \mu \frac{\delta M}{\delta \psi} + \nu \frac{\delta N}{\delta \psi} + etc &= 0 \\ \Phi + \lambda \frac{\delta L}{\delta \varphi} + \mu \frac{\delta M}{\delta \varphi} + \nu \frac{\delta N}{\delta \varphi} + etc &= 0\end{aligned}\tag{1.8}$$

Vê-se que há quantas equações como o número de variáveis ξ, ψ, φ , etc, mais o próprio número de condições auxiliares L, M, N , etc. Apenas para exemplificar, em um sistema com três variáveis e duas condição auxiliar $L=0$ e $M=0$, as equações (1.8) se reduziriam a: $\Xi + \lambda \delta L / \delta \xi + \mu \delta M / \delta \xi = 0$, $\Psi + \lambda \delta L / \delta \psi + \mu \delta M / \delta \psi = 0$, $\Phi + \lambda \delta L / \delta \varphi + \mu \delta M / \delta \varphi = 0$, mais $L=0$ e $M=0$, um total de cinco equações para se determinar cinco incógnitas $\xi, \psi, \varphi, \lambda$ e μ . Esta é uma característica geral do método de Lagrange, o qual transforma um sistema de n variáveis e m condições auxiliares, que redundaria em um problema de $n-m$ incógnitas e $n-m$ equações, pela técnica de substituição direta, em um problema de $n+m$ incógnitas e $n+m$ equações. A vantagem dele consiste justamente nisso, em permitir o uso de coordenadas em excesso, que, em mecânica, pode ser de grande utilidade, além de preservar a simetria das coordenadas ao

²³ Condições auxiliares na forma de relações entre as coordenadas do sistema são chamadas holonômicas; quando as relações são expressas segundo formas não integráveis das diferenciais das coordenadas, as condições auxiliares são ditas não holonômicas.

tornar desnecessário distinguir entre variáveis dependentes e independentes (cf. LANCZOS 1970, pp. 43-48).

Há uma vantagem mais, de natureza formal. Os multiplicadores de Lagrange permitem descrever qualquer sistema mecânico como um sistema inteiramente livre de vínculos. Daí a razão de introduzir os termos λL , μM , νN na equação geral de movimento (ou equilíbrio): eles possibilitam tratar os corpos como livres, onde as variáveis e suas variações voltam a ser independentes (cf. DUGAS 1988, p. 338).

Esta é a técnica pela qual a mecânica Lagrangiana pode ser formulada e que nas equações de movimento passa a prescindir do conceito de força. O projeto de uma mecânica onde o conceito de força é ausente e os efeitos destas são atribuídos a vínculos existia já, pelo menos, desde d'Alembert (cf. ROSA 1989, pp. 72-73). Com isso, a algebrização realizada por Euler passa a um segundo estágio. As forças impressas, como um conceito primário e independente, característico ao formalismo newtoniano de cunho sintético e ao euleriano mais algébrico, não se prestam a uma descrição em termos das coordenadas do sistema. Elas são, em geral, irreduzíveis. Somente em alguns casos as forças são determinadas pela distância e por outras propriedades mecânicas, como a massa. Um exemplo é a própria força gravitacional. Ao optar pela via de d'Alembert, Lagrange consegue representar mesmo as forças impressas em termos de tempo, espaço e velocidade. Torna-se possível, pela primeira vez após o *Principia* de Newton, prescindir totalmente do conceito de força (cf. TRUESDELL 1968, p. 132).

A mecânica newtoniana, ao contrário do que poderia se imaginar nesse momento da exposição, não caiu no ostracismo. Ela resistiu e sobreviveu, o que fez com que a ciência mecânica se desenvolvesse conforme duas linhas. A primeira prioriza o conceito de força, medida através da quantidade de movimento, com as peculiaridades próprias que ela traz à descrição dos fenômenos, entre eles o carácter vetorial das grandezas físicas. É a chamada mecânica geométrica (sintética) ou vetorial, cujo método exige a identificação de todas as forças atuantes sobre um dado corpo em cada instante para a determinação da equação de movimento do mesmo. A segunda, inspirada em Leibniz, destaca a *vis viva*, força viva, como efeito da ação das forças, as quais comparecem somente indiretamente via uma quantidade mais básica, a função trabalho do princípio do trabalho virtual. Mais tarde a *vis viva* foi denominada energia cinética e a função trabalho, energia potencial. Assim, estas duas quantidades fundamentais, sendo escalares e exprimíveis em termos das coordenadas do sistema,

caracterizam a segunda linha como mecânica energética ou analítica.

A coexistência dessas duas linhas motivou, no final do século XIX, um debate que extrapolou o âmbito da mecânica, alcançando os próprios fundamentos da ciência física. Trata-se da discussão entre mecanicistas e empiristas (ou fenomenologistas). Entre os representantes da posição radical a favor do mecanicismo²⁴, vale a pena citar o alemão Helmholtz, para quem o objetivo da ciência física é reduzir os fenômenos naturais a imutáveis forças atrativas ou repulsivas. Sendo este o objetivo da ciência, toda a física vem reduzida à mecânica e a seus fundamentos. Nesta visão, os axiomas da mecânica não são apenas leis factuais e empíricas, mas, como axiomas e teoremas da geometria, verdades necessárias. A mecânica, desde esta ótica, torna-se o alicerce de todos os campos da Física; todo conhecimento sobre os fenômenos físicos passa a ser redutível à mecânica, a choques e interações a distância entre os átomos; os fenômenos ou leis de quaisquer ciências físicas encontrariam nas leis do movimento da dinâmica sua razão última. Esta redutibilidade do saber referente à realidade física, como advoga o mecanicismo, é uma consequência direta da interpretação/estabelecimento da mecânica como/em metafísica: a mecânica, como ciência, refere-se à necessidade da realidade.

Os empiristas negam tanto uma quanto a outra coisa ao identificar a realidade com o produto das nossas sensações, cujo significado não é mais que o de uma verificação empírica. Forças, por exemplo, não possuem uma realidade senão aquela relacionada com os efeitos no movimento. Atribuir-lhe, ao contrário, significado metafísico é deixar de fazer ciência e passar à filosofia, metafísica, cosmologia. Por isso, empiristas, como Mach, Hertz e Duhem, sublinharam tanto a necessidade de se banir o conceito de força da Física, como modo de evitar contaminações metafísicas indesejáveis à ciência. Nesse contexto, formulações da mecânica analítica, que prescindiam de tal conceito ou que o concebiam descritivamente, como a de Lagrange e a de Hamilton acabam por cativar aqueles que anseiam por uma ciência descomprometida com a metafísica. No entanto, falar de interpretações – mecanicistas, empiristas, convencionalistas, etc – de teorias é tarefa ingrata, especialmente passível a partidarismos. E uma providência básica para se evitar semelhante risco é formular a questão em termos mais rigorosos. Este é o objetivo do próximo capítulo, onde a ênfase será posta sobre o assim chamado carácter a-mecânico e a-metafísico do formalismo analítico.

24 A visão mecanicista da natureza, adotada neste trabalho, é a descrita por Chiappin em (CHIAPPIN 2013).

1.5 O cálculo como mecanização da matemática

Antes, porém, este esboço da história da matematização da mecânica reclama um breve resumo e uma conclusão. Para Galileu, a matemática é a linguagem da natureza, que ele flexibilizou em relação à teoria das proporções de Euclides, para melhor representar o movimento, seja o uniforme seja o uniformemente variado. Enquanto a uniformidade do movimento serve, como uma luva, para ilustrar a própria teoria das proporções, a proporcionalidade entre velocidade e tempo no movimento uniformemente acelerado, que culmina na geometrização do movimento sub-lunar, cria uma tensão de carácter epistemológico na direção de um universo unificado. A ferramenta em mãos dos geômetras, a teoria das proporções, não é trocada, apenas melhorada, aperfeiçoada em vista de tal objetivo. É Descartes quem propõe outra ferramenta: as proporções são trocadas por equações na geometria analítica. Curiosamente, porém, a ferramenta não vem utilizada por ele para moldar a mecânica. Nem Newton o faz, pelo menos o Newton do *Principia*. Nesta obra, na qual é erigida a ciência da dinâmica, a ferramenta é a mesma de Galileu auxiliada por uma geometria dinamizada através do método das primeira e última razões. Concomitantemente, ‘por gosto pessoal’, Newton também se serviu da ferramenta proposta por Descartes para modelar questões de matemática pura e de filosofia natural. O método que ele concebe é o chamado método das fluxões, sua versão do cálculo diferencial, resgatado em parte nas disputas sobre a anterioridade do mesmo em relação ao *Nova methodus* de Leibniz. A partir daí, começa o trabalho de tradução da mecânica à linguagem da análise matemática, cujo maior promotor foi Euler. Em poucos anos, cerca de vinte, Newton viu seu *Principia*, escrito com relativo rigor geométrico, tornar-se praticamente ininteligível à maioria dos físicos e matemáticos jovens do início do século XVIII. Este fato, por si só, atesta os sucessos e promessas de bem sucedidas adaptações da mecânica à nova linguagem. A obra de Euler sobre dinâmica é vastíssima e de cunho preponderantemente newtoniano. É ele, por exemplo, quem apresenta pela primeira vez a segunda lei do movimento de Newton na forma $F=ma$, mas, ao mesmo tempo, não se restringe à mecânica. Suas contribuições para a formulação do princípio do trabalho virtual, o princípio de menor ação e a utilização do cálculo variacional põem as bases da mecânica analítica de Lagrange.

Nesta história, os geômetras ou físicos matemáticos dispunham, em cada momento, de umas ferramentas concretas para descrever o movimento conforme lhes parecia ocorrer na natureza. Muitas vezes, senão sempre, estas ferramentas não apresentavam a versatilidade

requerida para tanto. Nesses casos, as ferramentas vinham flexibilizadas ou aperfeiçoadas, como ocorreu com a teoria das proporções nas mãos de Galileu e com a geometria nas mãos de Newton. Em ambos, há considerável continuidade com a tradição tanto referente à matemática (forma) quanto referente à física (conteúdo). Algo diferente se dá com o aparecimento da análise. Apesar de ser possível, se nos restringimos à matemática, encontrar um elo entre teoria das proporções e álgebra das equações, em mecânica, tal elo situa-se entre geometria clássica e geometria analítica e abre espaço a uma ruptura formal. Quando traduzida algebricamente, a mecânica sintética, por influência da teoria de Newton, estabelece-se como um formalismo onde as forças são grandezas fundamentais. Semelhante posição epistemológica confere às forças, na visão de muitos, certo carácter metafísico. A mecânica analítica de Lagrange, ao contrário, instituiu-se como um formalismo livre de compromissos metafísicos. Do ponto de vista histórico, portanto, a matematização da mecânica não é um processo filosoficamente inócuo, mas afeta tanto a visão que temos da natureza como, por consequência, a caracterização da atividade do geômetra ou físico matemático.

A identificação do tempo como grandeza física foi fundamental para a descoberta de Galileu da proporcionalidade entre espaço e o quadrado do tempo no movimento de graves em queda livre ou descendo por um plano com inclinação constante. Daí à forma parabólica do movimento de projéteis na superfície da Terra, basta impor a composição do mesmo em um movimento horizontal uniforme e um movimento vertical uniformemente acelerado. O tempo continuou sendo uma grandeza fundamental para a matematização da filosofia natural de Newton. Em primeiro lugar, é demonstrada a segunda lei de Kepler de proporcionalidade entre o tempo e a área varrida pelo segmento de reta que liga o corpo ao centro fixo das forças, em um problema de forças centrais. Esta geometrização é que permite, através do método das primeiras e últimas razões, encontrar a fórmula da força centrípeta, a qual, quando a trajetória é elíptica, é inversamente proporcional ao quadrado da distância ao centro, localizado em um dos focos da elipse. O método das primeiras e últimas razões é um processo dinâmico por meio do qual um ponto, A , de uma trajetória é infinitamente aproximado de outro ponto, B , da mesma trajetória. Por menor que seja a distância entre os dois, ela pode ser ainda menor. No limite infinitesimal, arcos são aproximados a segmentos de reta, secantes a tangentes, movimentos quaisquer a um movimento uniformemente acelerado, etc. Assim, uma trajetória inicialmente imaginada para ser composta por segmentos de reta percorridos em tempos iguais torna-se uma curva contínua quando o intervalo de tempo considerado é muito próximo de zero. Este é um

esboço da ideia de limite matemático tão cara ao cálculo diferencial. É por isso, entre outros motivos, que Stillwell defende a tese de que a mecânica foi um prerequisite psicológico, senão lógico, do cálculo: o cálculo seria um dos resultados do processo de mecanização da matemática (cf. STILLWELL 1989, p. 167).

Os problemas de mecânica, especialmente os relacionados ao movimento, constituíram o substrato de onde brotou o cálculo, o qual, como nova ferramenta, permitiu representações e resoluções mais simples desses mesmos problemas. A alteração do movimento parabólico de projéteis devido à resistência do ar na superfície da Terra pôde apenas ser mencionada e admitida por Galileu. Euler, cerca de um século depois, descreve o problema geral do movimento sob ação de uma força motora em um meio resistivo. O resultado é uma equação diferencial simples, cuja integração depende de se a força resistiva é linear ou quadraticamente proporcional à velocidade do móvel. Desse ponto de vista, a simplificação que a análise matemática acarretou à mecânica é inegável e vai além da mera descrição dinâmica dos problemas, abrangendo outros modos de abordá-los.

Este tipo de abordagem encerra completa e definitivamente a mecânica dentro da álgebra. A geometria, mesmo a geometria analítica das coordenadas cartesianas, é preterida a favor de uma ideia de coordenadas ou variáveis generalizadas. Agora sim o raciocínio pode abrir mão de imagens geométricas e eixos de coordenadas. Agora sim ele se tornou cego. Nesse contexto, o cálculo variacional é um instrumento imprescindível. De fato, com ele, os problemas de mecânica podem ser resumidos a encontrar o valor estacionário de uma função, $\delta F=0$.

Podemos recontar esta história de forma um pouco metafórica: era uma vez um tempo em que os geômetras, Galileu, Kepler e outros, dispunham apenas de figuras perfeitas – retas, círculos e cônicas – para pensar o movimento. Alguns anos depois, com a geometrização do tempo e a ideia de limite associada a esta, outros geômetras, sobretudo Huygens, Newton, incluindo Leibniz, precisavam se referir somente a segmentos de retas e a arcos de curvas quaisquer para falar do movimento. Então, anos mais tarde, o mestre Euler trabalhou muito para traduzir para a forma de letras e números quase tudo o que os antepassados haviam feito. Depois dele, os descendentes dos geômetras, os físicos matemáticos, começando por Lagrange, passaram a se preocupar menos com as letras e números e mais com o que se faz com eles. A última passagem desta estória destaca o fato da mecânica analítica surgir parcialmente do

método variacional, o qual, entre outras coisas, rendeu à mecânica um maior poder de representar a natureza e os movimentos em circunstâncias mais próximas das ditadas pela empiria. O abismo que separava a teoria da empiria perde largura e profundidade; continua existindo, mas não mais com as dimensões de outrora; torna-se mais simples a incorporação na representação teórica dos fatores físicos que intervêm na empiria, pois a linguagem da análise é muito mais ágil e versátil. A linguagem matemática como linguagem das formas perfeitas, não existentes na realidade (sub-lunar) por causa do movimento, fulgacidade, transitoriedade, efemeridade, incompletude, desvios, etc, da mesma, cede lugar a uma matemática, que, por causa de sua dinamicidade inerente, dá conta de tudo isso. O cálculo, se concordarmos com Stillwell, é a ferramenta para o estudo do movimento; não poderia ser diferente, posto que foi a partir do movimento local e para descrever o movimento local, que ele foi desenvolvido.

Desde este prisma, o próprio carácter instrumental do cálculo diferencial em vista do desenvolvimento da Mecânica deveria ser relativizado, ou, pelo menos, não posto em pé de igualdade com outros casos na história da Física, como a geometria diferencial e a Relatividade Geral, a teoria matricial e a mecânica quântica de operadores, a teoria das formas diferenciais e a termodinâmica de Carathéodory, etc. Nestes, a teoria matemática estava suficientemente desenvolvida, vindo incorporada à respectiva teoria física como a linguagem mais adequada para a representação sintática dos fenômenos. É justamente esta anterioridade do instrumento em relação ao campo dos fenômenos a ser formalizado, que falta no caso da Mecânica. Aqui, o desenvolvimento da física e da matemática se dão concomitantemente. Focando a atenção em Newton, o método da primeira e última razões, apesar de ser um argumento geométrico, encontra-se igualmente na base tanto do desenvolvimento da mecânica quanto da própria matemática e do método das fluxões. O novo campo da matemática aprimora a própria linguagem, a da análise diferencial, tendo em conta a linguagem da mecânica, dos fenômenos físicos associados ao movimento. Reconhecendo na linguagem uma dimensão, não exclusiva, de instrumento – a linguagem é inapelavelmente instrumento de comunicação, do fazer-se entender pelos outros – neste ponto da história, a mecânica, enquanto linguagem relativa ao movimento, é que vem feita instrumento de aperfeiçoamento da matemática. Em Euler, pelo contrário, predomina o uso instrumental da matemática. A análise infinitesimal é tanto a linguagem na qual a teoria mecânica é formulada quanto a técnica – via derivação ou integração – para a resolução dos problemas.

Esta discussão projeta um pouco de luz sobre o debate a respeito do platonismo de

Galileu. É esta uma questão difícil, que envolveu renomados filósofos e historiadores da ciência. Vimos que no platonismo, o recurso à matemática corresponde a um anseio de ‘salvar as aparências’ de algo que em si é ininteligível. Vimos também, que, apesar disso, diante da doutrina aristotélica da irrepresentabilidade matemática dos fenômenos naturais, tentativas ou êxitos de matematização da natureza são considerados como uma volta a Platão. Vimos, por fim, que não faz justiça a Galileu, nem a nenhum outro físico matemático, muito menos se tal juízo é dirigido a toda a ciência moderna, mascarar sua filosofia da ciência de platonismo. A classificação, referente à aplicação da matemática à natureza, no “ismo”, seja de Aristóteles, seja de Platão, é empobrecedor, na medida em que reduz as possibilidades de relação epistemológica entre matemática e natureza a um bipolarismo. Longe desse bipolarismo, Galileu refere-se à matemática como a linguagem da natureza. Mas para que serve uma linguagem? Para a comunicação entre interlocutores, neste caso, a comunicação entre a natureza, e por trás dela Deus, e os homens doutos nessa língua, os geômetras. A própria ideia cristã de criação do mundo (universo) a partir do nada por Deus, criação que corresponde a um designio divino de constituir o homem centro e ápice de sua obra, já teria muito a nos dizer sobre o modo como Galileu – homem pós Renascimento, mas também pós Reforma e pós Trento e Contra Reforma – colocaria o homem no universo. O argumento ao qual desejamos dar maior ênfase, no entanto, é de natureza histórico-psicológico. A matematização do movimento mostrou-se, desde Galileu, uma tarefa de adaptação e forja de ferramentas. A instrumentalização da matemática, de seus conceitos e operações, só é possível a mentes que a concebem como maleável, ajustável a um fim preciso. Por isso a história da matematização da mecânica é ao mesmo tempo a história da dinamização da matemática. A racionalização do movimento via a matemática é possível porque, ao mesmo tempo, a matemática expande sua capacidade de adaptação e acomodação à realidade pela maior proximidade em relação ao movimento, o qual possui sim uma integridade própria, pois funciona como uma fonte que incrementa o poder de racionalização da matemática.

Vimos também que o instrumento parece ser sempre a matemática, no entanto, no caso do cálculo diferencial, o que ocorre, historicamente, é uma simbiose da qual Física e Matemática se beneficiam. Até certo ponto, a mesma relação simbiótica poderia ser reconhecida no caso da mecânica analítica de Lagrange, mas a pesquisa histórica aqui relatada não é suficiente para se afirmar isto com rigor, pois faltam estudos sobre o desenvolvimento das técnicas variacionais, especialmente das técnicas anteriores a Lagrange. Voltando à questão do

platonismo, o cálculo variacional permitiu ao pensamento mecânico visualizar, além dos movimentos atuais e temporais, uma infinidade de outros, possíveis somente à imaginação, virtuais e atemporais. Longe de decretar um retorno às formas perfeitas, o cálculo variacional introduz uma dimensão a mais ao movimento. Se com o cálculo diferencial vinha determinado o movimento de um corpo ao longo de uma trajetória, com o cálculo variacional, uma série de trajetórias de uma mesma vizinhança entre dois pontos extremos do espaço são conjuntamente analisadas. Este é um passo a mais no processo de dinamização, de aproximação da matemática ao fulgaz, transitório, ao efêmero e incompleto; em uma palavra, do movimento. Tanto a matemática de Platão, cuja linguagem era aquela das formas perfeitas, quanto a realidade de Aristóteles, efêmera e incompleta, por isso aversa a ser descritas matematicamente, são concepções mais próprias dos antigos ou medievais. Os modernos, pelo contrário, concebem a matemática como a linguagem do movimento e veem na realidade (no universo), muitas vezes, o reflexo de formas matemáticas.

Atingido o objetivo do presente capítulo, cabe umas poucas palavras sobre uma tese paralela que de certo modo subjace a tudo quanto escrito. Como referido no corpo do capítulo, Duhem concebia a ciência do movimento moderna como continuadora daquela medieval, em particular, a escola italiana, e Galileu com ela, dialogava não tanto com Aristóteles, mas com a escola parisiense do século XIV. Ele, na verdade, demonstra-o com um detalhado estudo. Este veredito marca profundamente a visão duhemiana da história da ciência: a continuação ou evolução não é apenas uma nota da história da ciência. É um critério que os cientistas devem ter em conta no momento de formular teorias. Do contrário, seus trabalhos correrão o risco de serem suplantados por uma revolução nos paradigmas da ciência. Aqui está o núcleo: os paradigmas não são próprios, nem necessários, à ciência, os quais, ao serem incorporados, estabelecem um compromisso entre ciência e metafísica. As revoluções decorrem da mudança do substrato metafísico. Por isso Duhem advoga por uma ciência descomprometida metafisicamente, que assuma que seu papel é descrever fenômenos e não explicá-los. Deixada a metafísica para os cosmologistas, aos físicos resta o trabalho, não menos nobre, de encontrar estruturas matemáticas segundo as quais as teorias físicas são organizadas de modo cada vez mais simples, racional e abrangente.

Nesse sentido, o esboço de história da Mecânica, apenas concluído, vem de encontro a esta tese de Duhem: a Mecânica teria evoluído passando a cada novo formalismo, desde Newton, a ser expressa por meio de estruturas matemáticas cada vez mais racionais e

abrangentes. Mostra, por exemplo, como as leis empíricas descobertas por Galileu e Kepler, expressas na linguagem das proporções, são organizadas por Newton em uma teoria que, no fundo, é explicativa devido ao conceito de força. O trabalho de Euler significou uma simplificação em vista da aplicação da teoria, fato que por si só acarreta a concomitante ampliação do campo de aplicação da mesma, graças à substituição da geometria pelo cálculo diferencial. No último degrau, a teoria de Lagrange implementa uma simplificação conceitual, ao tornar supérfluo o conceito de força, reduzindo-o ao de vínculo, introduzido nas equações de movimento através dos multiplicadores de Lagrange. A substituição das forças pelos vínculos é que faz com que a teoria se restrinja a descrição dos movimentos, desconsiderando o que seriam as causas dos mesmos. Apesar de em casos simples, quando a força é conhecida, a mecânica newtoniana ser preferível, em boa parte porque ela (nos) é muito mais intuitiva; em casos complexos, quando são conhecidos apenas os vínculos e simetrias do movimento, é preferível utilizar a mecânica de Lagrange. O cálculo variacional, semanticamente especificado pelo princípio do trabalho virtual, é uma estrutura mais geral e abrangente de organização da mecânica. O cálculo diferencial vem abarcado por esta estrutura maior, pois os processos virtuais δ são mais gerais que os processos atuais d . O cálculo variacional tem mais a oferecer à Mecânica; não, porém, enquanto a incrementar o poder operacional da Mecânica, mas em vista de uma organização otimizada. Este é um dos objetos do próximo capítulo.

CAPÍTULO 2

O formalismo Lagrangiano e Hamiltoniano

A história que expomos no anterior capítulo, serviu-nos, entre outras coisas, para descrever a estrutura das duas formulações da mecânica: a sintética, de Newton e Euler, e a analítica, de Lagrange. Agora, a intenção é concentrar-nos no estudo do formalismo analítico, sua lógica e história, especialmente no campo da Mecânica. Neste estudo, uma ideia que irá se fazendo cada vez mais clara é como o formalismo analítico da mecânica, sobretudo depois das alterações implementadas por Hamilton, é na verdade um formalismo matemático e, portanto, uma linguagem passível de ser operada por outros saberes, além da mecânica²⁵. Para tanto, faz-se necessário olhar as teorias desde um patamar mais alto, metateórico. Porém, a passagem a subida a este nível exige algum esclarecimento terminológico. Mario Bunge defrontou-se com questões semelhantes no contexto da interpretação mecânica do formalismo lagrangiano. A terminologia empregada por ele fundamenta-se na distinção entre três aspectos comuns a toda teoria física, a saber, a formulação, a representação e a interpretação.

À formulação de uma teoria física corresponde o conjunto de regras por meio das quais traços gerais de uma classe de fenômenos são descritos. As regras são simplesmente as fórmulas verbais ou matemáticas utilizadas para este fim. Na teoria mecânica de Newton, as regras ou leis do movimento são apresentadas em uma fórmula verbal, no *Principia*, e em

25 Nesse sentido, o formalismo de Lagrange pode ser como que separado da mecânica, possuindo forma e estrutura próprias. No capítulo 2 de (CHIAPPIN 1990), Chiappin defende que para Duhem uma teoria física é um sistema de proposições logicamente conectadas, executado segundo uma abordagem sintática semelhante à do positivismo lógico. Tal sistema corresponde a um método abstrato. Um dos objetivos deste capítulo é mostrar que o próprio Hamilton interpretava o método criado por ele dessa mesma forma.

fórmulas matemáticas na obra de Euler. Quando falamos da formulação ou formalismo newtoniano estamos nos referindo à teoria mecânica que tem nas três leis do movimento seus fundamentos. Esta mesma formulação pode receber, como de fato ocorreu, uma representação geométrica, correspondente ao *Principia*, ou uma formulação algébrica, correspondente ao *Mechanica* de Euler. E isto é geral: uma teoria física pode ser representada de diferentes modos. Por exemplo, uma vez traduzidas as leis de movimento conformemente a um sistema de coordenadas, transformações de coordenadas geram representações diferentes da mecânica de Newton, nem todas, porém, fisicamente relevantes. Para garantir a significância física das representações oriundas de transformações de coordenadas é que são impostas condições de invariância, que acabam por selecionar as propriedades das transformações possíveis. Finalmente, uma teoria formulada e representada é interpretada quando é estabelecida uma correspondência entre os símbolos matemáticos, com suas associadas articulações linguísticas, e as quantidades físicas. No entanto, enquanto a representação e a interpretação são como os lados de uma moeda, a formulação é a moeda em sua unidade, que representa um valor. Qualquer formulação da Mecânica – o mesmo deve ser matizado para outros campos da Física visto que, por exemplo, há teorias termodinâmicas que podem ser interpretadas mecanicamente –, é uma unidade representada e interpretada: representada geométrica, algébrica ou analiticamente, e interpretada, obviamente, mecanicamente, isto é, fazendo referência a massas em movimento. Em outras palavras, toda formulação da mecânica é uma formulação na medida em que possui uma representação e uma interpretação. Diferentemente, a formulação ou não seria representada ou não seria mecânica. Não sendo representada, não possuiria um arcabouço matemático, para não ir mais longe; não sendo interpretada, o arcabouço matemático não teria um valor semântico mecânico. Isso é assim porque uma formulação, nas ciências naturais, consiste de uma sintaxe matemática com conteúdo semântico físico. No caso da mecânica newtoniana, o formalismo permite pelo menos duas representações sintáticas, a geométrica e a algébrica por meio do cálculo diferencial, permanecendo única a interpretação.

Em Física, cada formalismo é já uma matriz interpretativa da realidade. No entanto, teorias que recobrem semanticamente o mesmo campo da realidade física, não necessariamente remetem a um mesmo formalismo. A teoria de Lagrange, como foi visto, é tão mecânica quanto a de Newton, mas constitui um formalismo distinto, que se costuma designar por analítico. Apesar de se identificarem semanticamente, as mecânicas de Newton e de Lagrange constituem formalismos diferentes. Na verdade, a visão da realidade mecânica sustentada por cada um

destes dois formalismos é também ligeiramente diferente. Em Newton, os fenômenos mecânicos são explicados em termos de forças; em Lagrange, os mesmos são descritos em termos de vínculos. Ainda assim, ambos coincidem a respeito das equações que governam o movimento de um corpo.

Há outra diferença mais, de natureza metodológica e com interessantes consequências epistemológicas. Sempre que o formalismo newtoniano é estendido a outros campos da Física, como a óptica, a termodinâmica e a eletricidade, o efeito sobre estes será o de uma descaracterização semântica com a consequente mecanização dos mesmos. Isso foi o que ocorreu, por exemplo, com a óptica corpuscular de Newton, a teoria cinética dos gases e a eletrostática de cargas pontuais. Reproduz-se, no plano epistemológico, o mito do rei Midas: tudo aquilo com o qual o formalismo newtoniano entra em contato transforma-se em mecânica. Com o tempo, arraiga-se a convicção de que a compreensão dos fenômenos naturais – incluindo os químicos e biológicos em sua natureza mais profunda – só é possível se adotamos categorias mecânicas para explicá-los. É o império ou ditadura da Mecânica. Mesmo o formalismo newtoniano do *Principia*, onde o conceito de força não é definido – se falamos rigorosamente –, mas identificado causamente com a variação da quantidade de movimento, refere-se exclusivamente a corpos em movimento. Aí, a segunda lei do movimento – “a mudança de movimento é proporcional à força motora imprimida, e é produzida na direção da linha reta na qual aquela força é imprimida” – e a correlata ideia de força geometricamente construída, possuem valor semântico bem preciso. Mais tarde, quando os conceitos de peso e massa são distinguidos e o conceito de aceleração cinemática deixa de se ocultar atrás daquele de força, esta impressão se acentua, em parte, graças à caracterização da força como um conceito fundamental da mecânica (cf. CARNEIRO 1989, p. 34). Com isso, o carácter cosmológico da interpretação da mecânica newtoniana também se acentua: a primordialidade confere entidade (substancial) às forças, algo que já estava presente na possibilidade de interações a distância.

2.1 A função lagrangiana no formalismo analítico

Com teorias que se inspiram na mecânica de Lagrange as coisas ocorrem diferentemente. Para começar, o conceito chave é o potencial cinético ou função lagrangiana L , interpretado como o excesso de energia cinética em relação à energia potencial, $L=T-U$. Este aspecto do formalismo lagrangiano não foi suficientemente explorado no anterior capítulo, dada a preferência por

enfocar, naquele contexto, o problema do movimento e suas equações. Reapresentaremos brevemente o formalismo lagrangiano dando ênfase a este conceito. A inspiração, como era de se esperar, não muda: o ponto de partida é o princípio do trabalho virtual ou das velocidades virtuais modificado segundo o princípio de d'Alembert, que, escrito em uma notação mais conveniente, é

$$\sum_{i=1}^n m_i (\ddot{x}_i dx_i + \ddot{y}_i dy_i + \ddot{z}_i dz_i + d\Pi_i) = 0 \quad (2.1)$$

onde os dois pontos sobre as coordenadas cartesianas x, y, z indica a derivada segunda destas em relação ao tempo. Em comparação com a expressão do mesmo princípio do primeiro capítulo, as variações virtuais foram determinadas para variações diferenciais físicas, que acarreta em $\delta \rightarrow d$ e o termo referente às forças impressas foi substituído pela sua equivalente diferencial total $d\Pi$. Este sistema físico é composto por n massas, sendo que a i -ésima ocupa o i -ésimo ponto em um espaço tridimensional, o que implica na necessidade de $3n$ coordenadas cartesianas para a descrição completa do mesmo. Manejar problemas com tantas dimensões é tarefa dolorosa, mas há uma medida paliativa. Em vez de pensar no movimento de n massas em um espaço tridimensional, é mais confortável, mas ao mesmo tempo mais abstrato, pensar no movimento de uma única massa em um espaço de $3n$ dimensões (cf. DERIGLAZOV 2010, p. 30). Semelhante mudança de perspectiva é sugerida pela seguinte transformação de coordenadas:

$$\begin{aligned} x_i &= x_i(q_1 \dots q_n, t) \\ y_i &= y_i(q_1 \dots q_n, t) \\ z_i &= z_i(q_1 \dots q_n, t) \end{aligned}$$

Como as coordenadas cartesianas são, em princípio, independentes, as novas coordenadas – chamadas coordenadas generalizadas – também o são, a não ser que haja vínculos, como ocorre também com as cartesianas. Este espaço abstrato de $3n$ dimensões é denominado espaço de configuração, no qual a derivada temporal da coordenada cartesiana assume a forma

$$\dot{x}_i = \frac{\partial x_i}{\partial q_j} \dot{q}_j + \frac{\partial x_i}{\partial t}$$

e as derivadas temporais das novas coordenadas passam a constituir um corpo independente de variáveis. Nessa expressão, há uma soma no índice j que vai de 1 a n , o número de massas. Assim:

$$\frac{\partial \dot{x}_i}{\partial \dot{q}_j} = \frac{\partial x_i}{\partial q_j}$$

Obviamente, o mesmo vale para as outras coordenadas cartesianas, bastando trocar $x \rightarrow y, z$ para tanto. Estas identidades são de grande relevância no momento de exprimir o princípio de d'Alembert em termos das coordenadas generalizadas. O primeiro passo é escrever dx, dy, dz de (2.1) em termos das diferenciais das coordenadas generalizadas e, em seguida, substituí-las. Após isso, a regra da derivada do produto é utilizada para fazer desaparecer a derivada segunda das coordenadas cartesianas em relação ao tempo. Dessa forma, encontramos

$$\sum_{i=1}^n \left\{ \left[\frac{\partial}{\partial t} \frac{\partial}{\partial \dot{q}_j} \left(\frac{m}{2} (\dot{x}_i^2 + \dot{y}_i^2 + \dot{z}_i^2) \right) - \frac{\partial}{\partial q_j} \left(\frac{m}{2} (\dot{x}_i^2 + \dot{y}_i^2 + \dot{z}_i^2) \right) \right] dq_j + m_i \left(\ddot{x} \frac{\partial x_i}{\partial t} + \ddot{y} \frac{\partial y_i}{\partial t} + \ddot{z} \frac{\partial z_i}{\partial t} \right) dt + d\Pi \right\} = 0$$

As expressões idênticas que estão entre parênteses e multiplicam a diferencial dq_j , correspondem à *vis viva* de Leibniz ou energia cinética. Do mesmo modo que fizemos no primeiro capítulo, vamos nos referir a ela por T . Além disso, as diferenciais das coordenadas generalizadas são independentes da diferencial do tempo. Resta ainda $d\Pi$, para quem vamos supor uma expansão geral em termos das coordenadas generalizadas

$$d\Pi = \frac{\partial U}{\partial q_j} dq_j + \frac{\partial U}{\partial t} dt$$

onde U é a energia potencial. O primeiro termo dessa expansão, por ser proporcional às diferenciais das coordenadas generalizadas, une-se à *vis viva*. O segundo, junta-se ao termo proporcional a dt . Como V é função apenas das coordenadas espaciais e do tempo, ou seja, é independente das velocidades, podemos introduzir uma nova função $L = T - U$, que obedece à equação para cada coordenada generalizada:

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_j} - \frac{\partial L}{\partial q_j} = 0 \quad (2.2)$$

Esta é a equação de Euler-Lagrange, sendo L conhecida como a lagrangiana do sistema. Já o termo que multiplica dt reproduz a segunda lei de Newton. Ambas, tanto (2.2) quanto esta última, são válidas assumindo que as forças impressas são obtidas a partir da derivada espacial do potencial (cf. CORBEN 1994, pp. 78-80). Em concreto, a equação de Euler-Lagrange não seria identicamente nula, mas igual a uma espécie de força generalizada de efeito dissipativo. No final do presente capítulo se dirá brevemente algo sobre este tipo de sistemas. Agora, o foco

são os sistemas conservativos. Repare que existem quantas equações de Euler-Lagrange quanto sejam as coordenadas generalizadas. Se não há vínculos, esse número será igual a $3n$. Se há, o número será igual a $3n$ menos a quantidade de vínculos. A equação (2.2) corresponde às equações de movimento no espaço de configuração do sistema. Como o artifício empregado para construção desse espaço requer a substituição das n massas do espaço físico cartesiano por apenas uma no espaço abstrato de $3n$ dimensões, o movimento desta é descrito por um conjunto de equações diferenciais. Para acentuar a diferença, a cada massa no espaço cartesiano corresponde uma equação de movimento em notação vetorial, que se decompõe em três equações, uma para cada direção do espaço. No espaço de configuração existem várias equações de movimento, que não correspondem à decomposição de uma equação vetorial sobre as n coordenadas generalizadas.

Este formalismo exige a descrição do sistema através da função lagrangiana. É nesse sentido que a mecânica analítica de Lagrange é uma mecânica energética, pois L , é a diferença entre a energia cinética e a energia potencial – que não deixa de ser energia –, e é entendida em termos das coordenadas e das velocidades. Ou seja, a ênfase recai agora sobre a energia, mas isso não é acompanhado pela entização da mesma. A fenomenologia do movimento é completamente manifesta, em última instância, por distâncias, velocidades e vínculos, os quais substituem as forças, mas não do mesmo modo. Os vínculos são relações entre as coordenadas e suas derivadas que expressam as características e simetrias de um determinado sistema. As equações de Euler-Lagrange nos permitem conceber e construir um sistema mecânico de outra forma, que, por sua vez, presta-se mais facilmente à análise variacional. Vejamos. Na discussão principiológica da *Mécanique analytique*, Lagrange eleva o princípio da menor ação (ou da ação mínima), alterado em relação àquele de Euler, a princípio da Mecânica. A função lagrangiana e as equações que ela obedece viabilizam uma nova alteração. Para isso, definimos o valor médio da lagrangiana ao longo de uma curva $q^a(t)$ entre um intervalo fixo de tempo $[t_1, t_2]$

$$S[q] = \frac{1}{t_2 - t_1} \int_{t_1}^{t_2} dt L(q, \dot{q}, t) \quad (2.3)$$

Como o intervalo de tempo é fixo, a fração $1/(t_2 - t_1)$ pode ser omitida. Esta integral, sem a referida fração, é chamada a ação lagrangiana do sistema, a qual associa o número $S[q]$ a cada curva $q^a(t)$ entre os dois pontos fixos. Mais precisamente, $S[q]$ é uma funcional, que, como tal,

associa uma função de um conjunto de funções a um número real. Sendo $\mathcal{C}$ este conjunto de funções, a aplicação S é representada por $S:\mathcal{C}\rightarrow\mathbb{R}$ ou $S:q^a(t)\rightarrow S[q^a(t)] \in \mathbb{R}$, onde os colchetes são utilizadas justamente para indicar que se trata de uma funcional e não de uma função. Associando a $q(t_1)=q_1$ e $q(t_2)=q_2$ dois pontos fixos do espaço de configuração, $q^a(t)$ são curvas (funções) contínuas que interligam estes mesmos pontos, entre as quais há uma(s) que extremiza(m) o valor da funcional $S[q^a(t)]$. Mas quais são estas curvas? Na discussão de Lagrange, a ação $\int m \dot{u} ds$ de um sistema mecânico é um máximo ou um mínimo para curvas descritas, cujo elemento é ds , pelos corpos de diferentes massas m e velocidades u . O princípio se aplica caso ds e u correspondam, para cada massa, à curva descrita pelo corpo. Para uma curva virtual, por muito semelhante que fosse da trajetória física, o mesmo não se verificaria. A versão do princípio de menor ação em termos da função lagrangiana exige o mesmo compromisso com a realidade da curva: a curva que minimiza (ou maximiza) o valor da ação funcional em termos da lagrangiana L é aquela que o sistema ‘escolhe’ como trajetória do movimento. É simples provar a implicação entre a solução do problema de extremizar (minimizar ou maximizar) a ação funcional e a curva trajetória do movimento. Dada a dependência explícita de L , a variação da ação funcional pode ser escrita como:

$$\delta S[q] = \int_{t_1}^{t_2} d\tau \left(\frac{\partial L(q, \dot{q})}{\partial q^a} \delta q^a + \frac{\partial L(q, \dot{q})}{\partial \dot{q}^a} \delta \dot{q}^a \right)$$

onde o termo desenvolvido entre parênteses corresponde à variação da função lagrangiana. O segundo termo dentro dos parênteses pode ser escrito através de uma integração por partes, cujo novo resultado é:

$$\delta S[q] = \int_{t_1}^{t_2} dt \left(\frac{\partial L(q, \dot{q}, t)}{\partial q^a} - \frac{d}{dt} \frac{\partial L(q, \dot{q}, t)}{\partial \dot{q}^a} \right) \delta q^a + \frac{\partial L(q, \dot{q}, t)}{\partial \dot{q}^a} \delta q^a \Big|_{t_1}^{t_2}$$

O último termo, fora da integral, deve ser calculado nos extremos t_1 e t_2 , aos quais, como foi dito, correspondem pontos fixos no espaço de configuração $q(t_1)=q_1$ e $q(t_2)=q_2$. Esta é a razão da limitação da ação funcional a extremos fixos: pois aí $\delta q^a(t_1)=\delta q^a(t_2)=0$. Com isso, o termo fora da integral é identicamente nulo. Já sobre a integral, a integração por partes fez desaparecer a variação da coordenada generalizada em relação ao parâmetro t , permanecendo apenas δq^a . Dessa forma, para que $\delta S[q^a(t)]=0$, a expressão entre parênteses da equação acima deve ser igual a zero. Mas repare que a mesma é a equação de movimento (2.2). Portanto, a curva que minimiza ou maximiza a ação funcional é a curva dada pela equação de movimento do sistema.

Para assentar as ideias, é conveniente apresentar a resolução de um problema através do formalismo variacional. O escolhido é um problema clássico, não muito difícil. Além de ilustrar o procedimento próprio do formalismo analítico em discussão, o proposto exemplo se presta também como ocasião para comparar o poder explicativo deste com o do formalismo newtoniano.

2.2 O problema dos dois corpos

O problema de dois corpos sujeitos a uma força central é um dos problemas de mecânica clássica, com solução analítica, de maior importância. Os corpos com massas m_1 e m_2 são localizados, respectivamente, em um sistema de coordenadas cartesianas x, y por vetores $\mathbf{r}_1$ e $\mathbf{r}_2$. A força central é representada por um potencial que é proporcional ao inverso da distância entre os dois corpos. Dessa forma, a ação lagrangiana do sistema é:

$$S = \int dt \left(\frac{1}{2} m_1 \dot{\mathbf{r}}_1^2 + \frac{1}{2} m_2 \dot{\mathbf{r}}_2^2 + \frac{\alpha}{|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|} \right) \quad (2.4)$$

Como o movimento se dá em um plano, como é característico a um sistema com força central, as variáveis que descrevem o movimento dos corpos são as distâncias de cada uma ao centro das coordenadas. Assim, as equações de movimento, obtidas através do princípio variacional $\delta S = 0$, são:

$$m_i \ddot{\mathbf{r}}_i = - \frac{\alpha \mathbf{r}_i}{|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|^3}, \quad i=1,2$$

A solução dessas equações não é fácil, pois o lado direito delas é dependente simultaneamente de uma das variáveis e da distância entre os corpos, que, no fundo, desempenha o papel de uma terceira variável. Este fato sinaliza, ao mesmo tempo, uma via de escape: substituir as variáveis presentes pelo vetor distância entre os dois corpos e pelo vetor que localiza o centro de massa do sistema. Explicitamente, a substituição proposta significa a transformação de variáveis:

$$\mathbf{r} = \mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1 \quad \& \quad \mathbf{R} = \frac{m_1 \mathbf{r}_1 + m_2 \mathbf{r}_2}{m_1 + m_2}$$

Com isso, a ação lagrangiana pode ser reescrita em termos dessas novas variáveis. Obviamente, esta nova representação do problema de dois corpos é mais conveniente em vista à solução das equações de movimento. Observe, porém, que se tratam de duas representações do mesmo

problema variacional: o formalismo lagrangiano permite também que um mesmo sistema seja representado de diversas formas, as quais são interpretadas mecanicamente, mas com matizações em relação ao significado das variáveis. Nessas variáveis, a ação é escrita como:

$$S = \int dt \left(\frac{1}{2} M \dot{\mathbf{R}}^2 + \frac{1}{2} m \dot{\mathbf{r}}^2 + \frac{\alpha}{|\mathbf{r}|} \right), \text{ onde } M = m_1 + m_2 \text{ \& } m = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

Os corpos reais são substituídos por corpos fictícios com massas M e m , que se relacionam com os verdadeiros através das fórmulas acima. As equações de movimento que derivam dessa ação são:

$$\ddot{\mathbf{R}} = 0 \quad \& \quad m \ddot{\mathbf{r}} = \frac{\alpha \mathbf{r}}{|\mathbf{r}|^3}$$

cujas soluções nos dizem que o centro de massa move-se com velocidade constante ao longo da linha reta $\mathbf{R}(t) = \mathbf{R}_0 + \mathbf{V}t$ enquanto o vector $\mathbf{r}$ descreve uma elipse. O carácter ficcional que o problema assume é compensado pela simplicidade e harmonia da nova configuração: corpo M viaja em movimento retilíneo e uniforme e o corpo m descreve uma elipse tendo M no foco correspondente ao centro de forças. Introduzindo um sistema de coordenadas cartesianas x', y' , cuja origem movimenta-se com o corpo M – sistema de coordenadas do centro de massa –, podemos, novamente, localizar os corpos reais através dos vetores:

$$\mathbf{r}'_1 = \mathbf{r}_1 - \mathbf{R} = -\frac{m_2}{m_1 + m_2} \mathbf{r} \quad \& \quad \mathbf{r}'_2 = \mathbf{r}_2 - \mathbf{R} = \frac{m_1}{m_1 + m_2} \mathbf{r}$$

Vê-se imediatamente que os corpos reais encontram-se sempre sobre a mesma linha reta que une M e m , e que, por isso, as elipses que m_1 e m_2 descrevem tem foco sobre a origem do sistema x', y' , o centro de massa do sistema (cf. DERIGLAZOV 2010, pp. 35-36). O exemplo apresentado ilustra bem, por um lado, como uma escolha acertada das coordenadas do problema facilita a resolução do mesmo, e por outro, a flexibilidade, no que diz respeito a transformações de coordenadas, do método de Lagrange. Esta flexibilidade é decorrente da invariância da equação de Euler-Lagrange expressa em termos de coordenadas generalizadas. Qualquer que seja a escolha particular das coordenadas que descrevem o sistema mecânico, as equações de movimento decorrem sempre de (2.2). Esta é a motivação para a introdução das mesmas. De fato, problemas expressos na linguagem analítica relacionados com o movimento requerem uma generalização do conceito original de coordenadas. A utilização das coordenadas cartesianas redonda muitas vezes em equações de movimento de complexa resolução. Nesses casos,

qualquer conjunto de parâmetros que caracterizam a posição de um sistema mecânico pode ser escolhido como um sistema de coordenadas adequado (cf. LANCZOS 1970, pp. 6-12).

Enquanto a mecânica newtoniana exige supor que a força entre duas massas é proporcional ao inverso do quadrado para se deduzir que a trajetória é elíptica, a mecânica analítica assume uma ação definida em termos da energia cinética e da energia potencial – sendo que esta última equivale a menos de uma operação à força newtoniana –, para alcançar o mesmo resultado. Contudo, o formalismo newtoniano requer que os dois corpos sejam analisados isoladamente segundo coordenadas cartesianas ou segundo as coordenadas do centro de massa, pois a determinação das equações de movimento passa sempre pela identificação da força resultante sobre cada corpo, sejam reais (coordenadas cartesianas) ou fictícios (coordenadas do centro de massa). O primeiro sistema de coordenadas redundava em equações de movimento de difícil resolução, como no caso analítico. O segundo sistema de coordenadas, necessita, porém, de um teorema que brota das leis de movimento aplicadas a sistemas isolados: em um conjunto de corpos que interagem somente entre si, o centro de massa desse conjunto move-se em movimento retilíneo e uniforme. Assim, o corpo fictício de massa M move-se com velocidade constante e o corpo com massa m descreve uma órbita em torno do centro de massa dada pela mesma equação do caso analítico. O método de Newton, portanto, exige a introdução de uma etapa intermediária, referente ao movimento do centro de massa, determinando o movimento de m em função do de M . A razão disso é o próprio método newtoniano, o qual, para determinar a equação de movimento de um corpo, necessita da força resultante sobre o mesmo. No caso, a força resultante sobre o centro de massa é nula, decorrendo daí o estado de equilíbrio deste. O método analítico procede mais diretamente. É, pode-se afirmar, como que mais eficiente: a variação da ação do sistema, escrita como a integral da soma da energia cinética das massas M , m e da energia potencial de interação entre ambas, fornece diretamente as equações de movimento dos corpos, contornando dificuldades oriundas da composição vetorial das forças mútuas e da análise do sistema em suas componentes unitárias. Mesmo a construção da ação S é simples e intuitiva. Portanto, diante do problema dos dois corpos, o método de Lagrange mostra-se mais simples e mais racional, pois, na lógica da dedução das equações de movimento, prescinde do teorema referente ao movimento do centro de massa de um sistema isolado.

Este ganho em racionalidade é consequência da organização principiológica da mecânica analítica, a qual estabelece, como foi discutido acima, uma via mais direta até as equações de movimento. A ausência de etapas intermediárias apresenta-se como uma

consequência da descrição do sistema em seu conjunto através da ação S , a qual, quando variada, produz duas equações diferenciais, uma para cada massa fictícia. A não necessidade de dissecamento do sistema em suas componentes unitárias, como ocorre na mecânica vetorial newtoniana, possibilita também uma economia de natureza conceitual. De fato, uma vez estipulada a ação do sistema, o conceito de força é em nada necessário para a derivação das equações de movimento. Isso faz com que a mecânica de Lagrange seja uma mecânica segundo a qual, no conjunto de variáveis fundamentais, a força esteja ausente, candidatando-se como uma versão energética. A energia, no entanto, não vem listada entre as grandezas fundamentais da teoria. Pelo contrário, ela é derivada, definida em cada caso em termos das coordenadas e das velocidades generalizadas e, portanto, menos sujeita a que lhe seja atribuída uma substância própria. Nesse sentido, o formalismo newtoniano da mecânica é semanticamente mais pesado que o correspondente lagrangiano. Esta característica não é sem efeitos.

2.3 Retomando o fio da História

O quanto apresentado até aqui, neste segundo capítulo, visava, entre outras coisas, contextualizar o leitor com a terminologia e a simbologia mais contemporânea em torno da mecânica lagrangiana. Com contemporânea queremos aqui dizer aquela adotada por boa parte das obras sobre mecânica a partir do final da primeira metade do século XX, entre as quais estão *Mechanics*, de Arnold Sommerfeld, e *Classical mechanics*, de Herbert Goldstein. Contudo, este modo de proceder – estudar a ciência prescindindo da história – tende a esconder, omitir ou adulterar uma série de questões especialmente relevantes; ainda mais se a pesquisa que se leva a cabo é de pretendida natureza filosófica: a história torna-se então irrenunciável! Uma única pergunta, vinculada aos dois modos de formular a mecânica de Lagrange – a partir da equação (2.1) ou da equação (2.3) – é suficiente para nos reconectar à história. Especificamente, a formulação da mecânica a partir da fórmula (2.3) é anterior ou posterior àquela obtida a partir de (2.1). À primeira vista, a versão oriunda de (2.3) parece uma evolução natural daquela construída a partir de (2.1), exposta no primeiro capítulo. Pode até parecer, mas, historicamente, ela é anterior. Entre 1760 e 1761, Lagrange publicou um artigo, *Essai d'une nouvelle méthode pour déterminer les maxima et les minima des formules intégrales indéfinies*, onde obtém as equações de Euler-Lagrange, em coordenadas cartesianas, por um procedimento semelhante ao mais acima exposto (cf. RUMYANTSEV 2007, pp. 190-191). Por si só, a

anterioridade, foram quase 30 anos, do método para determinação dos extremos de uma integral indefinida em relação à *Mécanique analytique* (1788) suscita muitas interrogações sobre o formalismo lagrangiano da mecânica.

Essai d'une nouvelle méthode é um trabalho de matemática pura e não de mecânica. Há uma menção que recorda o tema da mecânica, mas que se restringe a justificar o novo método. O problema da brachistochrone, ou curva de maior velocidade de descenso, havia sido proposto por Jean Bernoulli. Vários o resolveram, entre eles o próprio autor do problema e Newton, por métodos diferentes. Euler analisou este e outros problemas de máximos e mínimos, reduzindo toda a pesquisa desse gênero a um método geral, fruto de uma profunda ciência do cálculo diferencial e integral. Lagrange deixa subentendido que à profundidade do trabalho de Euler não corresponde igual simplicidade, a qual vem acrescida ao equivalente método de Lagrange graças, em boa parte, à introdução de uma nova característica do cálculo, a variação δ . O problema central e geral ao qual este busca dar resposta é: “Proposta uma fórmula integral indefinida representada por $\int Z$, onde Z designa uma função qualquer das variáveis x, y, z , e suas diferenças $dx, dy, dz, d^2x, d^2y, d^2z, \dots$, encontrar a relação entre estas variáveis para que a fórmula $\int Z$ seja um máximo ou um mínimo” (LAGRANGE 1867, p. 336). Para que seja assim, deve ser satisfeita a condição $\delta \int Z = 0$. Em seguida, Lagrange opera com δ sobre a função genérica Z , encontrando as equações de Euler-Lagrange, que, neste contexto, devem ser interpretadas como equivalentes à maximização ou minimização da fórmula $\int Z$ e não mecanicamente. A interpretação mecânica se sobrepõe ao problema quando a função Z é expressa em termos de grandezas mecânicas como espaço, tempo, velocidade e massa. Antes disso, ela não é outra coisa que um função matemática geral cuja determinação dos valores de máximo ou de mínimo se dá segundo o método variacional.

Sendo variacional, em conformidade com quanto visto mais acima, o presente método permite determinar a relação entre as variáveis e suas diferenças correspondentes aos valores estacionários de $\int Z$. A relação entre as variáveis e suas diferenças, conforme o texto de Lagrange, corresponde à equação diferencial, portanto, também a uma curva solução. Nesse sentido, vê-se que o que fez Lagrange na *Mécanique analytique* foi aplicar em parte um método matemático por ele mesmo desenvolvido para determinar máximos e mínimos de uma fórmula integral, especificando-o mecanicamente através das velocidades virtuais. O ‘em parte’ deve-se a que as equações de Euler-Lagrange não são derivadas lá a partir da variação de uma fórmula integral, mas de uma função qualquer α , conforme mostrado no primeiro capítulo. Mesmo em

relação à dedução das equações de Euler-Lagrange da ação $S[q]$, visto mais acima, há uma sutil diferença, pois $S[q]$ é determinada por uma integral definida, cujos extremos são fixos, enquanto em *Essai d'une nouvelle méthode* a integral é simplesmente indefinida.

A restrição do método à matemática é apenas inicial. Como bom conhecedor da ciência do seu tempo, Lagrange sabe que a fórmula integral de *Essai d'une nouvelle méthode* pode muito bem ser aparentada com o princípio mecânico da mínima ação segundo a formulação de Euler. Contudo, o modo como Lagrange o concebe e o articular com os outros princípios da mecânica é digno de atenção especial. Entre os princípios da Dinâmica, segundo a síntese histórica oferecida por Lagrange em *Mécanique analytique*, o lugar que este ocupa é secundário. Após atribuir o nome do princípio a Maupertuis, Lagrange o descreve como: “Este princípio, analiticamente falando, consiste em que no movimento de corpos que interagem uns com os outros, a soma dos produtos das massas pelas velocidades e pelos espaços percorridos, é um mínimo. O autor [Maupertius] deduziu dele as leis da reflexão e da refração da luz, como também aquelas do choque de corpos ... em 1744”. Desta forma, porém, as aplicações do princípio são particulares demais para merecer o nome de princípio, além de conter algo de vago e de arbitrário. Euler, segundo Lagrange, contorna esta limitação, concebendo-o de modo mais geral e rigoroso: “M. Euler forneceu a primeira ideia ao final de seu *Traité des isopérimètres*, impresso em Lausanne em 1744, fazendo ver que nas trajetórias descritas por forças centrais, a integral da velocidade multiplida pelo elemento da curva, é sempre um máximo ou um mínimo” (LAGRANGE 1989, p. 188). O propriamente devido a Lagrange é estender o princípio de Euler, demonstrado somente para corpos isolados, “aos movimentos de corpos que interagem uns com os outros de maneira qualquer, resultando neste novo princípio geral, que a soma dos produtos das massas pelas integrais das velocidades multiplicadas pelos elementos dos espaços percorridos, é constantemente um máximo ou um mínimo”. Na sequência, seguem as palavras já citadas no primeiro capítulo, mas que vale a pena recordá-las integralmente: “Tal é o princípio, ao qual, impropriamente, é dado o nome de menor ação, e que eu considero não como um princípio metafísico, mas como um resultado simples e geral das leis da Mecânica. Pode-se encontrar no tomo II de *Mémoires de Turin*, a utilização que eu fiz dele para resolver vários problemas difíceis de Dinâmica. Este princípio, combinado com aquele da conservação das forças vivas e desenvolvido segundo as regras do cálculo das variações, fornece diretamente todas as equações necessárias para a solução de cada problema e de lá nasce um método igualmente simples e geral para tratar questões concernentes o

movimento dos corpos; mas este método não é mais que um corolário daquele que é objeto da segunda parte desta obra, e que possui ao mesmo tempo a vantagem de ser extraído dos primeiros princípios da Mecânica” (*Idem*, p. 189).

É no contexto da polêmica em torno da interpretação metafísica do princípio óptico de menor tempo, de Fermat, e da mínima ação, de Maupertius²⁶, que se deve compreender a resistência de Lagrange a associar a um princípio da Física o termo ‘menor’. Anos depois, Hamilton agregará mais razões à inconveniência relativa ao nome deste princípio. Contudo, ainda hoje, o princípio da ação é acrescido do termo menor ou mínima. Esta resistência, porém, não impediu que Lagrange explorasse grandemente a utilidade do princípio da mínima ação à mecânica. O trabalho mencionado na anterior citação é também de 1762, mesmo ano da publicação de *Essai d'une nouvelle méthode*. Trata-se, para dizê-lo de algum modo, de uma complementação do anterior trabalho sobre o novo método de determinação de máximos e mínimos de fórmulas integrais, aplicado à dinâmica; tarefa, por sinal, levada a cabo por Lagrange de modo rigoroso e exaustivo. Basta dar uma olhada para a dimensão que a aplicação adquire para se dar conta do esmero do trabalho. Por exemplo, enquanto *Essai d'une nouvelle méthode* contém um pouco menos de 30 páginas, *Application de la méthode exposée dans le mémoire précédente à la solution de différents problèmes de dynamique* possui um pouco mais de cem páginas. Além disso, os problemas analisados e resolvidos são muitos e variados, destacando-se o problema de três corpos que se atraem mutuamente e o da equação geral da hidrodinâmica. Ele é bem consciente do poder do novo método. O primeiro parágrafo desta obra é elucidativo: “O sr. Euler, em um apêndice à sua excelente obra que possui por título *Methodus inveniendi lineas curvas maximi minimive proprietate gaudentes, sive solutio problematis isoperimetrici latissimo sensu accepti*, demonstrou o princípio que, nas trajetórias que os corpos descrevem sujeitos a forças centrais, a integral da velocidade, multiplicada pelo elemento da curva, é sempre um máximo ou um mínimo. Eu me proponho aqui generalizar e fazer ver a utilidade deste mesmo princípio resolvendo com facilidade todas as questões de Dinâmica” (LAGRANGE 1867, p. 365). Só para se fazer uma ideia, o primeiro problema enfrentado em *Application de la méthode exposée* é o de determinar as equações de movimento de um corpo sujeito a uma força central. Ele parte da formulação do princípio da mínima ação, de onde extrai, com o auxílio do cálculo variacional, equações diferenciais de segunda ordem

26 Maupertius é um cientista eclético. Seus estudos abrangem tanto temas de Física, foi quem introduziu a teoria de Newton no continente europeu, matemático, quanto biologia. Sua obra mais conhecida nesta última área, traduzida para o português pelo prof. Maurício Ramos (Filosofia-USP), versa sobre as soluções aos problemas relacionados à geração dos animais e do homem (cf. RAMOS 2005, pp. 79-82).

que dependem também da forma analítica de uma função das coordenadas espaciais. Estas equações são equivalentes às equações de Euler-Lagrange. Trata-se, portanto, de mecânica e as equações obtidas são equações de movimento em sentido estrito.

O terceiro problema é enunciado assim: “Três corpos M, M', M'' se atraem mutuamente através das forças de atração F, F', G ; encontrar as órbitas dos corpos M' e M'' em relação ao corpo M considerado em repouso” (*Idem*, p. 385). No quinto problema, Lagrange inicia uma seção de aplicação do princípio a sistemas contínuos: “Encontrar o movimento de um fio fixo em uma de suas extremidades e carregado de corpos que pesam $M, M', M'', \dots$ ” (*Idem*, p. 398). O sexto problema é semelhante: “Encontrar o movimento de um fio inextensível do qual todos os pontos são solicitados por forças quaisquer $P, Q, R, \dots$ ” (*Idem*, p. 405). A inextensibilidade não é condição necessária para a formalização do problema. Tanto que em seguida esta vem retirada: “Resolver o problema precedente supondo que o fio é extensível e elástico” (*Idem*, p. 416). Na sequência, todas as condições são simplesmente suspensas: “Encontrar o movimento de um corpo de figura qualquer e animado por forças quaisquer” (*Idem*, p. 417). O próximo passo é abandonar a análise de corpos com formas rígidas e passar para os maleáveis ou fluídos: “Encontrar as leis do movimento dos fluídos não elásticos” (*Idem*, p. 435) e “encontrar as leis de movimento dos fluídos elásticos” (*Idem*, p. 459). Em todos eles, a resolução sempre se dá, conforme a proposta de *Application de la méthode exposée*, a partir do princípio da mínima ação apresentado como $\delta \int u ds = 0$, sendo u a velocidade e ds o elemento da trajetória, desenvolvido segundo as regras do cálculo variacional e, em alguns momentos, especificadas as condições para que o movimento fosse completamente explicitado. Basta isso para nos persuadir da abrangência de uso que Lagrange faz do presente princípio.

Contudo, apesar do poder heurístico do mesmo, demonstrado e atestado por Lagrange quase 30 anos antes da publicação da primeira edição de *Mécanique analytique*, certa apreciação negativa perdurou-lhe em mente. A natureza dessa apreciação, no entanto, resta negativa não em relação ao método desenvolvido, realmente profícuo; mas em relação ao princípio. Lagrange resiste em equiparar o princípio da mínima ação aos outros princípios fundamentais da mecânica. Este é o sentido da ultima parte da longa citação acima: “e de lá nasce um método igualmente simples e geral para tratar questões concernentes o movimento dos corpos; mas este método não é mais que um corolário daquele que é objeto da segunda parte desta obra, e que possui ao mesmo tempo a vantagem de ser extraído dos primeiros princípios da Mecânica”. Lagrange não está interessado somente em resolver problemas de

mecânica; ele deseja formular a mecânica de modo consistente a partir de primeiros princípios mecânicos e não simplesmente matemáticos. A resposta, como a citação indica, encontra-se na *Mécanique analytique*. Além disso, pelo estratagema de d'Alembert, os princípios da Dinâmica remetem àqueles da Estática, erigindo assim a Mecânica (=Estatica+Dinâmica) a partir de um único princípio relativo ao equilíbrio. A extensão à Dinâmica é feita reconhecendo, em primeiro lugar, o conjunto de forças que atuam sobre uma massa m , a saber, $m(d^2x/dt^2)$, $m(d^2y/dt^2)$, $m(d^2z/dt^2)$ animam a referida massa, respectivamente, nas direções x , y , z , enquanto, ao mesmo tempo, ela é também atraída para centros por forças mP , mQ , mR , etc. Se a posição da massa muda infinitesimalmente, os momentos destas forças são dados por: $m(d^2x/dt^2)\delta x$, $m(d^2y/dt^2)\delta y$, $m(d^2z/dt^2)\delta z$, $mP\delta p$, $mQ\delta q$, $mR\delta r$, etc., onde p , q , r , etc são as distâncias da massa aos centros de forças. Com isso, pode afirmar Lagrange: “Ora a fórmula geral de equilíbrio consiste em que a soma dos momentos de todas as forças do sistema deve ser nula:

$$\sum_{i=1}^n \left(\frac{d^2x}{dt^2} \delta x + \frac{d^2y}{dt^2} \delta y + \frac{d^2z}{dt^2} \delta z + P\delta p + Q\delta q + R\delta r + etc \right) m_i = 0 \quad (2.5)$$

considerando as massas como pontos animados por forças acelerativas quaisquer P , Q , R , etc” (LAGRANGE 1989, p. 195). Ele também reconhece que o mesmo princípio (2.5) pode ser aplicado a sistemas contínuos, bastando para tanto trocar a massa pontual pelo elemento de massa dm e o sinal de soma pelo sinal de integral (cf. *Idem*, p. 197). Através de procedimentos mostrados no primeiro capítulo, o princípio (2.5) pode fornecer os outros 3 princípios da Mecânica: o da conservação do movimento do centro de gravidade, o da conservação das forças vivas e o princípio da mínima ação, sendo que este último não vem derivado diretamente de (2.5). Há um pequeno desvio. Primeiro, o princípio (2.5) é reescrito como o princípio da conservação das forças vivas; depois, é que vem obtido o princípio da mínima ação. Nesse sentido, o princípio da mínima ação é menos fundamental não só em relação a (2.5), mas também em relação à conservação do movimento do centro de gravidade e da conservação das forças vivas. Portanto, Lagrange organiza a sua *Mécanique analytique*, como teoria unitária que compreende a Estática e a Dinâmica, em torno e a partir do princípio das velocidades virtuais ou trabalho virtual. E isso não só por uma razão lógica. O princípio do trabalho é também aquele fisicamente mais intuitivo: “Quando estas forças agem livre e uniformemente, elas produzem necessariamente velocidades que aumentam como o tempo; e pode-se considerar as velocidades assim geradas em um certo tempo, como os mais simples efeitos desse tipo de forças e, conseqüentemente, como as mais próprias a lhes servir de medida. Por isso, na

Mecânica, deve-se tomar os efeitos simples das forças como conhecidos; e a arte desta ciência consiste unicamente em deduzir os efeitos compostos que devem resultar da ação combinada e modificada das mesmas forças” (*Idem*, p. 190). Assim, a mecânica de Lagrange se articula a partir do princípio das velocidades virtuais não só pelo papel lógico que este desenvolve no conjunto da teoria, mas também pela intuitividade/simplicidade (valor epistemológico) deste defronte dos outros candidatos a princípios fundamentais da Mecânica. Hamilton, como veremos mais adiante, vê a questão da intuitividade/simplicidade de modo mais amplo, além das fronteiras da Mecânica. O resultado, mantendo-se os mesmos critérios – lógico e epistemológico – é a substituição do princípio das velocidades virtuais pelo princípio da mínima ação. O princípio das velocidades virtuais é mecanicamente mais intuitivo, pois, ao fim e ao cabo, coordenada os conceitos de força, massa e deslocamento segundo a lógica do princípio de equilíbrio da balança. É justamente um elemento lógico como este que falta ao princípio da mínima ação, reduzindo-lhe a intuitividade mecânica e portanto aumentando a distância em relação aos princípios fundamentais da Mecânica. Em compensação, o recurso a um princípio mais intuitivo mecanicamente tensiona a teoria, delongando-a de modo a originar dois polos: o do princípio, formulado em termos de um conjunto de conceitos, entre os quais está aquele de força, e o da aplicação da equação de Euler-Lagrange, onde o conceito de força é ausente, sendo substituído pelo de potencial mecânico ou vínculos entre as coordenadas do sistema. Em outras palavras, a formulação do princípio da mecânica de Lagrange ocorre em um domínio autenticamente newtoniano, podendo ser inclusive representado vetorialmente (geometricamente) enquanto a aplicação através da equação de Euler-Lagrange prescinde do conceito de força a favor do que vínculo, que não é mais que uma relação entre as coordenadas do sistema, elaborando o problema de forma completamente algébrica.

2.4 Da mecânica à óptica e viceversa

A atenção de Lagrange concentrou-se na mecânica e na matemática. Não apenas a dele. Boa parte dos melhores cérebros do século XVIII dividiam a atenção entre uma e outra. A enormidade do desafio e a carência de questões teóricas de mesmo calibre e premência fora do campo da mecânica acabou funcionando como um polo atrator de energias intelectuais para a matemática envolvida na organização e aplicação da Mecânica. Mas, com o trabalho de Lagrange, difundiu-se a ideia de que o desafio havia sido enfim superado, em parte graças à

impressão de que tal superação havia consistido na redução da mecânica a um campo da análise matemática. A partir de então o interesse dos cientistas teóricos se diversifica. Um século depois, no final do XIX e início do XX, a situação é a oposta. Há grandes questões teóricas na maioria das principais áreas da Física: na termodinâmica, no eletromagnetismo, na física atômica e mesmo na mecânica – esta última questionada sobre a natureza absoluta de seus conceitos fundamentais, espaço e tempo –, aparecem formulações e reformulações como nunca antes na história desta ciência. Tal riqueza não se manifesta somente na diversidade de concepções à base das teorias, como no eletromagnetismo, onde as teorias se classificavam entre aquelas que reduziam às interações entre as partículas, segundo o modelo de Coulumb, e aquelas que reduziam aos campos a totalidade dos fenômenos eletromagnéticos. Nem somente na exigência ou não de definir os conceitos teóricos em termos empiricistas, livre de concepções metafísicas, como na termodinâmica, onde as teorias são operacionalmente construídas (Carathéodory) ou heurísticamente propostas (Thomson e Clausius). Nem apenas na redução ou não de um campo da Física à mecânica de matriz newtoniana, como a teoria cinética dos gases de Maxwell ou as teoria fenomenológicas da termodinâmica. A mencionada riqueza decorre também da variedade de métodos, sendo um dos mais empregados, especialmente a partir do século XX, o analítico, de inspiração na mecânica lagrangiana. A primeira teoria analítica fora da mecânica é devida a Hamilton²⁷.

Quando William Rowan Hamilton nasceu, em 1805, a mecânica era já um edifício terminado e sólido. Em concreto, por exemplo, Laplace já havia formulado sua mecânica que reduz tanto a versão newtoniana quanto a leibniziana a um caso particular, ao embasá-la sobre a infinidade de modos de expressar a força em termos da velocidade, $F=\varphi(v)$ (cf. DUGAS 1988, pp. 357-359). De tudo quanto dito no anterior parágrafo, é fácil compreender porque o interesse primário de Hamilton não foi a mecânica, mas a racionalização da óptica geométrica através da aplicação de um método inspirado no de Lagrange (cf. DUGAS 1988, p. 400). Em 1824, Hamilton finalizou a obra *The theory of systems of rays* – publicada em 1828 pela Royal Irish Academy –, onde são analisadas as propriedades dos fenômenos, as características das imagens

27 Mais corretamente, foi Maupertius, em 1744, quem primeiro reformulou a óptica de Fermat segundo um princípio de mínima ação. O contraste com a hipótese de Descartes e Newton de que a luz possui maior velocidade em meios mais densos, levou-o a substituir o princípio do menor tempo pelo princípio da menor ação, dada pelo produto da massa pela velocidade e pela distância percorrida por uma partícula. Ao fazer isso, contudo, ele adota a tese corpúscular da luz. Apesar dos esforços, o princípio da mínima ação segundo a formulação de Maupertius não se mostrou completamente correto em vista da reprodução das leis da reflexão e da refração (cf. MARTINS; SILVA 2007, pp. 459-462).

associadas e das simetrias correspondentes a sistemas ópticos gerais. A luz, no caso, é considerada um raio: aproximação aceitável, mas que torna a teoria cega a efeitos autenticamente ondulatórios como a difração e a interferência. É, como o título da obra mencionada indica, uma óptica geométrica, pautada no princípio de Fermat concebido de modo variacional. O qualificativo geométrica atribuído à óptica não significa que o método empregado em *Theory of systems of rays* seja geométrico, como o do *Principia* de Newton; o método é variacional. O carácter geométrico elucida o fato da óptica de Hamilton consistir, na verdade, em uma teoria ou explanação a respeito das leis de propagação da luz, por causa da assimilação desta a raios, que equivale a escolher implicitamente ondas com comprimento que tende a zero, $\lambda \rightarrow 0$. Mas esta é uma questão sobre a natureza da luz, portanto, uma questão de tipo metafísica, cujas possíveis respostas, na opinião de muitos – a partir sobretudo de Lagrange – devem ser mantidas fora do escopo da ciência. Nesse sentido, a teoria de Hamilton não apaziguou, e não podia apaziguar, os ânimos dos envolvidos no debate a respeito das hipóteses corpuscular e ondulatória sobre a natureza da luz, ansiosos por um veredito final (cf. DUGAS 1988, p. 400). Não foi, no entanto, para tal fim que Hamilton a formulou.

O intuito de Hamilton é metodológico. Do ponto de vista fenomenológico, as leis fundamentais da óptica, a lei da reflexão e da refração ou de Snell, eram conhecidas desde pelo menos Descartes, o qual também as matematizou. Ao mesmo tempo, os litigantes entre a interpretação corpuscular e ondulatória da luz ainda não haviam entrado em acordo. Seria necessário quase um século para isso. Mediante uma sagacidade que marcará a ciência porvindoura, ele organiza a óptica de um modo novo e genial. Os trabalhos em que ele explora o tema da óptica são vários, alguns publicados somente postumamente, como é o caso de *Second part of the theory of systems of rays*, que apareceu em *The mathematical papers of sir William Rowan Hamilton*, de 1931. No conjunto, sua obra de óptica geométrica é completa, pelo menos para a época, pois engloba a integridade dos fenômenos reflexivos e refrativos, sistematizados, respectivamente, em *The theory of systems of rays* e em *Second part of the systems of rays*. O método, no entanto, é o mesmo, com pequenas adaptações, sendo uma delas a correspondente ao ponto de partida, posto sobre a lei empírica que caracteriza cada um destes âmbitos, ou seja, a lei da reflexão e a lei da refração ou de Snell. À exceção do ponto de partida, o resto segue com total similitude. Por isso, basta com mostrar o método de Hamilton aplicado a um desses fenômenos. Indo direto ao tema, segundo Hamilton, as leis da reflexão óptica – que o raio incidente e o raio refletido formam um plano com a reta normal no ponto de reflexão e

que o ângulo de incidência é igual ao ângulo de reflexão – são resumidas na seguinte relação trigonométrica:

$$\cos(\rho l) + \cos(\rho' l) = 2\cos(I)\cos(nl) \quad (2.6)$$

a qual corresponde a uma representação espacial das referidas leis. A ideia de indicar o ângulo por duas letras é para poder representar o sistema óptico por retas ou segmentos de retas que correspondem a raios de luz, sendo ρ e ρ' dois destes raios, em particular, o incidente e o refletido, respectivamente. Além dos raios de luz, há a reta n perpendicular à superfície de reflexão em cada ponto e l que define outra direção do sistema, conforme sugere as figuras abaixo:

Figura 2.1

onde ρ , ρ' e n estão sobre um mesmo plano; l , não. A figura (2.1a) deve ser vista no espaço como aponta a figura (2.1b), sendo nl , ρl e ρn as faces de uma espécie de pirâmide irregular, com a face ρn pertencente ao mesmo plano de $\rho' n$. Como ρ corresponde ao raio de luz incidente, o ângulo ρn é o ângulo incidente I . A equação (2.6) aparece quando os ângulos I e nl são postos como o produto da soma de cossenos. É fácil mostrar que $\cos(I+nl) + \cos(I-nl) = 2\cos(I)\cos(nl)$. Ao planificar a figura (2.1b) como propõe a figura (2.1c), vê-se que $I+nl = \rho n + nl = \rho l$ e, tomando agora o ângulo I como sendo aquele entre ρ' e n , $I-nl = \rho' l$, após dobrar a face nl sobre o eixo n , projetando-a sobre o plano ao qual pertencem ρ , ρ' e n . O resultado é a equação (2.6). Indiscutivelmente, esta equação não é muito convencional, devendo haver uma razão para Hamilton expressar as leis da reflexão por ela. A equação (2.6) é triplicada através da substituição da direção l pelas direções ortogonais cartesianas:

$$\begin{aligned}
\cos(\rho x) + \cos(\rho' x) &= 2\cos(I)\cos(nx) \\
\cos(\rho y) + \cos(\rho' y) &= 2\cos(I)\cos(ny) \\
\cos(\rho z) + \cos(\rho' z) &= 2\cos(I)\cos(nz)
\end{aligned} \tag{2.7}$$

O ponto de incidência sobre um espelho refletor é identificado por (x,y,z) . Como a cada ponto do espelho está associado uma direção normal n , que define o plano de reflexão da luz juntamente com o raio incidente ou o refletido, o segmento que une o ponto de incidência a um ponto vizinho $(x+\delta x, y+\delta y, z+\delta z)$ é igualmente perpendicular a n . Representando a direção normal por um vetor unitário escrito em termos dos cossenos dos ângulos com os sentidos positivos dos eixos x, y e z , ou seja, $(\cos(nx), \cos(ny), \cos(nz))$, o produto escalar entre este vetor unitário e o segmento $(x+\delta x, y+\delta y, z+\delta z) - (x, y, z) = (\delta x, \delta y, \delta z) = 0$. Matematicamente, isso equivale a $\cos(nx)\delta x + \cos(ny)\delta y + \cos(nz)\delta z = 0$. Utilizando (2.7) para exprimir os cossenos de nl em termos dos cossenos de ρl e $\rho' l$, obtém-se:

$$\cos(\rho x)\delta x + \cos(\rho y)\delta y + \cos(\rho z)\delta z + \cos(\rho' x)\delta x + \cos(\rho' y)\delta y + \cos(\rho' z)\delta z = 0 \tag{2.8}$$

Assumindo, então, um ponto (X,Y,Z) sobre o raio incidente e um ponto (X',Y',Z') sobre o raio refletido, a diferença produzida na distância entre cada um destes pontos e o ponto (x,y,z) quando o ponto de incidência sobre o espelho muda de (x,y,z) para $(x+\delta x, y+\delta y, z+\delta z)$ é dado em termos das coordenadas x, y e z , a saber:

$$\begin{aligned}
\rho + \delta\rho &= \rho + \frac{\partial\rho}{\partial x}\delta x + \frac{\partial\rho}{\partial y}\delta y + \frac{\partial\rho}{\partial z}\delta z \\
\rho' + \delta\rho' &= \rho' + \frac{\partial\rho'}{\partial x}\delta x + \frac{\partial\rho'}{\partial y}\delta y + \frac{\partial\rho'}{\partial z}\delta z
\end{aligned} \tag{2.9}$$

Pode-se agora escrever as derivadas parciais das distâncias ρ e ρ' em função de cossenos. Para isso, como distâncias no espaço, $\rho^2 = (X-x)^2 + (Y-y)^2 + (Z-z)^2$ e $\rho'^2 = (X'-x)^2 + (Y'-y)^2 + (Z'-z)^2$. As derivadas parciais são calculadas diretamente da expressão da distância: $\partial\rho/\partial x = -(X-x)/\rho$, $\partial\rho/\partial y = -(Y-y)/\rho$, $\partial\rho/\partial z = -(Z-z)/\rho$ e $\partial\rho'/\partial x = -(X'-x)/\rho'$, $\partial\rho'/\partial y = -(Y'-y)/\rho'$, $\partial\rho'/\partial z = -(Z'-z)/\rho'$. No entanto, como se vê da figura (2.2), o cosseno do ângulo ρx é dado pelo quociente $(X-x)/\rho$, o que significa que $\partial\rho/\partial x = -(X-x)/\rho = -\cos(\rho x)$. Vale o mesmo para as outras derivadas parciais. Contudo, os triângulos associados não foram representados na figura (2.2) para não carregá-la em demasia. Desse modo, tem-se também $\partial\rho/\partial y = -(Y-y)/\rho = -\cos(\rho y)$, $\partial\rho/\partial z = -(Z-z)/\rho = -\cos(\rho z)$, $\partial\rho'/\partial x = -(X'-x)/\rho' = -\cos(\rho' x)$, $\partial\rho'/\partial y = -(Y'-y)/\rho' = -\cos(\rho' y)$ e $\partial\rho'/\partial z = -(Z'-z)/\rho' = -\cos(\rho' z)$. Somando agora as variações $\delta\rho + \delta\rho'$, conforme (2.9), e substituindo as derivadas parciais pelos respectivos cossenos, encontra-se um resultado que é idêntico ao lado esquerdo de (2.8). Como

esta última é nula, segue que $\delta\rho+\delta\rho'=0$, que vem a dizer que a variação para um ponto vizinho ao inicial sobre a superfície refletora, mantendo os pontos (X,Y,Z) e (X',Y',Z') fixos, não altera a soma das distâncias de (X,Y,Z) ao ponto de incidência e deste para o ponto (X',Y',Z') , pois $\delta(\rho+\rho')=0$. Em outras palavras, $\rho+\rho'=const$.

Figura 2.2

Hamilton chama este resultado de princípio da mínima ação, inspirando-se na mecânica, o qual, porém, não é original. Laplace já o havia derivado a partir de outras hipóteses. A novidade não é o resultado, mas o método: “Laplace deduziu esta fórmula ($\delta\rho+\delta\rho'=0$), juntamente com as fórmulas análogas para a reflexão ordinária e extraordinária, supondo

que a luz consiste de partículas de matéria que se movem com determinadas velocidades, e sujeitas somente a forças que são insensíveis a distâncias sensíveis. A maneira como eu a deduzi é independente de hipóteses acerca da natureza ou velocidade da luz” (HAMILTON 1931, p. 10). Ele é, portanto, bem consciente do carácter descritivo e não metafísico de sua proposta, a qual, certamente, não é encarada de modo negativo ou como uma deficiência da teoria. Pelo contrário, no ‘a maneira como eu a deduzi é independente de hipóteses acerca da natureza ou velocidade da luz’ é fácil ouvir um eco do *hypotheses non fingo*, de Newton. Contudo, diferentemente de Newton, Hamilton leva a cabo um projeto de ciência no qual hipóteses metafísicas tornam-se realmente desnecessárias. Há ainda certo caminho a percorrer até lá, durante o qual, como a derivação do princípio da mínima ação na óptica testemunha, a geometria é e se fará cada vez mais uma companheira inseparável. A anterior equação (2.8), identificando os cossenos com $\alpha=\cos(\rho x)$, $\beta=\cos(\rho y)$, $\gamma=\cos(\rho z)$, $\alpha'=\cos(\rho' x)$, $\beta'=\cos(\rho' y)$, $\gamma'=\cos(\rho' z)$ e trocando $\delta \rightarrow d$, dá lugar a:

$$(\alpha+\alpha')dx+(\beta+\beta')dy+(\gamma+\gamma')dz=0 \quad (2.10)$$

As funções α, β, γ são os cossenos dos ângulos do raio incidente, enquanto α', β', γ' são os do raio refletido, ambos conjuntos de funções são considerados dependentes das variáveis cartesianas x, y e z , que definem a posição do ponto de incidência sobre a superfície refletora, e

dos pontos extremos (X,Y,Z) e (X',Y',Z') . Fixados os pontos extremos, a equação diferencial (2.10) torna-se dependente apenas das variáveis cartesianas, cuja resolução fornece um conjunto de valores x , y e z correspondente à localização da superfície refletora no espaço. Nesses termos, o problema reduz-se a encontrar a forma analítica da superfície especular conforme a qual, um raio de luz que emerge de (X,Y,Z) , reflete na superfície, passando depois por (X',Y',Z') . Se os pontos extremos são fixos, tal superfície é um elipsoide. Se, contudo, o problema é determinar a forma do espelho que reflete um feixe de raios de luz para um ponto, como indica a figura (2.3), a resolução deixa de ser tão simples.

Figura 2.3

O problema não só deixa de possuir um correlado geométrico único, como o elipsoide, como adquire uma dependência em relação à forma do feixe incidente. Com isso, deve-se deixar de lado a pretensão de soluções gerais e dar como que um passo atrás: olhar a equação (2.10) não para resolvê-la, mas para definir as condições em que ela pode ser resolvida, isto é, integrada. No entanto, a integrabilidade da equação (2.10) depende das funções α , β , γ e α' , β' , γ' . Seja como for, caso se atenda à condição de integrabilidade, a integral da equação (2.10) representa um número infinito de diferentes espelhos, sendo que cada um possui a propriedade de refletir para um dado foco um dos raios de um feixe. Por esta razão, Hamilton chama estes espelhos de focais (cf. *Idem* 1931, p. 11).

O que é possível afirmar das circunstâncias dos raios refletidos, é que $\alpha'dx + \beta'dy + \gamma'dz$ é uma diferencial exata, pois, recordando que $\alpha' = \cos(\rho'x) = (X'-x)/\rho'$ e as relações equivalentes para β' e γ' , a diferencial mencionada pode ser escrita simplesmente como $\alpha'dx + \beta'dy + \gamma'dz = d\rho'$, sendo ρ' a distância entre o ponto de incidência sobre o espelho e o foco (X',Y',Z') , que pode ser integrada para qualquer conjunto de valores x , y e z correspondentes à superfície especular. O mesmo raciocínio não pode ser reproduzido na parte incidente do sistema óptico uma vez que o feixe de raios incidentes não emerge nem se dirige a um foco, senão somente após a reflexão. Em outros termos, a função distância não está definida para os raios incidentes porque não existe um ponto ou um domínio bem determinado para (X,Y,Z) . A integrabilidade de $\alpha dx + \beta dy + \gamma dz$ deve ser analisada e/ou definida por outros meios. No entanto, se a parte $\alpha'dx + \beta'dy + \gamma'dz$ é integrável, a parte $\alpha dx + \beta dy + \gamma dz$ também o deve ser para redundar na integrabilidade de (2.10), mas então, os coeficientes α , β e γ da forma linear devem

corresponder a derivadas parciais de uma função escalar $V(x,y,z)$, que satisfaz as condições de integrabilidade $(\partial^2 V/\partial x \partial y = \partial^2 V/\partial y \partial x)$, $(\partial^2 V/\partial x \partial z = \partial^2 V/\partial z \partial x)$ e $(\partial^2 V/\partial y \partial z = \partial^2 V/\partial z \partial y)$, que equivale a dizer que a diferencial dV é exata ou perfeita. Se as coisas estão realmente assim, não se faz necessário impor ou supor nada a mais sobre o feixe incidente a não ser a caracterização de cada raio pelo vetor unitário (α, β, γ) , sendo cada componente deste o cosseno do ângulo que o raio faz com cada um dos eixos x , y e z , respectivamente. O estratagema de Hamilton é “observar que o raio incidente caracterizado pelas funções α , β e γ passa por um ponto (x,y,z) , as quais não variam quando as coordenadas x , y e z recebem variações δx , δy e δz proporcionais àqueles cossenos. Em outras palavras, o ponto $(x+\delta x, y+\delta y, z+\delta z)$ pertence ao mesmo raio incidente que o ponto (x,y,z) ” (*Idem*, p. 12). Se, na variação proposta, α , β e γ permanecem constantes, então a derivada de qualquer uma delas em relação a qualquer uma das variáveis cartesianas é sempre zero, isto é, $(\partial \alpha / \partial x) = (\partial \alpha / \partial y) = (\partial \alpha / \partial z) = (\partial \beta / \partial x) = (\partial \beta / \partial y) = (\partial \beta / \partial z) = (\partial \gamma / \partial x) = (\partial \gamma / \partial y) = (\partial \gamma / \partial z) = 0$. Estas identidades permitem compor as seguintes equações:

$$\begin{aligned} \alpha \frac{\partial \alpha}{\partial x} + \beta \frac{\partial \alpha}{\partial y} + \gamma \frac{\partial \alpha}{\partial z} &= 0 \\ \alpha \frac{\partial \beta}{\partial x} + \beta \frac{\partial \beta}{\partial y} + \gamma \frac{\partial \beta}{\partial z} &= 0 \\ \alpha \frac{\partial \gamma}{\partial x} + \beta \frac{\partial \gamma}{\partial y} + \gamma \frac{\partial \gamma}{\partial z} &= 0 \end{aligned} \quad (2.11)$$

Por outro lado, como o vetor correspondente ao raio incidente é unitário, valendo $\alpha^2 + \beta^2 + \gamma^2 = 1$, seguem mais três equações:

$$\begin{aligned} \alpha \frac{\partial \alpha}{\partial x} + \beta \frac{\partial \beta}{\partial x} + \gamma \frac{\partial \gamma}{\partial x} &= 0 \\ \alpha \frac{\partial \alpha}{\partial y} + \beta \frac{\partial \beta}{\partial y} + \gamma \frac{\partial \gamma}{\partial y} &= 0 \\ \alpha \frac{\partial \alpha}{\partial z} + \beta \frac{\partial \beta}{\partial z} + \gamma \frac{\partial \gamma}{\partial z} &= 0 \end{aligned} \quad (2.12)$$

O primeiro termo da primeira equação de (2.11) e o primeiro termo da primeira equação de (2.12) são idênticos, seguindo uma relação entre os quatro termos restantes. O mesmo se verifica para as segundas e terceiras equação de (2.11) e (2.12). Ao final, obtém-se três equações mais:

$$\beta \left(\frac{\partial \beta}{\partial x} - \frac{\partial \alpha}{\partial y} \right) + \gamma \left(\frac{\partial \gamma}{\partial x} - \frac{\partial \alpha}{\partial z} \right) = 0$$

$$\begin{aligned}\alpha\left(\frac{\partial\alpha}{\partial y}-\frac{\partial\beta}{\partial x}\right)+\gamma\left(\frac{\partial\gamma}{\partial y}-\frac{\partial\beta}{\partial z}\right)&=0 \\ \alpha\left(\frac{\partial\alpha}{\partial z}-\frac{\partial\gamma}{\partial x}\right)+\beta\left(\frac{\partial\beta}{\partial z}-\frac{\partial\gamma}{\partial y}\right)&=0\end{aligned}$$

as quais são satisfeitas somente se os termos entre parênteses são, cada um, identicamente nulo, ou seja:

$$\frac{\partial\beta}{\partial x}-\frac{\partial\alpha}{\partial y}=0 \quad \frac{\partial\gamma}{\partial y}-\frac{\partial\beta}{\partial z}=0 \quad \frac{\partial\alpha}{\partial z}-\frac{\partial\gamma}{\partial x}=0 \quad (2.13)$$

As equações (2.13) são igualmente deriváveis de

$$\det \begin{pmatrix} \hat{x} & \hat{y} & \hat{z} \\ \frac{\partial}{\partial x} & \frac{\partial}{\partial y} & \frac{\partial}{\partial z} \\ \alpha & \beta & \gamma \end{pmatrix} = 0$$

Contudo, o determinante indicado acima equivale ao rotacional do vetor (α, β, γ) , o qual, para que seja sempre identicamente nulo, deve corresponder ao gradiente de uma função escalar, pois o rotacional do gradiente de uma função escalar é identicamente nulo. Semelhante terminologia não é adotada por Hamilton, mas as operações são exatamente estas. Matematicamente, chamando o vetor (α, β, γ) de Ω , a operação equivalente ao rotacional de rot e a operação equivalente ao gradiente de $grad$, expressa-se o apenas dito como: $rot \Omega = 0 \rightarrow rot grad V(x, y, z) = 0$. Portanto, o vetor Ω corresponde ao gradiente de $V(x, y, z)$. Retornando ao problema sobre a integrabilidade da forma linear $\alpha dx + \beta dy + \gamma dz$, vê-se que a mesma é integrável se os coeficientes das diferenciais corresponderem às derivadas parciais de uma função escalar $V(x, y, z)$, do seguinte modo:

$$\alpha dx + \beta dy + \gamma dz = \frac{\partial V}{\partial x} dx + \frac{\partial V}{\partial y} dy + \frac{\partial V}{\partial z} dz = dV$$

Uma diferencial exata, como dV , também é integrável. Com as identificações sugeridas pela última equação $\alpha = \partial V / \partial x$, $\beta = \partial V / \partial y$ e $\gamma = \partial V / \partial z$ a questão da integrabilidade da forma diferencial transfere-se para a função $V(x, y, z)$. Precisamente, $V(x, y, z)$ é dita integrável se $\partial^2 V / \partial x \partial y = \partial^2 V / \partial y \partial x$, $\partial^2 V / \partial x \partial z = \partial^2 V / \partial z \partial x$ e $\partial^2 V / \partial y \partial z = \partial^2 V / \partial z \partial y$. Utilizando então as relações entre os cossenos dos ângulos e as derivadas parciais da função $V(x, y, z)$, a condição de integrabilidade de $V(x, y, z)$ transforma-se nas equações (2.13), ou seja, o sistema óptico referente à parte incidente também é integrável, resultando na integrabilidade de (2.10). Além disso, com

palavras de próprio Hamilton, “as condições expressas por (2.13) admitem uma simples enunciação geométrica: os raios da parte incidente do sistema são cortados perpendicularmente por uma série de superfícies, que possuem como equação”

$$\int (\alpha dx + \beta dy + \gamma dz) = \text{const} \quad (2.14)$$

(*Idem*, p. 13). A série de superfícies aparece quando se deriva (2.14), obtendo sempre $\alpha dx + \beta dy + \gamma dz = 0$, independentemente do valor da constante. Como o valor atribuível à constante do lado direito de (2.14) não é único, cada valor diferente desta constante produz uma superfície diferente. Em particular, atribuindo os valores $k_1, k_2, k_3, \dots$ para a constante, diferentes superfícies $V(x,y,z)=k_1, V(x,y,z)=k_2, V(x,y,z)=k_3, \dots$ são obtidas. Além disso, curvas ou formas lineares sobre uma destas superfícies são como $dV = (\partial V/\partial x)dx + (\partial V/\partial y)dy + (\partial V/\partial z)dz = 0$. O fato de dV ser igual a zero deriva de $V(x,y,z) = \text{const}$. Se é assim, então a forma linear pode ser interpretada como sendo o resultado do produto escalar entre o vetor que representa o raio incidente e o elemento de curva sobre a superfície, ou seja, $dV = (\alpha, \beta, \gamma) \cdot (dx, dy, dz) = 0$, que, por ser nulo, indica que o raio incidente é perpendicular à curva sobre a superfície no ponto de intersecção. Com isso, nas superfícies (2.14), as distâncias na parte incidente do sistema podem ser reintroduzidas, medidas agora entre uma das superfícies e o espelho. Seja (X, Y, Z) um ponto no qual um raio incidente é cruzado por qualquer uma da mencionada série de superfícies. Seja ρ a distância entre este ponto e o ponto de incidência (x, y, z) sobre o espelho. A diferença de coordenadas e a distância ρ se relacionam por $X - x = \alpha\rho, Y - y = \beta\rho$ e $Z - z = \gamma\rho$, de onde segue que $\alpha dx + \beta dy + \gamma dz = -d\rho$. Retornando então à equação (2.10), descobre-se que ela equivale a $d\rho + d\rho' = 0$, ao princípio da mínima ação. Um leitor pouco atento, diante do último resultado, pode ser assaltado pela impressão de ter voltado ao ponto inicial e de não se ter ganho nada. No entanto, o princípio da mínima ação foi inicialmente demonstrado para o caso simples de um único raio de luz. Agora, trata-se de um feixe, que reflete sobre um espelho e converge para um foco. Na demonstração inicial, o raio passava por dois pontos, um antes e outro depois da reflexão. Agora, continua havendo um ponto, o foco, na parte refletora do sistema, mas na parte incidente, as distâncias percorridas por cada raio incidente são medidas entre o ponto em que cruza perpendicularmente uma dada superfície até o ponto de incidência sobre o espelho. Nesse sentido, a superfície é que estabelece o princípio da mínima ação, pois é para a distância ρ dela até o ponto de incidência sobre o espelho, para cada raio, e a distância ρ' deste último até o foco, que vale $\rho + \rho' = \text{const}$.

Hamilton resume assim sua análise do presente problema: “Portanto, em geral, se se pede para encontrar um espelho que reflita para um dado foco os raios de um dado sistema (feixe), nós devemos tentar saber se os raios do sistema são cortados perpendicularmente por qualquer série de superfícies. Caso contrário, o problema torna-se insolúvel. Quando tenhamos encontrado uma superfície que corta os raios incidentes perpendicularmente, nós temos somente que tomar de cada raio um ponto tal que a soma ou diferença de suas distâncias, da superfície perpendicular e do foco dado, pode ser igual a uma quantidade constante” (*Idem*, p. 13). Vê-se que a existência das superfícies perpendiculares torna-se a condição de solução do problema, pois é em relação a elas que a soma ou diferença das distâncias ρ e ρ' vem a se identificar com quantidades constantes, as quais, porém, são de fácil visualização somente para o caso de um único raio de luz. Este fato é de grande transcendência. Se a diferença entre duas quantidades é constante, um candidato a também ser constante é a soma das duas mesmas quantidades. Hamilton parece ter isso em mente quanto formula a sua versão da mecânica analítica, expressando a função H não como a diferença entre a energia cinética e a potencial, mas como a soma das duas.

Os sistemas de raios não são todos idênticos no que se refere à descrição analítica. O melhor, para tanto, é servir-nos das próprias palavras de Hamilton: “Por um raio, neste ensaio, é entendido uma linha ao longo da qual a luz se propaga; e por um sistema de raios é entendido um número infinito destas linhas, conectadas por alguma lei analítica ou alguma propriedade comum. Assim, por exemplo, os raios que procedem de um ponto luminoso em um meio de densidade uniforme, compõem um sistema de raios; os mesmos raios, depois de refletidos ou refratados, compõem outro sistema. E quando nós representamos um raio analiticamente por duas equações entre suas três coordenadas, os coeficientes destas equações estarão conectados por uma ou mais relações, dependendo da natureza do sistema, de tal modo que os mesmos podem ser considerados funções de uma ou mais quantidades arbitrárias. Estas quantidades arbitrárias, que comparecem nas equações dos raios, podem ser chamadas de elementos de posição, porque servem para particularizar sua situação no sistema ao qual pertencem. E o número destas quantidades arbitrárias, ou elementos de posição, é o que eu vou pôr na base da minha classificação dos sistemas de raios. Chamando um sistema com um elemento de posição um sistema de primeira classe, um sistema com dois elementos de posição, um sistema de segunda classe, e assim por diante” (*Idem*, p. 15). Repare que o critério de classificação baseia-se na representação dos raios de luz como curvas no espaço, que, em geral, necessitam de três

coordenadas espaciais para a descrição analítica dos mesmos. Contudo, Hamilton diz que a representação será feita por meio de duas equações, cada uma dependendo de um certo número destas quantidades arbitrárias, cujo número total determina a classe do sistema óptico. No caso de cada uma das duas equações depender de um elemento de posição diferente e independente, μ e ν , o sistema é dito ser de segunda classe. Cada equação possui uma quantidade arbitrária; somando, dois! Estas quantidades não são variáveis em sentido estrito como o são as coordenadas x , y e z . A arbitrariedade delas não é a mesma arbitrariedade da posição no espaço. Na verdade, é difícil ilustrar o que são estas quantidades arbitrárias sem recorrer a um exemplo matemático ou físico. Pelo bem da clareza, a energia mecânica seria o caso de uma destas quantidades arbitrárias²⁸. Quando há uma relação entre os dois elementos, $\mu=f(\nu)$, então ambas equações podem ser escritas em função da mesma quantidade arbitrária. Resultado: o sistema é dito ser de primeira classe. Nesse sentido, considerada matematicamente, a óptica diz respeito, em grande parte, a propriedades de sistemas de raios de primeira e segunda classe. O interesse suscitado por esta terminologia transcende o âmbito da óptica, apontando para aspectos gerais de teorias inspiradas no método de Hamilton e que se verificam tanto na mecânica quanto na termodinâmica. Ainda é cedo, porém, para deixar a óptica para trás e penetrar nestas áreas. No momento, a ideia é apenas marcar o contexto original em que esta classificação comparece.

Em sistemas ópticos de segunda classe, em geral, os coeficientes das duas equações de um raio são determinados pela condição do raio passar por um certo ponto do espaço, a qual é suficiente para determinar os dois elementos de posição. Verificando-se isso, os cossenos (α, β, γ) dos ângulos que o raio faz com os eixos ortogonais são considerados como funções das coordenadas (x, y, z) de um ponto sobre o raio, ou seja, dado este, aquele vem determinado. Se, além disso, o sistema é retangular, isto é, se os raios são cortados perpendicularmente por uma série de superfícies, então estas funções devem ser de tal natureza a render a fórmula $\alpha dx + \beta dy + \gamma dz$ uma diferencial exata, independentemente da relação entre as variáveis x , y e z .

28 Um objeto lançado obliquamente na superfície da Terra pode ser localizado em sua trajetória parabólica através de duas equações, uma envolvendo a altura e a energia potencial e a outra relacionando ao deslocamento horizontal e a energia cinética. Aparentemente, são duas quantidades arbitrárias, a saber, o ângulo de lançamento e a velocidade inicial. No entanto, o sistema não é de segunda classe, mas de primeira, pois estas duas quantidades podem ser relacionadas através da conservação da energia, $E_p + E_c = \text{const}$, fazendo com que seja apenas uma a quantidade arbitrária nas equações iniciais do sistema. Porém, ao introduzir a conservação da energia, percebe-se também que a energia potencial e a energia cinética podem variar desde que a soma das duas seja uma constante e variar conforme as coordenadas espaciais do problema. Por isso, na verdade, a quantidade arbitrária é a energia mecânica dada pela soma da energia potencial com a energia cinética e que determina o domínio de variação vertical e horizontal das coordenadas espaciais. É nesse sentido que a energia mecânica é uma quantidade arbitrária: para cada valor dela, há um conjunto de parábolas que descrevem a trajetória do objeto lançado (cf. HAMILTON 1931, p. 17).

Tal identificação redundaria nas equações diferenciais:

$$\frac{\partial V}{\partial x} = \alpha \qquad \frac{\partial V}{\partial y} = \beta \qquad \frac{\partial V}{\partial z} = \gamma \qquad (2.15)$$

onde V é uma função das coordenadas espaciais $V(x,y,z)$, da qual podem ser deduzidas todas as propriedades de um específico sistema óptico. Portanto, tal como sucedeu com a mecânica de Lagrange, sendo o sistema retangular no sentido aqui referido, a óptica é reduzível a um caso da análise matemática. A conclusão que Hamilton extrai após organizar a óptica deste modo é: “é o método de realizar esta dedução, junto com o cálculo da forma da função característica (V) para cada sistema particular, que me parece ser a mais completa e simples definição que pode ser dada da aplicação da análise à óptica..., pelos quais a óptica adquire, a meus olhos, uma uniformidade e simplicidade das quais até o momento era deficiente” (*Idem*, p. 17). A denominação de V como função característica obedece à elementar lógica de que todas as propriedades do sistema são deduzíveis analiticamente dela. Por exemplo, os raios de luz podem ser caracterizados por ela, através das equações (2.15), mas com isso, o próprio princípio da mínima ação desdobra-se como uma manifestação mais do aspecto retangular do sistema: cada uma das superfícies V define uma distância ρ , que somada à distância ρ' do espelho ao foco dos raios refletidos, resulta em um valor constante. Outra superfície da mesma série, redundaria em outra constante para o princípio da mínima ação, mas a soma $\rho + \rho'$ continua sendo constante. É por isso que Hamilton chama as superfícies perpendiculares de superfícies de ação constante. A aproximação com a mecânica é imediata: tal como o potencial gravitacional, a função característica V é uma espécie de potencial óptico, onde cada função $V(x,y,z) = k_i$ define uma superfície de ação constante em relação a um determinado ponto focal, na parte refletora do sistema. É assim que Hamilton introduz o método de análise à óptica, resumido na dedutibilidade a partir da função característica das propriedades dos sistemas ópticos. O papel central desta função e a semelhança desta com o potencial gravitacional da mecânica autorizam chamar a óptica de Hamilton uma óptica de potenciais²⁹.

Em seguida, no mesmo trabalho, Hamilton dedica-se a elucidar como seu método é realmente eficaz para extrair as propriedades de sistemas ópticos. Alguns temas abordados por ele são as linhas de reflexão sobre um espelho, eixos de um sistema refletido, imagens formadas

29 O método de análise das condições para um feixe tender a um foco através de superfícies perpendiculares não é de Hamilton. Lagrange empregou-o, na *Mécanique analytique*, para determinar os deslocamentos produzidos por forças centrais em termos da forma analítica de superfícies perpendiculares às forças (cf. LAGRANGE 1989, pp. 20-22).

por espelhos, aberrações e densidade. Ele termina a primeira parte de *Systems of rays* reconhecendo que falta muito por fazer, em concreto, os fenômenos em torno da refração não foram ainda organizados segundo o novo método. Mas isso não lhe impede de vislumbrar o alcance metodológico e filosófico de seu trabalho: “As páginas precedentes contêm a execução da primeira parte de nosso plano. Sendo uma tentativa de estabelecer princípios gerais referentes a sistemas de raios produzidos por reflexão ordinária da luz, em qualquer espelho ou combinação de espelhos, formados e localizados de qualquer maneira, mostrando que as propriedades matemáticas de tais sistemas podem ser todas deduzidas por métodos analíticos a partir da forma de uma única função característica” (*Idem*, p. 88). A metodologia é a de estabelecer princípios gerais dos quais as propriedades do sistema podem ser deduzidas. No caso, o princípio é o da mínima ação expresso através da função característica. A afinidade com a mecânica de Lagrange é patente: o lugar do princípio do trabalho virtual modificado através do teorema das velocidades virtuais de d'Alembert é ocupado pelo princípio da mínima ação; o lugar da função α é ocupado pela função característica V . Contudo, esta última possui também um conteúdo geométrico associado aos raios de luz que permite entendê-la como uma série de superfícies de ação constante. Este fato caracteriza a óptica de Hamilton como uma óptica de potenciais.

O que foi conquistado é grandioso: a uniformidade e a simplicidade com as quais Hamilton reformulou a óptica constituem um modo (um método) genuíno de organizar e pensar este âmbito da Física. A tentação não é apenas reproduzi-lo para os fenômenos de refração; é ampliá-lo e expandi-lo para além da óptica. O primeiro desses passos, Hamilton o realiza na segunda parte de *Systems of rays*. Não se trata de apresentar integralmente a teoria, pois a elaboração da mesma segue a mesma lógica da anterior. O marco inicial é a lei geral da refração, que vem expressa como: $\cos(\rho l) + m \cos(\rho' l) = (\cos(\rho n) + \cos(\rho' n)) \cos(nl)$, que pode igualmente ser escrita como um princípio de mínima ação, isto é, como $\rho + m\rho' = \text{const.}$ Em seguida, como na primeira parte, Hamilton estabelece a existência de uma série de superfícies perpendiculares ao feixe de raios incidentes como condição de validade do princípio de mínima ação para o problema de um feixe de raios refratando para um ponto focal, de onde ele deriva um conjunto de equação semelhantes a (2.15). Novamente, as propriedades do sistema óptico são todas deduzíveis da função característica V (cf. *Idem*, pp. 88-106).

Um olhar atento percebe que tanto na primeira quanto da segunda parte de *Systems of rays* o princípio da mínima ação é simplesmente verificado para um raio ou um feixe de raios

de luz, sendo que neste último caso a validade do princípio segue da introdução da série de superfícies, que definem o marco de medição em relação ao espelho na parte incidente do sistema. Até agora, o princípio não foi, para dizê-lo sem rodeios, imposto ao sistema. O princípio da mínima ação possui também um papel ativo além de um meramente rotular, para qualificar sistemas ópticos, e nesse papel, a função característica é também chamada a contribuir. À primeira parte de *Systems of rays*, Hamilton acrescentou uma série de trabalhos sobre óptica geométrica explorando e desenvolvendo o método analítico via funções características. Foram quase dez anos, de 1828 a 1837, em que ele se empenhou com toda a alma nesta tarefa. Em particular, Hamilton agregou três suplementos, além da segunda parte, à primeira parte de *Systems of rays*, que visam ampliar e robustecer o método introduzido. Todos os três foram escritos entre 1830 e 1832, apesar do último ter sido publicado no volume 17 de *Transactions of the Royal Irish Academy*, somente em 1937. Já na introdução do primeiro destes suplementos, Hamilton esclarece algo que havia permanecido obscuro anteriormente: “as propriedades geométricas de um sistema óptico de raios, sejam estes retilíneos ou curvos, ordinários ou extraordinários, podem ser deduzidos por métodos analíticos de uma fórmula fundamental e de uma função característica” (*Idem*, p. 107). Nas duas partes de *Systems of rays*, as propriedades dos sistemas ópticos eram deduzidos da função característica. Agora, foi acrescentado uma fórmula fundamental. Que fórmula é esta? A resposta aparece na mesma introdução: é a variação da integral chamada de ação quando as coordenadas dos limites desta variam. A função característica, por sua vez, é a própria integral, considerada dependente destas coordenadas, ou seja, ação e função característica são identificados por Hamilton. Para demonstrar a fórmula fundamental faz-se necessário recorrer aos princípios do cálculo variacional e ao princípio óptico conhecido como de mínima ação.

No entanto, o nome proposto para esta fórmula fundamental, no contexto do *Supplement*, acaba por sublinhar mais o papel da função característica: equação da função característica. Intervém nessa escolha também a precaução de evitar alusões, mesmo implícitas, a qualquer hipótese que perfilaria a teoria à ondulatória ou à emissão molecular. Nos anteriores trabalhos, Hamilton havia se referido a um resultado semelhante como um princípio da ação constante porque fornecia imediatamente a equação diferencial de uma importante série de superfícies perpendiculares, designadas então como superfícies de ação constante. Tal terminologia, contudo, evoca uma série de hipóteses corpusculares a respeito da luz. Por outro lado, chamar estas superfícies de ondas (frentes de ondas) articula a teoria com hipóteses

ondulatórias. Pode parecer insignificante toda esta questão terminológica; e, na prática, talvez o seja. Entretanto, revela até que ponto Hamilton está empenhado em formular uma teoria dos fenômenos ópticos independentemente de compromissos metafísicos sem, contudo, enveredar por uma filosofia da Física que posteriormente seria denominada operacionalismo. O ponto de partida da nova formulação da óptica geométrica é o princípio da mínima ação, expresso pela integral $\int v ds$, onde v , na hipótese da emissão molecular, representa a velocidade do raio de luz, que é dependente de $x, y, z, \alpha, \beta, \gamma$, e ds representa um elemento de comprimento do mesmo raio, função de x, y e z . A precedente integral não corresponde ainda ao princípio da mínima ação. Este manifesta-se quando aquela integral é variada, como segue:

$$\delta V = \delta \int v ds = \int [(\delta v) ds + v(\delta ds)] \quad (2.16)$$

O objetivo agora é explicitar δv em uma forma adequada. Para isso, é preciso supor v uma função homogênea e de primeira ordem de α, β e γ , como $v = \alpha(\delta v / \delta \alpha) + \beta(\delta v / \delta \beta) + \gamma(\delta v / \delta \gamma)$. Com isso, na variação de v , que depende tanto dos cossenos dos ângulos quanto das coordenadas espaciais, expressa por:

$$\delta v = \frac{\delta v}{\delta x} \delta x + \frac{\delta v}{\delta y} \delta y + \frac{\delta v}{\delta z} \delta z + \frac{\delta v}{\delta \alpha} \delta \alpha + \frac{\delta v}{\delta \beta} \delta \beta + \frac{\delta v}{\delta \gamma} \delta \gamma$$

pode-se também escrever os termos simplificando-os como:

$(\delta \alpha) ds + \alpha(\delta ds) = \delta(\alpha ds) = \delta(dx) = d(\delta x)$, $(\delta \beta) ds + \beta(\delta ds) = \delta(\beta ds) = \delta(dy) = d(\delta y)$,
 $(\delta \gamma) ds + \gamma(\delta ds) = \delta(\gamma ds) = \delta(dz) = d(\delta z)$, que, reintroduzidos na integral (2.16), possibilitam relançá-la como:

$$\begin{aligned} \delta \int v ds &= \int \left(\frac{\delta v}{\delta x} \delta x + \frac{\delta v}{\delta y} \delta y + \frac{\delta v}{\delta z} \delta z \right) ds + \int \left(\frac{\delta v}{\delta \alpha} d\delta x + \frac{\delta v}{\delta \beta} d\delta y + \frac{\delta v}{\delta \gamma} d\delta z \right) \\ &= \frac{\delta v}{\delta \alpha} \delta x + \frac{\delta v}{\delta \beta} \delta y + \frac{\delta v}{\delta \gamma} \delta z - \frac{\delta v'}{\delta \alpha'} \delta x' - \frac{\delta v'}{\delta \beta'} \delta y' - \frac{\delta v'}{\delta \gamma'} \delta z' \\ &\quad + \int \delta x \left(\frac{\delta v}{\delta x} ds - d \frac{\delta v}{\delta \alpha} \right) + \int \delta y \left(\frac{\delta v}{\delta y} ds - d \frac{\delta v}{\delta \beta} \right) + \int \delta z \left(\frac{\delta v}{\delta z} ds - d \frac{\delta v}{\delta \gamma} \right) \end{aligned} \quad (2.17)$$

As quantidades que aparecem fora da integral, na segunda linha de (2.17), resultam da integração, sendo que as quantidades acompanhadas de linha (') provem da integração e substituição pelos respectivos valores referentes ao primeiro limite, por isso são também antecedidas por sinais negativos; e as quantidades sem linha correspondem à integração e substituição pelos valores referentes ao segundo limite. Hamilton não o diz, mas se subentende que a variação $\int v ds$ é igual a zero pelo princípio da mínima ação. Contudo, tal resultado é válido

no caso particular dos limites de integração serem fixos. Em caso contrário, o resultado é proporcional às variações das coordenadas em cada limite não fixo. O presente problema afrontado por Hamilton é de um feixe de raios luminosos que emergem de um ponto e, após passar por uma série de reflexões e/ou refrações, converge para um foco. Ele assume que o ponto de emergência é fixo e o foco é variável infinitesimalmente. Desse modo, da segunda linha de (2.17) resta apenas os três primeiros termos $(\delta v/\delta\alpha)\delta x + (\delta v/\delta\beta)\delta y + (\delta v/\delta\gamma)\delta z$; os outros são nulos. Os termos com linha são obviamente nulos pois $\delta x' = \delta y' = \delta z' = 0$. Já os termos que permanecem sob o sinal de integração devem simplesmente ser tomados como nulos. Isso, porém, significa que os termos entre parênteses devem ser identicamente nulos, ou seja:

$$\frac{\delta v}{\delta x} ds = d \frac{\delta v}{\delta \alpha} \qquad \frac{\delta v}{\delta y} ds = d \frac{\delta v}{\delta \beta} \qquad \frac{\delta v}{\delta z} ds = d \frac{\delta v}{\delta \gamma}$$

Estas três equações podem ser integradas separadamente. Como a integração pode ser comutada com a variação em relação a cada coordenada espacial, do lado esquerdo de cada uma reaparecerá a ação, que, como assumido por Hamilton desde o início, é a função característica do sistema óptico:

$$\frac{\delta V}{\delta x} = \frac{\delta v}{\delta \alpha} \qquad \frac{\delta V}{\delta y} = \frac{\delta v}{\delta \beta} \qquad \frac{\delta V}{\delta z} = \frac{\delta v}{\delta \gamma} \qquad (2.18)$$

Estas equações são semelhantes às equações (2.15), sendo que o sinal de variação é mudado para o de diferenciação enquanto os cossenos dos ângulos são substituídos pela variação da velocidade em relação ao cosseno do ângulo. Não só. A expansão da variação de V , isto é, $\delta V = (\delta V/\delta x)\delta x + (\delta V/\delta y)\delta y + (\delta V/\delta z)\delta z$ quando comparada aos termos restantes da segunda linha de (2.17) gera o mesmo conjunto de equações (2.18). Contudo, não se pode perder de vista que (2.18) é o resultado da integração do conjunto de equações correspondentes à anulação das integrais da segunda igualdade de (2.17). Nesse sentido, o presente método de Hamilton fornece ao mesmo tempo um conjunto de equações da anulação das integrais e também as integrações destas pela identificação dos coeficientes de δV com os coeficientes das variações das coordenadas que aparecem na segunda linha de (2.17). Mais adiante, novamente no contexto da Mecânica, ver-se-á que as primeiras correspondem às equações canônicas e as segundas às integrais destas. Em termos mais técnicos, a condição de estabilidade (estacionariedade) imposta sobre a curva gera as equações de movimento (de Euler-Lagrange ou canônicas) e as condições de contorno transversal redundam na integração destas. Por outro lado, se em *Systems of rays*, as equações (2.15), derivadas das propriedades geométricas das superfícies de

ação constante, conduziã à demonstração do princípio da mínima ação, aqui ocorre o contrário: a imposição do princípio à variação da integral $\int v ds$ é que permite inferir as equações (2.18), podendo os extremos de integração ser fixos ou não. Se o são, então as equações obtidas da variação devem ser integradas para se chegar a (2.18); se não o são, obtém-se da mesma variação os dois conjuntos de equações. Como antecipou Hamilton, a fórmula fundamental denominada equação da função característica é obtida das técnicas do cálculo variacional e do princípio da mínima ação. Paralelamente, as equações (2.18) implicam que $\delta V = (\delta v / \delta \alpha) \delta x + (\delta v / \delta \beta) \delta y + (\delta v / \delta \gamma) \delta z$, no caso dos dois limites de integração serem fixos, reduz-se à esperada expressão $\delta V = 0$.

Para a derivação das equações (2.18) bastava a forma clássica do princípio da mínima ação, $\delta V = 0$. Admitir o ponto focal como não fixo corresponde a uma necessidade de generalidade do problema e do sistema óptico. Igualmente, as coordenadas iniciais associadas ao limite inferior de integração da primeira linha de (2.17) também podem ser consideradas variáveis. O resultado seria que a integral $\delta \int v ds$ se reduziria, na segunda igualdade de (2.17), aos termos proporcionais às variações δx , δy , δz , $\delta x'$, $\delta y'$ e $\delta z'$, sendo ainda cada uma das integrais da terceira linha de (2.17) identicamente nulas, ou seja, as equações (2.18) continuam válidas como expressão da própria validade do princípio de mínima ação. Impostas as equações (2.18), em decorrência do princípio de mínima ação, observa-se que V é a função de x , y e z , de onde as propriedades dos raios de luz do sistema podem ser deduzidas. Em particular, quando a variação assumida é a correspondente à derivação parcial $\delta \rightarrow \partial$ então as equações (2.18) tomam uma forma que recorda as equações da função característica das duas primeiras partes de *Systems of rays*, com a diferença de que os cossenos dos ângulos são substituídos pelas derivadas parciais da velocidade em relação aos cossenos dos ângulos $\alpha \rightarrow \partial v / \partial \alpha$, $\beta \rightarrow \partial v / \partial \beta$, $\gamma \rightarrow \partial v / \partial \gamma$.

V é função de x , y e z que corresponde a raios ou sistemas ópticos curvilíneos. No entanto, quando o sistema óptico é homogêneo, composto de raios retilíneos não paralelos, é mais conveniente utilizar outra função característica associada a V , designada por W e determinada pela condição:

$$W + V = x \frac{\delta v}{\delta \alpha} + y \frac{\delta v}{\delta \beta} + z \frac{\delta v}{\delta \gamma} \quad (2.19)$$

que, tal como V , respeita a lei de variação decorrente das equações (2.18), que é $\delta W = x \delta (\delta v / \delta \alpha) + y \delta (\delta v / \delta \beta) + z \delta (\delta v / \delta \gamma)$, a qual está a dizer que W é função de $(\delta v / \delta \alpha)$, $(\delta v / \delta \beta)$ e $(\delta v / \delta \gamma)$, do

mesmo modo que $\delta V = (\delta v / \delta \alpha) \delta x + (\delta v / \delta \beta) \delta y + (\delta v / \delta \gamma) \delta z$ indica que é função de x , y e z . Nesse sentido, (2.19) é a lei de transformação que permite descrever sistemas ópticos segundo um conjunto de variáveis independentes ou segundo outro conjunto de coordenadas independentes. Apesar de Hamilton não o mencionar em *Supplement*, a técnica de duplicar as representações de funções, conforme assinalado por (2.19), é semelhante à empregada por Adrien-Marie Legendre em *L'intégration de quelques équations aux différences Partielles*, trabalho publicado em 1787 em *Mémoires de l'Académie*, cujo objeto principal de estudo são as superfícies mínimas. Mais tarde, em 1826, no volume II de *Traité des fonctions elliptiques*, Legendre volta a dar exemplo da fertilidade deste procedimento ao demonstrar desta vez que toda integral pode ser expressa como o comprimento de arco de uma curva (cf. Legendre, Adrien-Marie. Complete Dictionary of Scientific Biography. 2008. Encyclopedia.com. <http://www.encyclopedia.com>). Mais adiante, após o retorno à mecânica, transformações de variáveis desse tipo serão melhor caracterizadas. Por enquanto, basta saber que elas são conhecidas como transformações de Legendre.

V e W são ambas funções características do sistema óptico; de ambas podem ser deduzidas todas as propriedades ópticas, conforme o método de Hamilton. Contudo, a primeira é mais apropriada, mais conveniente a sistemas compostos por raios curvilíneos, enquanto a segunda é mais conveniente a sistemas constituídos por raios retilíneos não paralelos. Como a equação (2.19) expõe, mesmo se o sistema é descrito por V , é possível descrevê-lo por W , conjugando as variáveis das duas funções como indicado no lado direito. De fato, $(\delta v / \delta \alpha)$ é a variável conjugada à coordenada x , $(\delta v / \delta \beta)$ a y e $(\delta v / \delta \gamma)$ a z , fazendo com que de V para W , ou viceversa, o sistema seja descrito não mais em termos de x , y e z , mas sim de $(\delta v / \delta \alpha)$, $(\delta v / \delta \beta)$ e $(\delta v / \delta \gamma)$, ou viceversa. No restante de *Supplement*, Hamilton desenvolve a descrição de sistemas ópticos segundo a função característica W , começando por explicitar as equações equivalentes a (2.18) para a função W , que envolvem a variação desta em relação aos cossenos dos ângulos:

$$\begin{aligned}\frac{\delta W}{\delta \alpha} &= x \frac{\delta^2 v}{\delta \alpha^2} + y \frac{\delta^2 v}{\delta \alpha \delta \beta} + z \frac{\delta^2 v}{\delta \alpha \delta \gamma} \\ \frac{\delta W}{\delta \beta} &= x \frac{\delta^2 v}{\delta \alpha \delta \beta} + y \frac{\delta^2 v}{\delta \beta^2} + z \frac{\delta^2 v}{\delta \beta \delta \gamma} \\ \frac{\delta W}{\delta \gamma} &= x \frac{\delta^2 v}{\delta \alpha \delta \gamma} + y \frac{\delta^2 v}{\delta \beta \delta \gamma} + z \frac{\delta^2 v}{\delta \gamma^2}\end{aligned}\tag{2.20}$$

A partir daí, Hamilton procura reescrever de modo mais simples o conjunto de equações (2.20), que são visivelmente mais complexas que as equivalentes (2.19). Contudo, não é possível fazer

muito mais. Em seguida, ele deduz algumas propriedades gerais de sistemas de raios retilíneos não paralelos em conformidade com (2.20). Curiosamente, um exemplo de sistema melhor representado pela função W não aparece neste trabalho de Hamilton; aparecerá somente no segundo suplemento, *Second supplement*, de 1831, o qual consiste em especificar a velocidade, segundo a hipótese de emissão, a $v=\mu(\alpha^2+\beta^2+\gamma^2)^{1/2}$, onde μ é o índice de refração do meio. Como a soma entre parênteses é igual a um, então $v=\mu$, o que faz com que as equações se simplifiquem graças à explicitação da relação da velocidade com os cossenos dos ângulos. Pode-se propor uma outra função, aparentada com W , que redunde em uma simplificação ainda maior do sistema de equações obtido. Trata-se da transformação $U=W-\mu\gamma z$, a qual diz que a função U , tal como W , depende de α e β , mas em relação a γ , a dependência desta é cancelada a favor da coordenada z por efeito do termo $\mu\gamma z$ (cf. HAMILTON 1931, p. 148). Este procedimento de gênese de funções aparentadas com V , que representem equivalentemente o sistema óptico, é recorrente na busca por descrições mais convenientes, conveniência que muitas vezes significa simplificação da forma das equações diferenciais associadas à função gerada a partir de V conformemente às condições particulares do sistema. Há ainda um terceiro suplemento, *Third supplement*, no qual Hamilton tenta uma generalização do comentado procedimento de gênese de funções representativas de sistemas ópticos. A generalização começa da própria forma da variação de V como o princípio de mínima ação, supondo agora a variação de ambos limites de integração:

$$\delta V = \delta \int v ds = \frac{\delta v}{\delta \alpha} \delta x - \frac{\delta v'}{\delta \alpha'} \delta x' + \frac{\delta v}{\delta \beta} \delta y - \frac{\delta v'}{\delta \beta'} \delta y' + \frac{\delta v}{\delta \gamma} \delta z - \frac{\delta v'}{\delta \gamma'} \delta z' \quad (2.21)$$

de onde são derivadas as equações referentes a V :

$$\frac{\delta V}{\delta x} = \sigma \quad \frac{\delta V}{\delta y} = \tau \quad \frac{\delta V}{\delta z} = v \quad \& \quad \frac{\delta V}{\delta x'} = -\sigma' \quad \frac{\delta V}{\delta y'} = -\tau' \quad \frac{\delta V}{\delta z'} = -v' \quad (2.22)$$

com as abreviações:

$$\sigma = \frac{\delta v}{\delta \alpha} \quad \tau = \frac{\delta v}{\delta \beta} \quad v = \frac{\delta v}{\delta \gamma} \quad \& \quad \sigma' = -\frac{\delta v'}{\delta \alpha'} \quad \tau' = -\frac{\delta v'}{\delta \beta'} \quad v' = -\frac{\delta v'}{\delta \gamma'}$$

Incluindo o índice de cor χ entre as variáveis e supondo-o ao mesmo tempo independente das coordenadas espaciais e dos cossenos dos ângulos, (2.21) pode ser expressa como:

$$\delta V = \sigma \delta x - \sigma' \delta x' + \tau \delta y - \tau' \delta y' + v \delta z - v' \delta z' + \frac{\delta V}{\delta \chi} \delta \chi \quad (2.23)$$

Utilizando então as relações $W=-V+x\sigma+y\tau+zv$ e $T=W-x'\sigma'-y'\tau'-z'v'$, a equação (2.23) é transformada, respectivamente, em:

$$\begin{aligned}\delta W &= x\delta\sigma + y\delta\tau + z\delta v + \sigma'\delta x' + \tau'\delta y' + v'\delta z' - \frac{\delta V}{\delta\chi}\delta\chi \\ \delta T &= x\delta\sigma - x'\delta\sigma' + y\delta\tau - y'\delta\tau' + z\delta v - z'\delta v' - \frac{\delta V}{\delta\chi}\delta\chi\end{aligned}\quad (2.24)$$

que não é mais que expressar o princípio da mínima ação para as funções W e T para intervalos em que os extremos não são fixos, sendo W dependente das sete quantidades $\sigma \tau v x' y' z' \chi$, e T , por sua vez, de $\sigma \tau v \sigma' \tau' v' \chi$. Tal como as equações (2.22) são deriváveis de (2.23), supondo que as quantidades $x' y' z' x y z \chi$ podem ser variadas independentemente, equações análogas para W ou para T podem ser obtidas variando δW ou δT de (2.24) em relação a cada uma das variáveis primárias. Dessa forma, os dois conjuntos de equações diferenciais deriváveis de (2.24), sob a condição apenas mencionada, são:

$$\begin{aligned}\frac{\delta W}{\delta x'} &= \sigma' & \frac{\delta W}{\delta y'} &= \tau' & \frac{\delta W}{\delta z'} &= v' & \frac{\delta W}{\delta \sigma} &= x & \frac{\delta W}{\delta \tau} &= y & \frac{\delta W}{\delta v} &= z & \frac{\delta W}{\delta \chi} &= -\frac{\delta V}{\delta \chi} \\ \frac{\delta T}{\delta \sigma} &= x & \frac{\delta T}{\delta \tau} &= y & \frac{\delta T}{\delta v} &= z & \frac{\delta T}{\delta \sigma'} &= -x' & \frac{\delta T}{\delta \tau'} &= -y' & \frac{\delta T}{\delta v'} &= -z' & \frac{\delta T}{\delta \chi} &= -\frac{\delta V}{\delta \chi}\end{aligned}\quad (2.25)$$

Hamilton chama W e T de funções auxiliares, mas elas caracterizam igualmente bem o sistema óptico, podendo também ser denominadas funções características. Desse modo, as transformações de Legendre $W=-V+x\sigma+y\tau+zv$ e $T=W-x'\sigma'-y'\tau'-z'v'$ tornam possível descrever o sistema óptico de duas maneiras mais a partir do princípio de mínima ação, que equivale a descrever o sistema diretamente através da função característica V . Descrivê-lo não é mais que representá-lo por um específico conjunto de equações diferenciais, como (2.22) ou um dos dois de (2.25). Contudo, estes três conjuntos de equações são os mais simples devido à mútua independência entre as variáveis primárias. Quando algumas das variáveis não são independentes entre si, mas se relacionam através de uma equação (diferencial), a equação referente à variação da função em relação a uma das variáveis relacionadas complica-se, adquirindo termos a mais que trazem a variação das outras variáveis relacionadas. Ao mesmo tempo, a complexificação de algumas das equações é compensada, de certa forma, pelo aumento de equações dado que a própria relação entre as variáveis dependentes é uma equação que pode ser empregada para simplificar o sistema de equações.

O clássico método pelo qual um vínculo é introduzido nas equações de um sistema é o assim chamado método dos multiplicadores de Lagrange, exposto no primeiro capítulo.

Obviamente, o método de Lagrange é um método matemático para acoplar e facilitar a resolução de equações diferenciais. Não é distintivo nem exclusivo da mecânica. Contudo, esta menção convida imediatamente a interpretar todo método da óptica de Hamilton, e o da mecânica de Lagrange também, como métodos matemáticos, passíveis, somente a posteriori, de interpretação física, seja mecânica seja óptica. É esta, de fato, a trilha tomada por Hamilton após pôr as últimas pedras de sua óptica geométrica. Um ano depois de *Third supplement*, ele aventura-se a estender o método desenvolvido para a óptica à mecânica. O título do trabalho é emblemático: *On a general method of expressing the paths of light and of the planets by the coefficients of a characteristic function*, de 1833. Apesar de referir-se somente a trajetórias de planetas, com este trabalho, Hamilton exprime sua visão de que o método aprimorado no contexto da óptica é, antes de tudo, um método matemático interpretável fisicamente, cuja interpretação não tem por quê ser única; um método matemático para analisar curvas ou trajetórias através de superfícies perpendiculares que, em condições bem específicas, caracterizam o conjunto de curvas por uma função chamada, não por nada, função característica. Daí também que o primeiro passo fora da óptica seja para afrontar uma questão análoga: invés dos raios de luz curvilíneos ou retilíneos, o objeto de análise são as curvas trajetórias dos planetas. Ao fim e ao cabo, continua-se a falar de curvas no espaço. Difícil pensar em uma analogia melhor!

Contudo, *On a general method of expressing the paths of light and of the planets by the coefficients of a characteristic function* é também um trabalho de história da óptica e de filosofia da ciência. Ali, Hamilton expõe a teoria de Newton e a de Huygens da luz. O primeiro compara a propagação da luz ao movimento de projéteis. O segundo compara a gradual propagação da luz à dispersão do som ou de ondas na água; não se trataria de “coisas ou corpos que se movem do Sol até a Terra, ou do objeto visível aos olhos, mas de um estado, um movimento, um distúrbio que estava em um lugar e depois em outro” (*Idem*, p. 313). É possível, porém, falar de uma ciência das leis que regulam as linhas luminosas, separada e independente da teoria de Newton ou de Huygens, e que pode ser chamada óptica geométrica. O trabalho *Theory of systems of rays* constitui a contribuição de Hamilton a esta ciência, sobre a qual cabe a seguinte reflexão: “A ciência da Óptica, como qualquer outra ciência física, tem duas direções diferentes de progresso, as quais foram denominadas de escala ascendente e descendente, método indutivo e método dedutivo, o caminho da análise e o da síntese. Em toda ciência física, nós devemos ascender dos fatos às leis, por meio da indução e análise; e devemos

descender das leis às consequências, por meio da dedução e da síntese. Devemos reunir e agrupar aparências até a imaginação científica discernir suas leis escondidas, e assim surge a unidade da variedade; e então da unidade devemos re-deduzir a variedade, e forçar a lei descoberta a proferir revelações do futuro” (*Idem*, p. 314). Ele atribui a Newton, sob o influxo do pensamento de Bacon, as duas escalas, e cita: “Pelo caminho da análise, nós podemos proceder do composto aos ingredientes, e do movimento às forças que o produzem; e, em geral, dos efeitos às causas e da causa particular à mais geral, até o argumento findar no mais geral. Este é o método da análise; e a síntese consiste em assumir as causas descobertas e estabelecidas como princípios, e por elas explanar os fenômenos que procedem delas provando as explicações” (*Idem*, p. 314).

Historicamente, no caso da Óptica, os dois métodos não foram equitativamente empregados. Em particular, os experimentos modernos (em relação a Hamilton) contribuíram enormemente ao progresso indutivo da Óptica, permanecendo o dedutivo como que atrofiado, especialmente se se tem em conta o grande poder da álgebra moderna (cf. *Idem*, p. 315). Neste estado de coisas, o objetivo de Hamilton mostra ser organizar a Óptica segundo o método sintético para deduzir, a partir de um princípio, a variedade dos fenômenos e leis empíricas. A fonte de inspiração é a mecânica lagrangiana: “Aqueles que tem meditado sobre a beleza e a utilidade, em mecânica teórica, do método geral de Lagrange – que tem experimentado o poder e a dignidade do teorema dinâmico central que ele deduziu, na *Mécanique analytique*, da combinação do princípio das velocidades virtuais com o princípio de d'Alembert – e quem tem apreciado a simplicidade e harmonia que ele introduziu no estudo das perturbações planetárias, através da ideia de variação de parâmetros, e das diferenciais das funções perturbativas, devem sentir que a Óptica matemática poderá alcançar uma categoria semelhante à da mecânica matemática ou da astronomia dinâmica, em beleza, poder e harmonia, somente quando ela possuir um método apropriado, e se tornar o desdobramento de uma ideia central” (*Idem*, p. 315). Aqui reside, aos olhos de Hamilton, a principal contribuição dele ao tema. A citação é um pouco longa, mas vale a pena conferi-la: “Qual, portanto, pode ser considerado o mais alto e geral axioma, em sentido baconiano, que a indução óptica alcançou, respeitando as regras e condições das linhas de comunicação visual e luminosa? A resposta, acredito, deve ser o princípio ou lei chamado usualmente de lei da menor ação. Sugerido por visões questionáveis, mas estabelecido sobre a mais ampla indução, e abarcando toda combinação conhecida de meios, e toda linha reta ou desviada ou curva, ordinária ou extraordinária, ao longo da qual a

luz estende sua influência sucessivamente no espaço e no tempo, a saber, que este caminho linear da luz, de um ponto a outro, é sempre tal que, comparado com outras infinitas várias linhas que em pensamento ou em geometria conectam os mesmos dois pontos, uma certa integral ou soma, chamada Ação, dependente por regras fixas do comprimento, forma, posição do caminho e do meio que é atravessado por ela, é menor que todas integrais similares para outras linhas vizinhas ou, pelo menos, possui, com respeito a elas, uma certa propriedade estacionária. Desta lei, que pode ser denominada lei da ação estacionária, parece que nós podemos nos apoiar mais acertadamente e com melhor expectativa, no processo sintético ou dedutivo e na busca de um método matemático” (*Idem*, p. 316).

O desejo de Hamilton de estabelecer a Óptica segundo o método sintético para poder deduzir o conjunto de leis empíricas e fenômenos de uma única ideia central, faz com que ele escolha o princípio de mínima ação, embora este tenha sido muitas vezes sugerido no passado por razões pelo menos questionáveis, questionamento que nascia da tentativa de propô-lo como uma lei metafísica ou finalista. Hamilton, de certa modo, põe de lado esta discussão ao focar somente o aspecto matemático do princípio: como integral, a ação possui uma propriedade estacionária de onde brotam uma série de equações que são empiricamente qualificáveis. Com isso, há uma espécie de replicação do princípio: segundo o método da análise, o princípio da menor ação ou ação estacionária – Hamilton prefere o termo estacionária, mas continua utilizando também o termo menor ou mínima – é o último passo na escala ascendente da indução, enquanto outro princípio, que ele designa por lei da ação variante, é o primeiro no caminho descendente da dedução.

Na ascensão indutiva, Hamilton traça em poucas linhas a história da descoberta do princípio da mínima ação. Na modernidade, Fermat procurou expressar o complexo caso da refração como consequência da simplicidade e economia da natureza. Explicitamente, diz Hamilton: “Ele [Fermat] acreditava que por uma necessidade metafísica ou cosmológica, manifestação da simplicidade do universo, a luz sempre emprega o menor tempo em seus percursos. Para reconciliar esta opinião metafísica com a lei da refração, descoberta experimentalmente por Snell, Fermat foi levado a supor que dois comprimentos, ou índices, ... são inversamente proporcionais às duas sucessivas velocidades da luz antes e depois da refração, e portanto, que a velocidade da luz diminui ao penetrar em meios mais densos” (*Idem*, pp. 316-317). Esta foi a afirmação que trouxe a ira dos cartesianos sobre Fermat. A estratégia deste último, contudo, não deixa de ser interessante. Na opinião de Hamilton, a passagem da lei

empírica ao princípio fez-se, utilizando uma terminologia cartesiana, através de uma ideia intermediária: a velocidade da luz é menor em meios mais densos. Aceita a ideia intermediária, segue a unificação dos fenômenos empíricos sob o princípio do menor tempo.

Convém interromper a exposição brevemente para explorar como a questão da ideia intermediária vem transformada nas obras de Óptica de Hamilton. Em *Systems of rays* também há um movimento ascendente das leis empíricas da reflexão em direção ao princípio da mínima ação, expresso como $\delta(\rho+\rho')=0$ (princípio de menor comprimento). Ali, a ideia intermediária é a integrabilidade da equação $(\alpha+\alpha')dx+(\beta+\beta')dy+(\gamma+\gamma')dz$ ou, o que vem a ser o mesmo, a exatidão da forma $(\alpha+\alpha')dx+(\beta+\beta')dy+(\gamma+\gamma')dz=0$. Idêntica preocupação metodológica mostra também Hamilton diante do problema da refração em *Part second*: a ascensão das leis empíricas ao princípio da mínima ação se faz pela condição de integrabilidade da relativa equação diferencial ou de exatidão da forma linear correspondente. Com isso, indutivamente, ele vai unificando a variedade das leis empíricas sob um único princípio, pois também para a refração vale $\delta(\rho+\rho')=0$, com uma pequena alteração. Hamilton consegue assim ascender a um princípio recorrendo a uma ideia que é de natureza matemática. O movimento metodológico inverso, descender de uma ideia central para as leis empíricas corresponde a deduzir estas de um princípio, o qual Hamilton não faz coincidir com o mesmo princípio da mínima ação, expresso por $\delta(\rho+\rho')=0$. No movimento descendente o princípio de onde são deduzidas as leis empíricas de sistemas ópticos é a fórmula integral envolvendo a função característica. Contudo, o término do processo indutivo guarda uma estreita relação com o princípio do processo dedutivo. Os comprimentos que comparecem na ação estacionária $\delta(\rho+\rho')=0$, ápice do movimento indutivo, são traduzido e exprimidos em termos das superfícies perpendiculares e da função característica que as representa, princípio do movimento dedutivo.

Retomando a exposição, foi escassa a adesão ao princípio do menor tempo de Fermat. Mesmo Maupertius, anos depois, não o adotou em sua concepção original, mas o modificou para a célebre fórmula do princípio da menor ação, que, tendo como substrato a teoria da emissão da luz, é dado pelo produto do espaço pela velocidade. Maupertius, em seguida, utiliza a mesma ação para o problema de choques entre corpos. Euler adere ao método de Maupertius, estendendo-o a curvas descritas por pontos sob a influência de forças centrais, sendo que a ação é designada agora pela integral do produto entre a velocidade e o elemento da curva. Lagrange, como foi mostrado, utiliza a versão do princípio da menor ação de Euler sem pô-lo ao mesmo nível de outros princípios da Mecânica: o princípio da menor ação é menos fundamental, que,

por exemplo, o princípio da conservação das forças vivas e das velocidades virtuais. O que Hamilton, como os cartesianos, d'Alembert e Lagrange, rejeita veementemente é a dimensão metafísica muitas vezes a este atribuída: “Mas apesar da lei da mínima ação ter assim alcançado um lugar entre os mais altos teoremas da física, a pretensão de apresentá-lo como uma necessidade cosmológica, com base na economia do universo, é geralmente rejeitada hoje. E a rejeição nasce justamente do fato, entre outras razões, da pretendida quantidade economizada ser frequentemente desperdiçada” (*Idem*, p. 317-318).

E na escala descendente? Aqui ele não fala de ação estacionária, mas de ação variante; e não é por nada. Agora o princípio vem formulado sem referência direta à massa ou à velocidade da luz, mas somente com a forma geométrica, retas ou curvas, da trajetória dos raios, descrita em termos de uma função. Se esta é escolhida para ser o comprimento V de um linha reta ou curva, o princípio transforma-se em um teorema da geometria analítica, dado pela integral desta função $V = \int dV = \int (dx^2 + dy^2 + dz^2)^{1/2}$. Hamilton investiga, então, o caso mais simples, propagação no espaço livre, sem obstáculos à luz, e conclui que a propriedade de comprimento estacionário pertence às linhas retas e apenas a elas. Portanto, linhas retas divergindo de um dado ponto x', y', z' ou convergindo para um ponto x, y, z são interceptadas perpendicularmente por uma série de esferas concêntricas, tendo por equação $V = \text{const}$, ou, em geral, “se um conjunto de raios retilíneos é perpendicular a uma superfície, eles também são perpendiculares a uma série de superfícies, determinada pela equação $V = \text{const}$, isto é, pela condição que a porção interceptada de um raio entre quaisquer duas superfícies da série possui um comprimento constante” (*Idem*, p. 321). A tradução matemática desse fato conduz a equações semelhantes a (2.22), que envolvem os coeficientes das derivadas parciais de uma função característica e que, no caso da óptica, podem ser consideradas as equações diferenciais daquele raio, as quais conectam, para cada sistema particular, a função óptica V com as coordenadas extremas e as cores pela lei da ação variante.

A adaptação da mecânica, em particular, da astronomia ao método de Hamilton se faz naturalmente. No caso de um cometa de massa unitária em uma trajetória parabólica, a distância percorrida entre o ponto inicial x', y', z' indicado pelo vetor raio r' e o ponto final x, y, z especificado pelo vetor raio r , é $V = 2(r + r' + r'')^{1/2} \pm 2(r + r' - r'')^{1/2}$, onde r'' é a corda que une os dois extremos. Daí segue o conjunto de equações:

$$\begin{aligned}
\frac{dx}{dt} &= \frac{\delta V}{\delta x} & \frac{dy}{dt} &= \frac{\delta V}{\delta y} & \frac{dz}{dt} &= \frac{\delta V}{\delta z} \\
\frac{dx'}{dt'} &= -\frac{\delta V}{\delta x'} & \frac{dy'}{dt'} &= -\frac{\delta V}{\delta y'} & \frac{dz'}{dt'} &= -\frac{\delta V}{\delta z'}
\end{aligned} \tag{2.26}$$

que, juntamente com

$$\begin{aligned}
\left(\frac{\delta V}{\delta x}\right)^2 + \left(\frac{\delta V}{\delta y}\right)^2 + \left(\frac{\delta V}{\delta z}\right)^2 &= \frac{2}{r} \\
\left(\frac{\delta V}{\delta x'}\right)^2 + \left(\frac{\delta V}{\delta y'}\right)^2 + \left(\frac{\delta V}{\delta z'}\right)^2 &= \frac{2}{r'}
\end{aligned}$$

formam um sistema de equações referente a V , que deve ser determinada em termos x', y', z', x, y , e z . Hamilton observa que as componentes dos momentos podem ser expressas como as equações (2.26), isto é, como coeficientes diferenciais parciais de primeira ordem de uma função característica V das coordenadas iniciais e finais, também para sistemas de pontos ou corpos mais gerais, como o sistema solar: “Por esta visão, a pesquisa de órbitas mais complicadas em astronomia lunar, planetária e sideral é reduzida ao estudo da propriedade de uma única função V , que é análoga à minha função óptica e representa a ação do sistema de uma posição a outra” (*Idem*, p. 332). Está feita, com isso, a acomodação do método da função característica da Óptica também à Mecânica, como intencionava Hamilton. A empregabilidade do método a um novo campo traz consigo novas perspectivas: “O desenvolvimento desta visão, incluindo sua extensão a questões análogas, parece-me abrir na mecânica e na astronomia um campo de pesquisa inteiramente novo. Eu devo acrescentar que esta nova visão foi sugerida pela lei geral da ação variante em dinâmica, que eu deduzi da conhecida lei dinâmica da mínima ou estacionária ação, por um processo análogo ao empregado em óptica que eu me empenhei por ilustrar” (*Idem*, p. 332).

A expressão utilizada por Hamilton para se referir ao método desenvolvido no âmbito da Óptica e agora empregado na Mecânica, ‘nova visão’, é bastante sugestivo. Sugere, justamente, que não se trata bem de uma nova teoria, ou lei, ou resultados, mas de um novo modo de olhar velhos temas. A novidade encontra-se em como vem organizada a teoria: a partir da lei da ação variante, e não do princípio das velocidades virtuais, e em torno da função característica V e não das equações de Euler-Lagrange. Apenas por isso, a visão proposta por Hamilton adquire espontaneamente um alcance geral: qualquer fenômeno que possa ser descrito a partir de uma lei do tipo ação variante expresso através de uma função central ou característica pode ser

organizado segundo esta visão. Não por nada, Hamilton não enuncia o que seria o princípio da ação variante no presente trabalho em termos de velocidades e elementos de trajetórias como Maupertius, Euler e Lagrange haviam feito com o princípio da menor ação. E isso por uma razão muito simples: o princípio da menor ação é o cúlmene do método indutivo enquanto a lei da ação variante é o ponto de partida do método dedutivo, que, como tal, possui uma generalidade que se manifesta por meio da função característica. Na mente de Hamilton, estes dois princípios não se identificam exatamente. Além da razão metodológica, apenas referida, a lei da ação variante é, rigorosamente falando, um teorema do cálculo variacional, como o próprio Hamilton assinala em um trabalho de 1834: “esta maneira de calcular, que foi assim exemplificada nas ciências da óptica e da dinâmica, parece não se confinar a estas duas ciências, mas é capaz de outras aplicações; e a peculiar combinação que ela [esta maneira] envolve, entre os princípios das variações com as diferenciais parciais, para a determinação e uso de uma importante classe de integrais, pode constituir, quando maturada por futuros trabalhos dos matemáticos, um separado campo da análise” (HAMILTON 1940, p. 105). Lagrange queria e erigiu a Mecânica sobre um princípio mecânico analiticamente formulado. O cálculo variacional é introduzido como instrumento para manipulação em vista da obtenção das equações de movimento do sistema. Hamilton não teme, nesse sentido, aumentar a distância, perder contato com a física e a intuição mecânica, ao fundamentar sua visão da mecânica sobre um princípio que é mais matemático que físico. Contudo, é este distanciamento que proporciona ao princípio da ação variante uma aplicabilidade para além da Óptica e da Mecânica.

A última citação pertence a um trabalho em que Hamilton adentra definitivamente no campo da mecânica. Se *On a general method of expressing the paths of light and of the planets by the coefficients of a characteristic function* marca a transição da Óptica à Mecânica, *On a general method in dynamics, by which the study of the motions of all free systems of attracting or repelling points is reduced to the search and differentiation of one central relation, or characteristic function* é a edificação da nova Mecânica segundo o método apreendido no estudo da Óptica, cujo título indica que o método até o momento designado por método da função característica passa também a ser referido como método de uma relação central. Este detalhe é em nada irrelevante. São formas equivalentes – a relação central envolve a dita função característica e a relaciona com outras propriedades do sistema –, mas ao mesmo tempo a nova denominação esclarece melhor o papel do princípio da ação variante na Física. O melhor agora

é ir ao trabalho de Hamilton, mas não *On a general method in dynamics* e sim ao segundo ensaio sobre o mesmo tema, *Second essay on a general method in dynamics*, que é do mesmo ano apesar de ter sido publicado em janeiro de 1835. A vantagem do segundo ensaio é que ele é mais sucinto e mais geral, além de apresentar um enlaçamento com a mecânica de Lagrange, coisa que o primeiro não faz de forma tão explícita.

Nas primeiras páginas de *Second essay on a general method in dynamics*, Hamilton resume os principais resultados obtidos por Lagrange: a partir do princípio das velocidades virtuais, descrito em termos de uma função força U (energia potencial) que depende das massas e das distâncias mútuas entre os diversos pontos-massa do sistema, são derivadas equações de movimento do tipo newtoniana, envolvendo a derivada segunda do espaço em relação ao tempo, como $m_i \ddot{x}_i = \partial U / \partial x_i$, $m_i \ddot{y}_i = \partial U / \partial y_i$, $m_i \ddot{z}_i = \partial U / \partial z_i$ (as duas aspas indica a derivada segunda em relação ao tempo), onde o subscrito i refere-se à i -ésima partícula do sistema. Sendo n partículas, temos um total de $3n$ equações. O trabalho de Lagrange introduz as chamadas coordenadas generalizadas, que Hamilton representa por η e η' , para a derivada temporal daquela, mas que preferimos utilizar a mesma representação do início deste capítulo. Este recurso visa transformar as equações de movimento nas equações de Euler-Lagrange, como:

$$\frac{d}{dt} \frac{\delta T}{\delta \dot{q}_i} - \frac{\delta T}{\delta q_i} = \frac{\delta U}{\delta q_i}$$

onde T é a força viva (energia cinética), $T = \sum m(x'^2 + y'^2 + z'^2)/2$, a qual também pode ser expressa em termos das coordenadas generalizadas, neste caso, das velocidades generalizadas através da relação com as coordenadas retangulares:

$$\dot{x} = \dot{q}_1 \frac{\partial x}{\partial q_1} + \dot{q}_2 \frac{\partial x}{\partial q_2} + \dots + \dot{q}_{3n} \frac{\partial x}{\partial q_{3n}}$$

sendo que as respectivas expressões para y' e z' foram omitidas. Há uma assumida ambiguidade na notação da derivada temporal por conta de se passar daquela utilizada por Hamilton para a presente, empregada usualmente neste capítulo. Este modo de relacionar as derivadas temporais dos dois conjuntos de variáveis, permite escrever a força viva como:

$$2T = \sum \dot{q} \frac{\delta T}{\delta \dot{q}} \quad (2.27)$$

Por outro lado, a função T pode também ser expressa como:

$$\delta T = \sum \left(\frac{\delta T}{\delta \dot{q}} \delta \dot{q} + \frac{\delta T}{\delta q} \delta q \right)$$

Recorrendo à equação (2.27), a variação da força viva é expressa alternativamente como:

$$\delta T = \sum \left(\dot{q} \delta \frac{\delta T}{\delta \dot{q}} - \delta q \frac{\delta T}{\delta q} \right) \quad (2.28)$$

Introduzindo então as novas variáveis generalizadas

$$p_1 = \frac{\delta T}{\delta \dot{q}_1}, \quad \dots, \quad p_{3n} = \frac{\delta T}{\delta \dot{q}_{3n}} \quad (2.29)$$

a força viva vem assim substituída por outra função $T = F(p_1, p_2, \dots, p_{3n}; q_1, q_2, \dots, q_{3n})$. Repare que a nova função F é mesma força viva mas descrita em termos de outro conjunto de variáveis generalizadas. A inserção de (2.29) em (2.28) conduz às equações abaixo:

$$\dot{q}_1 = \frac{\delta F}{\delta p_1}, \dots, \dot{q}_{3n} = \frac{\delta F}{\delta p_{3n}} \quad \& \quad \frac{\delta F}{q_1} = -\frac{\delta T}{q_1}, \dots, \frac{\delta F}{q_{3n}} = -\frac{\delta T}{q_{3n}} \quad (2.30)$$

Com isso, a equação de Euler-Lagrange vem reescrita como

$$\frac{dp_i}{dt} = \frac{\delta(U - F)}{\delta q_i} \quad (2.31)$$

Designando a diferença entre parênteses como uma outra função $H = F - U$, a variação desta em relação a p dá origem a outro conjunto de equações, segundo (2.30), que, juntamente com (2.31), constituem as chamadas equações canônicas:

$$\frac{dq_1}{dt} = \frac{\delta H}{\delta p_1}, \quad \frac{dp_1}{dt} = -\frac{\delta H}{\delta q_1}, \quad \frac{dq_2}{dt} = \frac{\delta H}{\delta p_2}, \quad \frac{dp_2}{dt} = -\frac{\delta H}{\delta q_2}, \quad \dots, \quad \frac{dq_{3n}}{dt} = \frac{\delta H}{\delta p_{3n}}, \quad \frac{dp_{3n}}{dt} = -\frac{\delta H}{\delta q_{3n}} \quad (2.32)$$

Desse modo, o problema da resolução das $3n$ equações de movimento transforma-se em um problema de $6n$ equações diferenciais ordinárias de primeira ordem com $6n$ variáveis e o tempo. Contudo, este expediente é semelhante ao de Lagrange com uma pequena diferença: parte-se, remotamente, do princípio das velocidades virtuais do qual são derivadas as equações de Euler-Lagrange, e estas, através das transformações (2.29) e (2.30), dão origem às equações de movimento do tipo (2.32). Não se trata, portanto, do método de Hamilton desenvolvido e aplicado à Óptica e à Mecânica, o qual, neste contexto, apresenta-se como um método alternativo para obter as mesmas equações (2.32), que Hamilton denomina de integração das equações de movimento por meio de uma função principal. Ele fundamenta seu método

dedutivo na possibilidade de descrição de um sistema mecânico de n pontos pela função, que posteriormente ele chamará de função principal S :

$$S = \int_0^t \left(\sum p \frac{\delta H}{\delta p} - H \right) dt \quad (2.33)$$

Intitulando o termo entre parênteses de (2.33) de S' , a variação desta produz o resultado abaixo, com a intervenção das equações (2.32):

$$\begin{aligned} \delta S' &= \sum \left(\delta p \frac{\delta H}{\delta p} + p \delta \frac{\delta H}{\delta p} - \delta p \frac{\delta H}{\delta p} - \delta q \frac{\delta H}{\delta q} \right) = \sum \left(p \delta \frac{\delta H}{\delta p} - \delta q \frac{\delta H}{\delta q} \right) \\ &= \sum \left(p \delta \frac{dq}{dt} + \delta q \frac{dp}{dt} \right) = \frac{d}{dt} \sum p \delta q \end{aligned}$$

A substituição deste resultado na função principal expressa pela equação (2.33) quando ela é variada implica a extração da somatória da integral, como segue:

$$\delta S = \sum (p \delta q - p_0 \delta q_0) \quad (2.34)$$

onde o termo entre parênteses com índices zero se originam da substituição do limite inferior na integração de (2.33). A equação (2.34) é a relação que Hamilton, no título de *On a general method in dynamics*, se refere como central, à qual é reduzida o estudo do movimento de todos os sistemas livres sujeitos apenas a atração e repulsão entre os pontos. A mencionada redução se dá porque δS de (2.34) pode ser expressa em termos de δq e δq_0 , como $\sum [(\delta S/\delta q) \delta q + (\delta S/\delta q_0) \delta q_0]$, fornecendo as equações:

$$p_1 = \frac{\delta S}{\delta q_1}, \quad p_{01} = -\frac{\delta S}{\delta q_{01}}, \quad p_2 = \frac{\delta S}{\delta q_2}, \quad p_{02} = -\frac{\delta S}{\delta q_{02}}, \quad \dots, \quad p_{3n} = \frac{\delta S}{\delta q_{3n}}, \quad p_{03n} = -\frac{\delta S}{\delta q_{03n}} \quad (2.35)$$

que são formas para a integração das $6n$ equações de movimento (2.32), visto que $\delta S/\delta q_i = \int (\delta H/\delta q_i) dt$. Desse modo, “a dificuldade da dinâmica matemática é reduzida à busca e estudo desta única função, razão pela qual ser ela chamada de função principal do movimento de um sistema” (*Idem*, p. 167). Há aqui um indiscutível ganho operacional, pois a resolução da integral $\int (\delta H/\delta q_i) dt$ vem feita equivalente à variação de uma função $\delta S/\delta q_i$. A troca da operação de integração pela variação implica uma simplificação pela própria natureza destas operações matemáticas. A dificuldade, como Hamilton salienta, é transferida para a busca e estudo desta função. Como $T = -F$, a função principal também pode ser escrita como:

$$S = \int_0^t (T + U) dt$$

a qual havia sido apresentada desta forma na última seção do primeiro ensaio *On a general method in dynamics*. Agora, Hamilton faz observar que, entendendo T e U como usualmente, “a variação desta integral definida S possui uma dupla propriedade: de fornecer as equações diferenciais de movimento para quaisquer coordenadas transformadas quando as posições extremas são consideradas fixas, e de fornece também a integral destas equações diferenciais quando as posições extremas são tratadas como não fixas” (*Idem*, p. 167). A função S , contudo, não é a única com estas propriedades; também a função

$$Q = \int_0^t \left(- \sum q \frac{\delta H}{\delta q} + H \right) dt \quad (2.36)$$

ao ser manipulada como feito com (2.33), gera a relação central $\delta Q = \sum (q \delta p - p_0 \delta q_0)$, de onde seguem as equações $q_i = \delta Q / \delta p_i$ e $q_{0i} = -\delta Q / \delta p_{0i}$, que também são formas para a integração das 6n equações de movimento (2.32). Há ainda outra função com estas propriedades. Trata-se da função

$$V = \int_0^t \sum p \frac{\delta H}{\delta p} dt = \sum \int_{q_0}^q p dq \quad (2.37)$$

designada nos anteriores trabalhos de Hamilton como função característica, cuja variação consiste em $\delta V = \sum (p \delta q - p_0 \delta q_0) + t \delta H$, e as equações são $p_i = \delta V / \delta q_i$, $p_{0i} = -\delta V / \delta q_{0i}$ e $t = \delta V / \delta H$. A determinação da anterior lei de variação exige compreender bem o carácter funcional de V , a qual é propositalmente montada para dar origem às três equações acima relatadas. A função V depende das variáveis H , q_i , q_{0i} , ou seja, $V = V(H, q_i, q_{0i})$, onde H é independente do tempo e p é independente de q . Assim, a variação do integrando de (2.37) consiste em $[\delta p (\delta H / \delta p) + p \delta (\delta H / \delta p)] dt = \delta H dt + p \delta [(dq/dt) dt] = \delta H dt + p \delta dq$, onde dt é considerado uma constante diante de δ . A integração deste termo produz a variação δV já explicitada. Apesar de Hamilton não o explorar, as equações da função característica dão origem a uma relação quando imposta a condição de integrabilidade. Matematicamente, se, por exemplo, $(\partial^2 V / \partial q \partial H) = (\partial^2 V / \partial H \partial q)$, que corresponde à condição de integrabilidade de V , então, pelas equações $p_i = \delta V / \delta q_i$ e $t = \delta V / \delta H$ segue que $(\partial t / \partial q) = (\partial p / \partial H)$, restringindo δ a ∂ . Contudo, no contexto da mecânica, este tipo de relação não parece ser muito útil; na termodinâmica, elas serão fundamentais. Outro ponto de contato com a termodinâmica, que será posteriormente explorado, é a natureza crescente do tempo, que vem funcionalmente descrito pela variação da função característica em relação a H . Como o tempo é uma grandeza crescente, a variação $\delta V / \delta H$ deve ser tal a exprimir esta

propriedade, isto é, $\delta V/\delta H$ deve ser uma função crescente. Esta condição também comparece na versão analítica da termodinâmica, a termodinâmica de Gibbs, onde a temperatura absoluta corresponde à derivada da energia interna em relação à entropia $\partial U/\partial S$. Ao depararmos com esta teoria, veremos que ela corresponde à versão hamiltoniana da termodinâmica.

Voltando à presente exposição de Hamilton, tem-se três funções, sendo que de S podem ser derivadas as equações de Euler-Lagrange pelo estratagema de escrever o integrando de (2.33) como $T+U$, enquanto todas estão associadas a relações centrais, que fornecem três conjuntos de equações integrais das equações de movimento; todas, além disso, estão conectadas de tal modo que as formas e propriedades de uma podem ser deduzidas das formas e propriedades de outra. Na verdade, nenhuma das funções S , Q e V cobre como solução o conjunto das equações diferenciais (2.32). Enquanto S e V consistem em dois conjuntos de solução das equações $dp_i/dt = -\delta H/\delta q_i$, Q consiste no conjunto solução das equações $dq_i/dt = -\delta H/\delta p_i$.

Falando sem muito rigor, o método de Hamilton pode ser entendido como a integração das equações de Euler-Lagrange expressas na forma canônica. Antes de qualquer coisa, a integração reduz a ordem das equações de movimento. Depois, o número de equações é aumentado. De fato, a integração gera um par de equações para cada coordenada generalizada correspondente aos extremos do intervalo de integração. O sistema (2.35) manifesta esta duplicação: os momentos generalizados p_i referem-se à integração das equações de movimento para o tempo final t , enquanto p_{0i} referem-se, por sua vez, à integração das equações de movimento para o tempo inicial 0 . O espaço das coordenadas vem assim alterado. Como o tempo t é genérico, podemos escolhê-lo muito próximo do tempo inicial e analisar o sistema, a partir daí, em intervalos que sejam múltiplos inteiros do intervalo inicial, de tal modo a obtermos como fotos do sistema em intervalos iguais de tempo. Cada foto corresponde ao sistema em um tempo, em uma fase. A independência temporal da função H , chamada hamiltoniana, é justamente para conferir consistência interpretativa ao método. O espaço do sistema e das equações de Hamilton é um espaço de fases³⁰.

30 A percepção da proximidade operacional entre óptica e mecânica remete, pelo menos, à solução do problema referente à curva mecânica de mais rápido descenso, a brachistochrone, por parte de Johann Bernoulli, utilizando-se de uma técnica variacional. Além de Johann, Newton, Leibniz, Jakob Bernoulli e l'Hopital responderam ao desafio proposto pelo próprio Johann de se encontrar semelhante curva, coincidindo que a mesma é um arco de uma cicloide. Johann percebeu também que esta curva corresponde à trajetória de um raio de luz que passa por um meio cujo índice de refração varia uniformemente com a distância. Euler, mas sobretudo Maupertuis, no contexto do desenvolvimento conceitual e aplicação do princípio de menor ação, ilustraram algumas vezes o paralelismo entre estes dois campos da física. Mais tarde, em meados do século

Contudo, com esta forma ingênua de se compreender o método de Hamilton, levanta-se sobre o mesmo uma nuvem de desconfiança a respeito dos ganhos metodológicos e heurísticos comparativamente ao método de Lagrange. Esta crítica, porém, reduz o método de Hamilton ao que ele possui de marginal. O núcleo deste é reduzir as dificuldades matemáticas da dinâmica à busca e estudo de uma única função, cuja variação fornece diretamente as informações relevantes – q_i e p_i – sobre o sistema. Tendo-a em mãos, as propriedades de um sistema são determinadas sem necessidade de qualquer integração. O problema é justamente a determinação desta função. Hamilton desenvolveu um método de sucessivas aproximações (teoria de perturbação) para isso. Não é nossa intenção adentrar nos detalhes deste.

A função principal S , a função característica V , e com elas outras, constituem o cerne do método de Hamilton, que, por isso, pode ser chamado também método da(s) função(s) característica(s). Em mecânica, como a solução dos problemas significa determinar trajetórias ou velocidades do sistema, conhecer a função principal é imprescindível. Por isso é que para problemas convencionais ou simples, a mecânica hamiltoniana é preterida à mecânica lagrangiana ou newtoniana, que operam com funções mais intuitivas e simples. Nesse sentido, o método de Hamilton produz frutos especialmente fora da própria mecânica clássica, como na física quântica de Louis de Broglie e Schrödinger (cf. DUGAS 1988, p. 401). Mas estes não são os únicos frutos. Novamente, a termodinâmica de Gibbs, como uma teoria hamiltoniana, possui ingredientes que tornam possível extrair uma série de informações dos sistemas sem necessidade do conhecimento explícito da função principal.

Muitos livros, no entanto, fazem coincidir a contribuição de Hamilton à mecânica à reformulação das equações de movimento como (2.32). Tal redução é a razão da não percepção do influxo do trabalho de Hamilton também sobre a termodinâmica de Gibbs. No campo da mecânica, desde obras clássicas, como *Mechanics: lectures on theoretical physics* (SOMMERFELD 1964), até livros mais recentes, como *Mecânica newtoniana, lagrangiana e hamiltoniana* (NETO 2004) e *Classical dynamics: a contemporary approach* (JOSÉ; SALETAN 1998) restringem a mecânica e o formalismo de Hamilton às equações canônicas e à descrição de sistemas através da função hamiltoniana. O método da função principal ou a lei da ação variante são constantemente ignorados. Mas são justamente este método e esta lei que

XIX, a ação funcional de Jacobi é expressa em termos da raiz quadrada de $2(U+h)$, sendo U a função força e h a energia total do sistema, integrada em relação ao elemento de curva ds . A analogia com a óptica é imediata: a trajetória atual de um ponto massa coincide com a de um raio de luz, que atravessa um meio com índice de refração $N=[2(U+h)]^{1/2}$ (cf. RUMYANTSEV 2007, pp. 185, 189, 194-195).

permitem reconhecer a teoria de Gibbs como uma teoria construída segundo o formalismo de Hamilton. Tem mais: o próprio Hamilton, em *Second essay on a general method in dynamics*, parece não fazer muita questão de diferenciar o conjunto de equações (2.32), as equações canônicas, daquelas de Euler-Lagrange de segunda ordem. O que ele apresenta como original e digno de atenção é a integração das equações canônicas através do método da função principal ou lei da ação variante. Reduzindo a contribuição de Hamilton ao arranjo em torno da derivação das equações canônicas, os métodos de Lagrange e de Hamilton podem ser ditos equivalentes, diferenciando-se de uma transformação conhecida como transformação de Legendre. O ponto de partido é o princípio de menor ação:

$$\delta \int_{t_0}^{t_1} L dt = 0, \quad \delta q(t_0) = \delta q(t_1) = 0, \quad \text{onde } L = T - U \quad (2.38)$$

de onde derivam, como já vimos, as equações de Euler-Lagrange. Recordando, nessas equações, as variáveis são as coordenadas e as velocidades generalizadas do sistema. O que Hamilton propõe é uma simples mudança de variáveis: substituir as velocidades generalizadas – as derivadas temporais das coordenadas generalizadas – pelo momento generalizado, através da definição:

$$p_i = \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i}, \quad i = 1, \dots, n \quad (2.39)$$

a qual permite que as equações de Euler-Lagrange sejam escritas como equações diferenciais de primeira ordem. Basta, para isso, introduzir a definição (2.39) nas equações de Euler-Lagrange, redundando em:

$$\dot{p}_i = \frac{\partial L}{\partial q_i}, \quad i = 1, \dots, n \quad (2.40)$$

A mudança de variáveis implementada por (2.39) e (2.40), sugere a introdução de outra função ou modo de descrever o sistema. Procedendo assim, de um lado teríamos a lagrangiana, L , descrita em termos das coordenadas e das velocidades generalizadas, e do outro, a hamiltoniana, H , agora uma função também do tempo, expressa em termos das coordenadas e momentos generalizados, relacionadas através de

$$H(q, p, t) = \sum_{i=1}^n p_i \dot{q}_i - L(q, \dot{q}, t) \quad (2.41)$$

a qual, substituída em (2.39) e (2.40) dá lugar a equações equivalentes, mas que envolvem a

função hamiltoniana, que são as equações de movimento segundo o formalismo hamiltoniano:

$$\dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i} \quad \& \quad -\dot{p}_i = \frac{\partial H}{\partial q_i} \quad (2.42)$$

Portanto, a mecânica analítica pode ser formulada de dois modos, as quais, porém, não são independentes, mas se relacionam segundo a expressão (2.41) e que por isso podem ser pensadas como constituindo um único formalismo. Um breve paralelo com o *Principia* de Newton serve para evidenciar alguns aspectos próprios deste formalismo. A mecânica de Newton, como vem apresentada no *Principia*, corresponde em grande parte a um esforço por desenvolver uma linguagem e um conjunto de técnicas matemáticas para inferir algumas leis empíricas, especialmente de natureza astronômica, das leis do movimento, descritas segundo a teoria das proporções. Posteriormente, com o próprio Newton e Leibniz, a linguagem e as técnicas empregadas deram origem a um novo ramo da matemática que se concentra sobre as mudanças ou variações entendidas em sentido físico. Tal ramo, denominado cálculo diferencial e integral ou análise matemática, é amplíssimo e em expansão, tocando quase todas as outras áreas da matemática, como a teoria dos números, a criptografia e a álgebra abstrata. Por causa da prioridade dada às mudanças e à possibilidade de representação algébrica, a análise matemática vem assumida frequentemente como a própria linguagem das ciências naturais, especialmente da Física. No entanto, como visto, a mecânica newtoniana é formulada conformemente à linguagem da análise por Euler, a qual continua a ser edificada sobre o alicerce das três leis do movimento, de onde são obtidas as leis empíricas por meio das técnicas de derivação e/ou integração, supondo em cada caso uma específica e precisa força atuante. A matemática aqui é instrumento de representação e manipulação da teoria. A organização desta é resultado das leis do movimento entendidas como axiomas sobre os quais se edifica, por meio do instrumento matemático, a estrutura da teoria até as leis empíricas. É como se se evidenciasse o papel instrumental da matemática, em detrimento daquele organizativo.

No formalismo analítico o veredito é outro. Tomando a mecânica de Lagrange e de Hamilton como casos de adaptação da Física ao método de determinação de máximos e mínimos de fórmulas integrais, a matemática assume imediatamente um papel, além daquele representativo e operacional, também organizativo. No lugar dos axiomas, um princípio da forma $\delta \int Z = 0$, constitui não só a base da teoria, mas também a organiza na medida em que as equações de movimento e as leis empíricas são extraídas, as primeiras variacionalmente, desse princípio: para que o método seja reproduzido na teoria física, esta deve ser organizada como

um princípio variacional. Contudo, como visto, Lagrange se resistiu a apoiar sua mecânica analítica sobre um princípio da forma $\delta Z=0$, princípio da mínima ação, por não considerá-lo realmente fundamental mas derivado do princípio das velocidades virtuais. O método empregado por Lagrange é variacional, mas não é que o princípio das velocidades virtuais o seja; este serve para especificar a forma geral da variação de uma função. Em outras palavras, o princípio das velocidades virtuais necessita ser agregado ao método variacional para que as equações de movimento sejam derivadas. Hamilton, de certo modo, redime o princípio da mínima ação estabelecendo-o como o ponto mais alto da ascensão do processo indutivo e, ao mesmo tempo, reformulando-o como a lei da ação variante, que constitui a ideia central ou princípio, ponto de partida no caminho da dedução, que serve tanto para fornecer as equações de movimento, quando os extremos da integração são fixos, como a integral das equações de movimento em termos de uma função principal ou característica, quando os extremos não são fixos³¹. Nesse sentido, a formulação de Hamilton serve melhor a ser expresso como um princípio variacional pois da variação de uma função são obtidas diretamente as equações do sistema: o princípio da ação variante forma como que uma só coisa com o método variacional.

Como bem observa Lanczos, o princípio das velocidades virtuais reformulado por d'Alembert serve também a ser expresso como um princípio variacional se o mesmo vem integrado. Na expressão do princípio das velocidades virtuais há uma parte em que o trabalho realizado é devido a forças impressas, que assume-se geralmente poderem ser derivadas de uma única função escalar. Contudo, há também uma parte que corresponde as forças inerciais, massa vezes a derivada segunda do espaço em relação ao tempo (aceleração), que não derivam de uma única função. O que Hamilton faz é integrar o princípio das velocidades virtuais cujo resultado, como um todo, passa a poder ser escrito como a variação de uma única função escalar. Nesse sentido, o princípio da mínima ação não é mais que a integral do princípio das velocidades virtuais (cf. LANCZOS 1970, pp. 111-113). Isso provavelmente não mudaria o juízo de Lagrange em relação à maior fundamentalidade do princípio das velocidades virtuais e portanto também não alteraria sua escolha de fundamentar sua mecânica analítica sobre o mesmo, que assim se mostra como um melhor instrumento de persuasão psicológica. Ao mesmo tempo, a diferença a menos de uma operação de integração, revela que o método de Lagrange e de

31 Como me fez observar o prof. Chiappin, esta estratégia de Hamilton, formalizar a mecânica a partir do princípio da mínima ação, como havia feito na Óptica geométrica, significa, além de uma economia de esforços, uma evidência de que ele enxergava seu método como um método matemático, como linguagem semanticamente neutra. Tomando em empréstimo uma terminologia do capítulo 5 de (CHIAPPIN 1990), trata-se de um método abstrato.

Hamilton são basicamente os mesmos e que as tentativas de distinguir operacionalmente os dois se desvelaria artificial. Outra coisa é que, historicamente, Hamilton tenha reorganizado o método de Lagrange a partir de um princípio variacional cuja função característica fundamental seja modificável através de transformações de Legendre.

2.5 A transformação de Legendre

Apesar de não haver sido impostas restrições sobre as funções L e H , a equação (2.41), que consiste em uma transformação de variáveis, é possível geralmente somente entre funções convexas. Este tipo de transformação é conhecida como transformação de Legendre e desempenha um papel importantíssimo em alguns campos da Física, como a própria óptica de Hamilton, a termodinâmica de Gibbs e a mecânica quântica de Heisenberg. Aplicar uma transformação de Legendre a uma função significa, simplesmente, representá-la de outra forma. O método de Legendre, portanto, é um método multiplicador de representações. Em Física, esta ferramenta pode ser de grande utilidade, pois permite facilmente encontrar representações de uma teoria com variáveis mais adequadas às condições dos problemas concretos. É este tipo de transformação que está por trás da multirepresentação dos sistemas ópticos de Hamilton por funções características. A passagem da função ponto característica para a ângulo os mistas é realizada por meio de transformações de Legendre. Há uma estreita relação entre método analítico, como o aqui em foco, e a possibilidade de multirepresentação de sistemas através de transformações de Legendre. Este será objeto de um trabalho a parte.

Para que uma função de uma variável, $f(x)$, possua esta propriedade ela deve ser contínua, diferenciável e convexa. A exigência dessas condições são esclarecidas com a própria apresentação das transformações de Legendre. Uma transformação é uma mudança de variáveis. Tais mudanças, geralmente, acarretam mudanças na própria função com perda ou, pelo menos, alteração das informações disponíveis. Uma das vantagens das transformações de Legendre é que elas preservam intactas as informações ao mesmo tempo em que oferecem uma representação alternativa das mesmas. Obviamente, pelas vantagens oferecidas, a transformação de variável é bem precisa. No caso de uma função com as propriedades apontadas acima, a mudança a implementar é $p=df(x)/dx$, dando origem a uma nova função $g(p)$. Repare que p é a inclinação de $f(x)$ em cada ponto x . Com isso, é possível expressar o mesmo ponto x como pertencente à reta (pontilhada) $y=f(x)=px-g(p)$ [ver figura (2.4a)]. Desse modo, $g(p)$ é expressa

como $g(p) = px - f(x)$. A equivalência das duas representações reside no fato do mesmo ponto (x, y) ser localizado como um ponto da função $f(x)$ ou como um ponto da reta tangente $g(p)$. Em outro ponto x , a reta que representa $g(p)$ é outra, mas com uma inclinação que lhe garante ser sempre tangente à função $f(x)$. Desenhando uma sequência dessas retas $g(p)$, percebe-se que elas formam como uma envoltória sobre a função $f(x)$ [ver figura (2.4b)]. A transformação de Legendre gera uma representação que envelopa a representação original pelas retas tangentes. Daí a equivalência das representações.

Figura 2.4

A convexidade de $f(x)$ estabelece a relação entre x e p ou, o que é o mesmo, entre x e $df(x)/dx$, como unívoca, o que garante a transformação em sentido contrário $p \rightarrow x$, e, portanto, $g(p) \rightarrow f(x)$. Esta propriedade equivale a dizer que a função $p(x) = df(x)/dx$ é monótona em relação a x , ou seja, preserva a relação de ordem no seu domínio: se ela é crescente, então ela permanece crescente no domínio, se ela é decrescente então ela permanece decrescente no domínio. A monotonia garante, por outro lado, que a derivada segunda de $f(x)$ em relação a x seja sempre positiva ou sempre negativa, que, voltando ao ponto inicial, é a condição para que $f(x)$ seja convexa. Esclarecida a natureza das transformações de Legendre, conclui-se que a mecânica lagrangiana e a mecânica hamiltoniana, desenvolvidas separadamente, são apenas representações diferentes da mesma teoria. Elas estão, na verdade, intimamente relacionadas através de uma transformação de Legendre, que consiste em mudar as velocidades pelos momentos generalizados. A lógica da estacionariedade, que abarca a de maximização, minimização e neutralidade, na verdade, impunha sobre elas condições que fazem com que a função lagrangiana L e a função hamiltoniana H sejam convexas, podendo, por isso, corresponderem a representações equivalentes e conjugadas através das transformações de

Legendre.

A passagem pela óptica de Hamilton, cujo método é inspirado na mecânica lagrangiana, faz intuir que há algo no formalismo analítico (lagrangiano e hamiltoniano) que não é comprometido semanticamente com a mecânica. Ao final da seção sobre o problema dos dois corpos, foi dito que o formalismo lagrangiano é semanticamente mais leve que o correspondente newtoniano, por não se comprometer tão intensamente com o conceito de força. Agora, além disso, a racionalização da óptica geométrica através de um método variacional, mostra que tais métodos são aplicáveis pelo menos a outro campo da Física, sem mecanizá-lo. O ponto chave é a representação do sistema óptico através de uma função característica, descrita em termos de variáveis generalizadas que são pontos do espaço ou ângulos, a qual fornece as trajetórias físicas da luz para os valores estacionários da função. Hamilton adapta a mesma organização à mecânica. Ao fazê-lo, porém, constata que seu formalismo não só é compatível com o lagrangiano, mas equivalente, relacionando-se com aquele por meio de uma transformação de Legendre. Esta descoberta enriquece e robustece a chamada mecânica analítica. Enriquece-a pois a mesma passa a ser representável não mais por uma, mas por dois conjuntos de equações de movimento descritas seja em termos da lagrangiana L seja da hamiltoniana H . Contudo, a dupla representatividade não abala a unidade da mecânica analítica, preservada e robustecida pelas transformações de Legendre, recurso que integra as mecânicas de Lagrange e de Hamilton em um único formalismo, o da mecânica analítica.

Perfeitamente, pode-se também falar de dois formalismos na mecânica: o lagrangiano e o hamiltoniano, como a se estanques. Faz sentido tal nomenclatura, visto que o conjunto das variáveis generalizadas fundamentais é diferente e as equações de movimento também. No entanto, pelo fato de se equivalerem – equivalência estabelecida e sustentada pela transformação de Legendre –, é preferível falar de um único formalismo, o analítico, que se organiza a partir do princípio variacional

$$\delta \int_{t_1}^{t_2} L dt = 0$$

ou, equivalentemente, a partir de (2.41), como

$$\delta \int_{t_1}^{t_2} (p_i \dot{q}_i - H(q, p, t)) dt = 0$$

Tal como a mecânica definida em torno da função L , a versão hamiltoniana continua sendo uma mecânica energética. Se a lagrangiana é $L=T-U$, a hamiltoniana é $H=T+U$, expressas em termos das variáveis generalizadas, coordenadas e velocidades, no primeiro, e coordenadas e momentos, no segundo. Este fato acaba funcionando como um indicador de rota para a análise de teorias de outras áreas da Física: uma combinação das formas de energia de um sistema, expressa em termos das variáveis generalizadas, pode ser um candidato para compor a função característica, à qual vem aplicado o princípio variacional. Há a expectativa de que onde quer que seja possível descrever a energia de um sistema físico em termos das variáveis generalizadas próprias, será possível formular-lhe descrições analíticas semanticamente autônomas.

Tal expectativa se cumpriu. Outras áreas da Física, como o eletromagnetismo de Maxwell, a mecânica quântica de Schrödinger, além da Óptica geométrica de Hamilton foram formuladas analiticamente, sobretudo segundo a proposta de Hamilton. Nenhuma destas teorias pode ser reduzida à mecânica. Esta opinião, no entanto, esteve longe de ser uma unanimidade. Por certo, muitos defenderam que a formulação lagrangiana de uma teoria física equivalia a incluí-la no universo mecânico, equivalia a fornecer uma explanação mecânica de seus fenômenos. Renomados físicos abraçaram esta causa³², em parte influenciados pelo fato da equação de Euler-Lagrange ser considerada uma equação de movimento. Ora, se tais equações são equações de movimento, então suas soluções fornecem as trajetórias das massas do sistema. Esta-se, ao fim e ao cabo, falando de posições e velocidades de corpos. Outro ingrediente na preparação dessa interpretação é o carácter energético da função lagrangiana. Aceitando o parentesco entre o conceito de energia (cinética) e o de *vis viva* de Leibniz, este remontaria modernamente à discussão de origem cartesiana em torno de grandezas físicas envolvidas no estudo dos choques mecânicos. A função lagrangiana, dessa forma, guardaria em si uma referência a posições e velocidades de corpos. Este ingrediente, porém, vai perdendo vigor à medida que o conceito de energia passa a ser patrimônio também de outras áreas da Física, como a Termodinâmica e o Eletromagnetismo. E a perda de vigor desse ingrediente acaba por atenuar a tendência a interpretar a equação de Euler-Lagrange em sentido rigorosamente

32 É o caso, por exemplo, de Maxwell, que em *A treatise on electricity and magnetism*, capítulo VI, refere-se à formulação lagrangiana do eletromagnetismo como teoria dinâmica do eletromagnetismo, a qual, por outro lado, não é completamente satisfatória na sua opinião dada a não especificação das causas dos fenômenos eletromagnéticos em termos de mudanças de lugar das massas envolvidas (cf. MAXWELL 1954, pp. 211-222). Um comentário sobre a formulação analítica de Maxwell do eletromagnetismo e suas consequências para a mecanização deste campo podem ser encontrados no capítulo XII da obra *Science and hypothesis*, de Poincaré (cf. POINCARÉ 1952, pp. 211-224).

mecânico.

Mas então passa-se ao nível da interpretação da teoria. Ainda não é o momento para isso. Como dito antes, há algo no formalismo analítico que é semanticamente isento, neutro. O cálculo variacional, se tomado como tal, isto é, como matemática pura, é obviamente um elemento sem carga semântica (física). Mas não é disso que estamos falando aqui. De igual modo, a geometria ou o cálculo diferencial também não o são, ainda que sejam instrumentos da mecânica newtoniana. Aquele método proposto por Lagrange em *Essai d'une nouvelle méthode*, originalmente um método para determinar máximos e mínimos de fórmulas integrais é transladado à Física, organizada agora de forma principiológica, justamente moldado para se ajustar ao referido método. O resto, equações de movimento, segue logicamente do princípio variacional. Nesse sentido, o próprio método de Lagrange pode ser denominado um formalismo, um formalismo matemático, que, como tal, é semanticamente neutro (em relação à Física).

Este é o ponto de divergência: o formalismo analítico, entendido como um método matemático, possui uma generalidade, que extrapola os confins da Mecânica. Este é, na verdade, um método variacional para determinação dos valores estacionários de uma funcional. De fato, a função ação gera uma equação que é idêntica à equação de movimento de Euler-Lagrange quando lhe é imposta a condição de que sua variação possua valores estacionários³³. Portanto, a interpretação mecânica das equações de Euler-Lagrange, no contexto variacional, é fruto da intencional aproximação feita em relação ao princípio do trabalho virtual. Ou seja, é somente a posteriori, após o reconhecimento da identidade, que as equações de Euler-Lagrange passam a ser interpretadas como equações de movimento. Observa-se também aqui, por um lado, a independência formal-sintática do método variacional em relação à mecânica, e por outro, a dependência semântica do formalismo analítico em relação ao princípio do trabalho virtual, tal como verificado na *Mécanique analytique* de Lagrange, no capítulo primeiro.

Portanto, o formalismo analítico necessita importar conteúdo semântico. Nesse sentido, a versão analítica de uma teoria é sempre posterior ao estabelecimento dos conceitos e leis que regem um determinado campo da ciência: é um método, um modo matemático de organizar –

33 O termo estacionário – valores estacionários de uma função ou funcional –, é sinônimo, no que diz respeito à operação a ser realizada sobre a ação funcional, a maximizá-la ou minimizá-la. Há, contudo, algumas diferenças: um valor estacionário requer somente a anulação da primeira variação sem qualquer restrição sobre a segunda. Um valor extremo, além da anulação da primeira variação, requer também que a segunda variação respeite outras condições, que o caracterizarão como um ponto de máximo, de mínimo ou neutro (cf. LANCZOS 1970, pp. 35-43).

ordenar variacionalmente – uma área do saber humano passível de matematização: apesar de se contrapor em relação a alguns pontos, a mecânica analítica de Lagrange requeria, para ser erigida, do amadurecimento da mecânica newtoniana na forma da mecânica de Euler. A independência semântica do formalismo lagrangiano não é visível quando estamos diante da aplicação a um problema. A função ação descreve as propriedades de um sistema – mecânico, termodinâmico, eletromagnético, quântico, etc – particular e concreto, que, como tal, é semanticamente definido. Historicamente, idênticas observações podem ser feitas em relação ao formalismo hamiltoniano, pois este foi elaborado e aplicado originalmente em um âmbito não mecânico, mas óptico, e que o princípio fundante do formalismo é em si mesmo variacional, a lei da ação variante.

2.6 A mecânica de sistemas macroscópicos

A mecânica analítica é mecânica clássica, ou seja, de todo o universo; não apenas dos céus e da Terra, mas das galáxias e do mundo atômico. O cosmos fechado pré-moderno deu lugar a um universo unificado pelas leis da mecânica. No entanto, a visão de mundo que consente em atribuir à Mecânica semelhante poder unificador é moderna, a qual entra em declínio diante dos interrogantes que levaram, no século XX, à constituição da Relatividade e da Quântica. De certo modo, o que a ciência posmoderna faz, pelo menos aos olhos do seletor público de licenciados em ciências naturais, é reintroduzir a divisão no universo. Se, no cosmos hierarquizado, o modo de pensar o mundo supra e sub-lunar eram diferentes em decorrência da distinta natureza destes, no universo posmoderno o modo de pensar o mundo atômico e subatômico é diferente do modo de pensar o mundo cosmológico (universo). No primeiro, as categorias requeridas são as provenientes da teoria quântica; no segundo, da Relatividade Geral. Entre ambos está o mundo da nossa experiência ordinária, recoberto como limite tanto pela teoria do muito pequeno quanto pela teoria do muito extenso.

A experiência ordinária é ordinária porque é experimentada segundo a forma, a intensidade e os limites dos sentidos humanos. Os fenômenos que se dão dentro desta faixa sensorial podem ser chamados de macroscópicos. Nesse sentido, a mecânica clássica, newtoniana ou lagrangiana, é a física do mundo macroscópico³⁴. Descendo ao muito pequeno,

³⁴ Como o poder de percepção dos sentidos humanos é ampliável por aparelhos que podem levá-los à fronteira das escalas quântica ou relativística, a relação estabelecida no texto entre experiência ordinária e natureza macroscópica dos fenômenos torna-se imediatamente problemática. No acalorado debate entre realistas e

adentra-se no mundo atômico e subatômico e ascendendo ao muito grande, deslumbra-se o cosmológico. O macroscópico, portanto, não se identifica com o cosmológico, nem o contrário, isto é, o microscópico não é necessariamente um fenômeno objeto de análise da física quântica. Ambos, fenômenos macroscópicos e microscópicos podem ser explicados e/ou descritos através da mecânica clássica.

Em alguns casos, como o da física estatística e da teoria cinética, técnicas estatísticas são aplicadas juntamente com as leis do movimento da mecânica clássica sobre as moléculas constituintes para se compor o comportamento macroscópico de gases. É verdade que aqui os elementos constituintes do gás são partículas de escala atômica, cabendo, por isso, também um tratamento quântico do assunto. Seja como for, o comportamento macroscópico do sistema é deduzido estatística e mecanicamente do microscópico. Como o comportamento macroscópico do sistema é termodinâmico, a física estatística e a teoria cinética promovem uma redução da Termodinâmica à Mecânica. Nesse processo, a estatística é capital, pois é ela que permite passar de grandezas próprias das moléculas como a velocidade e o deslocamento entre dois choques para a velocidade média e o caminho livre médio das moléculas, que, por sua vez, estão associados à temperatura e à pressão, que são propriedades do sistema macroscópico. E o que tem isso a ver com o formalismo lagrangiano e hamiltoniano, tema central do presente capítulo?

Antes de responder vale a pena chamar à cena, novamente, o formalismo newtoniano. Aplicado diretamente ao sistema macroscópico, as leis de Newton jamais forneceriam como resposta informações sobre a temperatura e a pressão do mesmo. Como muito, identificaria a ausência de forças externas sobre o sistema, podendo daí afirmar que o movimento do centro de massa é retilíneo e uniforme e a velocidade angular do conjunto constante. A razão da escassez de informações que o formalismo newtoniano consegue extrair de um problema macroscópico é devido à rigidez de suas variáveis fundamentais: força, espaço, tempo e massa. Na verdade, a partir dessas variáveis, combinadas e analisadas segundo as três leis do movimento, não poderia se esperar outra coisa, senão afirmações a respeito do estado de movimento do sistema. Essa espécie de engessamento semântico é natural. No formalismo lagrangiano, o engessamento vem flexibilizado pelas variáveis generalizadas. No caso da mecânica, estas são coordenadas e velocidades ou momentos generalizados. No caso de sistemas macroscópicos, a generalidade

instrumentalistas sobre a realidade de entidades inobserváveis das teorias científicas, esta problemática foi recorrente. Não é a intenção aqui defender nenhuma das duas posições, nem sintetizar ou superar através de uma terceira via tal debate, mas somente justificar que a terminologia macro e microscópico pode se referir a fenômenos que estão dentro do domínio da mecânica clássica.

dessas variáveis pode ser mantida sem que lhe sejam atribuída algum conteúdo semântico, pelo menos por enquanto. No entanto, sem lhes atribuir valor semântico, a própria interpretação do formalismo como mecânico deve ser posta entre parênteses até segunda ordem. Ou seja, o que será feito em seguida está mais próximo de um simples exercício matemático, onde a linguagem é a do formalismo hamiltoniano.

O sistema será descrito em termos da hamiltoniana, como sugerem Silverberg e Widom, a qual é função de coordenadas e momentos generalizados. Como o sistema é macroscópico, será introduzida outra função, S , que dê conta dos efeitos desconhecidos decorrentes da dimensão do sistema. Com isso, a hamiltoniana vem escrita também como dependente desta nova função, $H(P,Q,S)$. São usadas letras maiúsculas para destacar o fato de serem estas variáveis que descrevem macroscopicamente o sistema. Apesar das mudanças, a hamiltoniana continua fornecendo a energia total E do sistema, ou seja, $E=H(P,Q,S)$. Em primeiro lugar, a diferencial de $H(P,Q,S)$ é explicitada de duas formas: diferenciando-a diretamente em função das variáveis P , Q e S e diferenciando-a por meio da equivalente equação (2.41) para sistemas macroscópicos:

$$\begin{aligned} dH &= \frac{\partial H}{\partial P_a} dP_a + \frac{\partial H}{\partial Q^a} dQ^a + \frac{\partial H}{\partial S} dS \\ &= \dot{Q}^a dP_a + P_a d\dot{Q}^a - \frac{\partial L}{\partial Q^a} dQ^a - \frac{\partial L}{\partial \dot{Q}^a} d\dot{Q}^a - \frac{\partial L}{\partial S} dS \end{aligned} \quad (2.43)$$

A ideia agora seria igualar os coeficientes das diferenciais dP_a , dQ^a e dS das duas expressões de dH . Porém, na segunda equação de (2.43) há outras diferenciais além das citadas, que em princípio podem ser dependentes de outras. Para contornar esta dificuldade, é preciso escrever as derivadas parciais da lagrangiana através da equação de Euler-Lagrange. No entanto, como o sistema é macroscópico, para que não haja perda de generalidade neste estágio do raciocínio, será admitida a possibilidade de forças dissipativas internas, o que faz com que os processos sejam irreversíveis. Neste caso, a equação de Euler-Lagrange é escrita como:

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{Q}^a} - \frac{\partial L}{\partial Q^a} = f_a \quad (2.44)$$

onde f_a é uma espécie de força dissipativa generalizada. Introduzindo, então, o momento generalizado P_a , em termos da derivada parcial da lagrangiana em relação à respectiva componente da velocidade generalizada, que faz com que a equação de Euler-Lagrange se transforme nas equações canônicas, encontra-se as expressões:

$$\frac{\partial L}{\partial \dot{Q}^a} = \dot{P}_a - f_a \quad \& \quad \frac{\partial L}{\partial \dot{Q}^a} = P_a$$

Substituindo estas últimas relações na segunda linha da equação de (2.43), obtém-se:

$$dH = \dot{Q}^a dP_a - (\dot{P}_a - f_a) dQ^a - \frac{\partial L}{\partial S} dS \quad (2.45)$$

Comparando agora a primeira linha de (2.43) com (2.45), e igualando os coeficientes conforme mencionado anteriormente, deduz-se as chamadas equações canônicas do sistema macroscópico:

$$\begin{aligned} \dot{Q}^a &= \frac{\partial H}{\partial P_a} \\ \dot{P}_a &= -\frac{\partial H}{\partial Q^a} + f_a \\ \frac{\partial H}{\partial S} &= \frac{\partial L}{\partial S} \end{aligned} \quad (2.46)$$

Vê-se facilmente que na ausência de agentes dissipativos, (2.46) reduz-se às equações canônicas como era de se esperar. Contudo, assumindo a presença desses agentes, (2.46) conduz a uma interessante descoberta. Como $E=H(P,Q,S)$, para o caso de não haver interação com o ambiente, a energia total do sistema mantém-se constante, ou seja, a variação da energia no tempo é nula, $\dot{E}=0$. Em termos da hamiltoniana:

$$\dot{E} = \frac{\partial H}{\partial P_a} \dot{P}_a + \frac{\partial H}{\partial Q^a} \dot{Q}^a + \frac{\partial H}{\partial S} \dot{S} = 0 \quad (2.47)$$

Substituindo, então, as identidade de (2.46) em (2.47), obtém-se o resultado esperado:

$$\frac{\partial H}{\partial S} \dot{S} = -f_a \dot{Q}^a \geq 0 \quad (2.48)$$

O sinal $\geq$ é porque as forças dissipativas são consideradas paralelas inversas às velocidades generalizadas. Se, no produto do lado esquerdo, a derivada $(\partial H/\partial S)$ é sempre positiva, então a função S tende sempre a aumentar, pois sua variação no tempo é sempre positiva.

Para evitar contaminação terminológica, a palavra força poderia ser trocada pela palavra vínculo no contexto acima. O resultado seria que vínculos dissipativos, não necessariamente de natureza microscópica, entre as variáveis generalizadas produz um efeito macroscópico expresso pela função S . À diferença da física estatística e da teoria cinética, a descrição pelo formalismo hamiltoniano de sistemas macroscópicos não necessita estabelecer hipóteses sobre

o comportamento microscópico da matéria para deduzir o efeito S macroscópico. O único requerido é que haja vínculos dissipativos, que se manifestam como a agregação de um termo dissipativo na equação de Euler-Lagrange, como (2.44). Em um contexto semântico determinado, os vínculos devem ser especificados, podendo ser de natureza micro ou macroscópica, mas em um nível geral (formal) não há esta necessidade: o efeito S não é a somatória macroscópica da ação de agentes microscópicos. No caso de fluidos confinados em recipientes, a mesma situação geralmente analisada pela física estatística e pela teoria cinética, os vínculos dissipativos correspondem à transferência indesejada de calor, ou à fricção mecânica entre partes do sistema, ou a choques não elásticos entre as moléculas do fluido e destas com as paredes do recipiente. Entre estas quatro razões, as duas primeiras podem ser caracterizadas macroscopicamente, mas as duas últimas são indiscutivelmente de natureza microscópica. Mesmo diante de um quadro assim, o formalismo hamiltoniano pode simplesmente assumir a existência de agentes dissipativos sem especificar-lhes a natureza, sem assumir compromissos metafísicos. O resultado é idêntico ao aferido pelas duas áreas da física acima relatadas: a ação dos agentes dissipativos tornam irreversíveis os processos que levam o sistema de um estado a outro, incorrendo em um aumento da entropia S .

Ao caracterizar a função S como a entropia do sistema, o próprio formalismo hamiltoniano se especifica semanticamente, deixando de ser um formalismo puramente matemático e conquistando um *status* de formalismo termodinâmico: as variáveis e as funções matemáticas adquirem um significado físico particular, como volume, entropia e energia. Nesse sentido, o formalismo hamiltoniano, entendido em termos puramente matemáticos, especifica-se semanticamente em mecânico (mecânica analítica), em termodinâmico (termodinâmica de Gibbs), etc. Não é que a mecânica sirva de base para explicar os fenômenos termodinâmicos. Nem o contrário. O que há é uma especificação semântica do formalismo matemático. Portanto, o emprego do formalismo hamiltoniano nestas duas áreas da Física nem atesta uma redução da termodinâmica à mecânica, nem confirma que a mecânica é uma termodinâmica isentrópica. A passagem da mecânica à termodinâmica e viceversa se faz sempre pelo formalismo matemático. É preciso, estando na mecânica ou na termodinâmica, voltar ao formalismo matemático para depois seguir em direção à termodinâmica ou à mecânica. Contudo, uma vez no formalismo matemático, para seguir em outra direção, os anteriores referenciais semânticos desaparecem e são assumidos outros novos. Portanto, no interim da mudança de direção representado pelo retorno ao formalismo matemático, há uma espécie de vácuo semântico, não podendo se

estabelecer relações de causa e efeito entre mecânica e termodinâmica através do mesmo, conformemente ao exemplo aqui analisado.

Obviamente, a física estatística e a teoria cinética operam reducionisticamente, mas por métodos que não são o lagrangiano nem o hamiltoniano. Já na afirmação de que a mecânica constitui uma versão isentrópica da termodinâmica, há a dificuldade de estabelecer no que consiste propriamente uma explicação termodinâmica. Seriam aquelas que recorrem a conceitos como calor e temperatura? Seriam aquelas, diferentemente, que perscrutam os fenômenos naturais através das leis fundamentais da termodinâmica? Seriam, por fim, aquelas que caracterizam sistemas por meio de uma função do tipo entropia? No entanto, nem todas estas opções são viáveis. Na primeira, por exemplo, os conceitos, especialmente o de calor, não são suficientemente claros e fundamentais para servir de base para conceitos derivados. Na segunda, a primeira lei ou princípio da conservação da energia, não é propriedade exclusiva da termodinâmica. Também o é da mecânica. Com isso, resta a segunda lei, sintetizada no conceito de entropia. Há, porém, certa confluência entre a segunda e a terceira opções. Contudo, a segunda lei pode ser formulada de diversas formas. Heurísticamente, ela é a conclusão de um longo processo que envolve conceitos como o de calor e temperatura, e recursos sintéticos como os ciclos que simulam o funcionamento de máquinas térmicas. Analiticamente, ela corresponde a uma das duas funções características dos sistemas termodinâmicos sujeita a um princípio variacional. Operacionalmente, ela se equipara à condição de integrabilidade de formas lineares. Teremos ocasião, no próximo capítulo, de investigar cada uma dessas formulações da segunda lei, respectivamente, nos trabalhos de William Thomson/Clausius, Gibbs e Carathéodory. Portanto, qualquer resposta sobre a natureza das explicações termodinâmicas mostrar-se-ia prematura neste momento. E juntamente com ela, a elucidação da enigmática afirmação da mecânica não ser mais que uma termodinâmica isentrópica.

A questão é realmente sutil e presta a confusões. Por exemplo, Rodrigo de Abreu e Vasco Guerra resumem um de seus trabalhos da seguinte forma: “A partir de uma série de experimentos mentais envolvendo gases ideais, mostramos que a energia interna depende do volume e de um segundo parâmetro, levando ao desenvolvimento do conceito de entropia. Por sua vez, introduzindo a entropia antes das noções de temperatura e calor, a abordagem proposta evita algumas das maiores dificuldades conceituais típicas da apresentação tradicional. A relação entre mecânica e termodinâmica naturalmente emerge, correspondendo a mecânica a uma termodinâmica isentrópica” (ABREU; GUERRA 2012, p. 627). Indo ao corpo do trabalho,

os gases ideais são modelados segundo a teoria cinética. Já há aqui algo que soa estranho, pois a proposta da teoria cinética é tratar estatisticamente o comportamento mecânico das moléculas do gás. Como implementar a redução mecânica própria da teoria cinética e depois poder afirmar que a mecânica corresponde a uma termodinâmica isentrópica?

Continuando, o experimento mental que conduz à introdução do parâmetro entropia exige um recipiente hermético com gás ideal em seu interior, como mostra a figura ao lado. A parede horizontal mais alta, com massa M , é móvel, como um êmbulo, cujo movimento é totalmente livre de fricções. No entanto, esta se encontra inicialmente sob uma chave que o fixa na posição indicada na figura. Como o mecanismo é circundado de vácuo, não há pressão externa.

Quando a chave é aberta, o êmbulo sobe em um movimento de expansão, pois a pressão interna do gás é maior que o peso do êmbulo. Por causa dessa inércia adquirida, o recipiente continua se expandindo ao passar pela altura correspondente à posição de equilíbrio quando a pressão interna é igual à pressão exercida pela força gravitacional sobre a área do êmbulo. Aparentemente, como não há fricção, o êmbulo permaneceria oscilando em torno da posição de equilíbrio. Não é isso, porém, o que ocorre. O movimento tende lentamente à posição de equilíbrio, mesmo na ausência de fricções, pelo fato da pressão exercida pelo gás sobre o êmbulo ser dinâmica, isto é, maior durante o movimento de contração que durante o de expansão. O carácter dinâmico da pressão interna, juntamente com outras técnicas, estabelece que a energia interna não pode ser função apenas do volume, mas também de outro parâmetro, a entropia S , o qual, porém, não se manifestaria se o movimento das moléculas do gás fosse tal que todas elas, a uma mesma altura e velocidade, se movessem verticalmente para cima, chocassem-se com o êmbulo, passando a se mover para baixo. Com isso, o êmbulo permaneceria oscilando indefinidamente, pois a pressão exercida pelas moléculas do gás nesta configuração seria uma pressão estática, “o carácter dissipativo das forças dinâmicas não apareceria e a entropia permaneceria constante” (*Idem*, p. 635). Os autores do artigo dizem que neste caso o sistema não tem imaginação. Pelo contrário, se as moléculas não estão exatamente em fase, o carácter dissipativo emerge, produzindo um aumento na entropia. Portanto, “[esta última equação estabelece que] a variação da entropia é uma consequência da diferença entre a pressão dinâmica e a pressão estática” (*Idem*, p. 631).

A estaticidade das forças é própria da mecânica, enquanto a dinamicidade, a imaginação

como alteração da situação da mais perfeita sincronia das posições e velocidades das moléculas, caracteriza a termodinâmica: termodinâmica é mecânica mais imaginação. Segue então o veredito final: “Enquanto a energia potencial mecânica é função somente da configuração (ou deformação), aqui denotada pelo volume V , a energia interna do gás depende de uma variável adicional, S . Mecânica corresponde à termodinâmica isentrópica, isto é, a situações onde a energia interna é uma energia potencial, $U=U(V)$, seja pela natureza do problema seja por uma aproximação” (*Idem*, p. 636). O abarcamento da mecânica pela termodinâmica resume-se, portanto, à redução da energia potencial mecânica a um caso particular da energia interna termodinâmica.

Não há, como se vê, nenhuma tentativa de explicar termodinamicamente fenômenos mecânicos. Pelo contrário, o aumento da entropia é explicado em termos mecânicos, como decorrente da diferença entre a pressão dinâmica e a pressão estática. Ambas são entendidas em um contexto mecânico, de choques de moléculas com a parede móvel de um recipiente, bem ao estilo da teoria cinética. A entropia apresenta-se, nesse sentido, como o efeito macroscópico da dinâmica microscópica das partículas constituintes do gás. Do ponto de vista interpretativo, apesar da afirmação de que a mecânica corresponde a uma termodinâmica isentrópica, não se verifica de fato uma explicação que reduza fenômenos mecânicos a termodinâmicos, mas sim o contrário. Como muito, a partir da alegação de $U(V) \subset U(V,S)$, concluir que mecânica $\subset$ termodinâmica, não é totalmente isento, pois enquanto $U(V)$ está associada à força gravitacional, que é conservativa, $U(V,S)$ está associada a forças dinâmicas que produzem efeitos dissipativos. Mais equânime seria compará-la com a energia referente ao trabalho mecânico realizado, cuja passagem do carácter estático para o dinâmico pode ser associado com a passagem no princípio do trabalho virtual de processos reversíveis a irreversíveis (cf. LANCZOS 1970, pp. 74-87). Nesse sentido, a redução obtida é somente de natureza cronológica: a energia interna foi definida e explicada antes de outras funções mecânicas que se ajustam a processos irreversíveis. Ao mesmo tempo, as críticas nesta direção não podem ser exageradas, pois o objetivo ao qual o mencionado artigo se presta é eminentemente didático, em vista a um primeiro contato com a termodinâmica. Ainda assim, o analisado artigo de Abreu e Guerra fornece um bom campo de teste das dificuldades suscitadas por um reducionismo termodinâmico, ou seja, um reducionismo que tenta realizar uma releitura interpretativa do substrato dos fenômenos mecânicos em termos termodinâmicos.

Comparando com a mecânica newtoniana, cujo único efeito associado a um sistema

macroscópico é a realização de trabalho mecânico (energia), o formalismo hamiltoniano permite-lhe agregar uma segunda classe de efeito, a entropia.

CAPÍTULO 3

Uma breve história da Termodinâmica: da metafísica do calórico aos conceitos de energia e entropia

Finalizada a empresa de construção do grande edifício da Mecânica, no século XVIII, a atenção e esforços dos físicos experimentais e teóricos do século XIX serão dedicados a dois temas ainda pouco explorados: o calor e a eletricidade. Dada a novidade e a abundância da produção experimental referente a estes temas ao longo desse período, as tentativas de teorização dos mesmos são variadas e conflitantes, sendo que o conflito, muitas vezes, não estava apenas na rivalização de teorias, como no caso da explicação dos efeitos magnéticos da corrente elétrica por Ampère e por Faraday, mas na rivalização de métodos. Para uns, por exemplo, o conhecimento científico equivale ao conhecimento da dinâmica das causas primeiras, expresso na forma de modelos mecânicos, na linha do método sintético. Para outros, as teorias devem descrever fenômenos, utilizando para tanto de estruturas matemáticas gerais isentas de compromissos metafísicos, na linha do método analítico. A variedade de teorias e de enfoques metodológicos marcam profundamente a ciência física do século XIX, variedade que a Física desse período outorga à Física moderna, apesar dos diversos pontos de ruptura com a física clássica.

É identificável tal variedade na pesquisa sobre os diversos fenômenos relacionados ao calor, do equilíbrio térmico entre substâncias líquidas em um calorímetro até a interpretação do conceito de entropia. No entanto, o objetivo principal do presente capítulo não está tanto relacionado a questões históricas sobre a formulação de conceitos e a descoberta das leis, mas

ao desenvolvimento dos formalismos alternativos da Termodinâmica, em particular dos formalismos de ciclos e de potenciais, a metodologia e a matematização própria de cada um. Além disso, o formalismo de potenciais, exemplificado pela teoria de Gibbs, quando focado adequadamente, mostra-se como um exemplo mais de aplicação do formalismo de Hamilton fora da mecânica, caracterizando-o como uma linguagem (universal) para a descrição de fenômenos na forma de processos. Por isso, semelhantemente ao primeiro capítulo, o roteiro da história que será aqui apresentado se centra sobre a matematização da Termodinâmica, em torno da qual surgem naturalmente as questões referentes à metodologia e à organização das teorias.

3.1 O surgimento da Termodinâmica

Desde os tempos de Galileu, a sensação fisiológica subjetiva de quente e frio passou a ser traduzida a termos mais objetivos através do conceito de temperatura, medida por meio de instrumentos chamados termômetros. Estes instrumentos foram aprimorados na mesma cadência do aprimoramento das técnicas de manufatura. Por exemplo, o controle do processo de construção de tubos finos de cristal possibilitou a adoção de líquidos como substância termométrica, conferindo maior precisão às medidas de temperatura, nos moldes dos termômetros caseiros ou de uso medicinal. Escolhida a substância, marca-se a altura do líquido no tubo em contato com, por exemplo, gelo em fusão e depois com água em evaporação; em seguida, é subdividido o intervalo entre as duas alturas em um certo número de vezes. Na escala Celsius, este intervalo possui 100 partes iguais; na escala Reaumur, 80; e na Fahrenheit, 180, sempre utilizando como substância termométrica o mercúrio. Este corresponde a um estágio relativamente avançado da história da termometria, no qual uma substância termométrica é adotada como padrão. Estas escalas de temperatura não deixam de ser relativas – não absolutas – ao líquido termométrico.

Seja como for, os termômetros, embora sendo suas escalas relativas, foram instrumentos valiosos para a compreensão dos fenômenos térmicos. Um dos primeiros fenômenos considerados foi a mistura de quantidades diferentes a temperaturas iniciais diferentes de um mesmo líquidos, água geralmente, em um recipiente, que, por causa das características de suas paredes, não permite trocas de calor apreciáveis com o ambiente. Esta situação é idealizada, mas extremamente útil para a análise desse tipo de fenômeno. Aproximadamente, a temperatura final T da mistura, quando esta deixa de variar de modo considerável, é:

$$T = \frac{m_1 T_1 + m_2 T_2}{m_1 + m_2}$$

sendo que o índice 1 faz referência à primeira quantidade de massa de água e o índice 2 à segunda. Esta fórmula pode ser interpretada como consequência de uma lei de conservação. Chamando Q a quantidade de calor posta em jogo por uma massa de água e definindo-a como o produto da massa pela diferença de temperatura entre a situação final e a inicial, segue-se da mistura das duas porções de água, a equação referente à temperatura final, acima. Com isso, e outros resultados empíricos obtidos por Black, em 1762, como o do calor latente de mudança de fase das substâncias, impôs-se rapidamente a ideia da conservação da quantidade de calor, entendida como conservação do conteúdo calórico dos corpos. O termo calórico é introduzido anos depois por Lavoisier, em seu *Traité élémentaire de chimie*, de 1789.

A conservação do calórico deve ser entendida nesse contexto em sentido estrito, ou seja, do calórico e apenas do calórico, como já eram conhecidas as leis de conservação da quantidade de movimento de Descartes e Huygens, da *vis viva* de Leibniz e a lei de conservação da carga elétrica estabelecida por Franklin pouco antes dos resultados de Black. Semelhantemente ao fluído elétrico, o calórico é um conteúdo dos corpos, que pode se transferir de um corpo para outro, mas não criado ou destruído. Instaura-se no imaginário dos cientistas da época e perdurará até quase meados do século XIX, a ideia do calórico como matéria, como um fluído microscópico, cujas partículas minúsculas repeliriam umas às outras, mas seriam atraídas pela matéria. Portanto, em um sistema isolado, a quantidade de calórico seria constante, conservado, não podendo ser transformado em outra coisa. Esta teoria permitia explicar a expansão e contração dos materiais quando, respectivamente, aquecidos ou resfriados. Isto se daria pela acumulação ou liberação do calórico dos corpos. Outro fenômeno que o calórico permitia explicar era a produção de calor por atrito. A propriedade que vem admitida agora é a diminuição da intensidade da atração entre a matéria e o calórico quando os corpos são atritados. Dessa forma, calórico é liberado, produzindo o aquecimento das regiões atritadas.

Mas a teoria do calórico não chegou a ser uma unanimidade, especialmente depois das observações de Rumford (Benjamin Thompson), nos últimos anos do século XVIII, sobre o aquecimento da água por meio da fricção entre uma broca de perfuração e metal, na fabricação de canhões, de onde ele sugere que a produção de calor poderia ser mantida enquanto o trabalho de usinagem fosse realizado, contra a lei de conservação do calórico. Apesar de reconhecermos hoje, imediatamente, nos resultados de Rumford razões suficientes para o abandono da teoria

do calórico, esta não apenas resistiu aos ataques vindos desse fronte como conheceu nos primeiros 15 anos do século XIX seu momento de maior aceitação entre os homens de ciência (cf. FOX 1971, p. 104).

Na opinião de Tisza (cf. TISZA 1966, pp. 14-18), as reconstruções históricas que apresentam o final do século XVIII e parte do século XIX, até Clausius, como o cenário de batalha entre dois paradigmas – calor é matéria versus calor é movimento –, atende mais a objetivos pedagógicos e heurísticos do que à realidade dos fatos. Não faz sentido chamar de revolucionário um período onde em vez de rupturas, o que se observa são construções. O carácter construtivo ou progressivo é o que marca a diferença de uma evolução em relação a uma revolução. O argumento de Tisza consiste em distinguir duas áreas nas teorias referentes aos fenômenos térmicos da época: um núcleo, *core*, que abarca o conteúdo lógico-fenomenológico ou operacional e uma franja (mais externa), que contém os aspectos ou termos mais especulativos das teorias. Nesse sentido, quando a atenção se foca sobre esta última área, a transição entre a teoria do calor como matéria para a teoria do calor como movimento é mais abrupta, porém secundária em relação ao núcleo fenomenológico. Não cabe aqui o subterfúgio de troca de posições dos aspectos fenomenológico e especulativo: chamar de nuclear o que é periférico e de periférico o que é nuclear como um simples jogo de palavras. Esta impermutabilidade das posições decorre do próprio *status* cognoscitivo da ciência do calor, a qual é erigida, pelo menos até meados do século XIX, segundo um compromisso fenomenológico implícito, fruto, principalmente, de dois condicionantes históricos. O primeiro deles foi o fracasso em descrever o comportamento dinâmico de muitas partículas minúsculas aplicando as leis de Newton. Tal desafio havia sido enfrentado por nada menos que Euler, que, diante dos malogros, chegou a afirmar que as leis de Newton não se aplicam a problemas dessa natureza, acabando por desenvolver, em substituição, a dinâmica de corpos extensos e dos fluídos contínuos. O segundo condicionante foi a forte demanda técnica-tecnológica sobre a ciência do calor, especialmente nas primeiras décadas do século XIX.

A situação aqui é marcadamente diferente da que se observará na eletricidade, onde a pesquisa teórica até meados do século XIX segue o ritmo e as demandas das descobertas experimentais, como os efeitos magnéticos da corrente elétrica e a indução eletromagnética. Duas escolas disputam o prêmio da melhor explicação sobre os novos fenômenos: uma, a continental (francesa e alemã), atribui à interação entre as cargas elétricas a causa dos efeitos eletromagnéticos e a outra, a inglesa, recorre à noção de campo (elétrico ou magnético) para

reproduzir teoricamente as novas descobertas. Estes campos alterariam as propriedades do espaço sob sua influência, fazendo, por exemplo, com que as cargas elétricas de um condutor passassem a se movimentar ordenadamente. Na verdade, os campos não são concebidos de forma imaterial, mas correspondem a deformações ou movimento da estrutura íntima do espaço, o éter, cuja modelação operada por Thompson e Maxwell propiciou uma inversão da lógica do progresso científico: agora a teoria toma a dianteira prevendo a existência de ondas eletromagnéticas, entre as quais a luz visível seria um exemplo. Isso acabou determinando o predomínio da teoria de origem inglesa. Desse parêntese, o que interessa reter é que as divergências conceituais e metodológicas entre as duas escolas eram claras e patentes aos cientistas da época.

Algo bem diferente acontece na história da ciência do calor. Certamente, os físicos e engenheiros envolvidos, por exemplo, no desenvolvimento das máquinas térmicas eram cientes da diversidade de concepção do calor, mas tal questão permanece periférica. O pragmatismo dos resultados por aumento da segurança e da eficiência dessas máquinas é o que realmente conta. A priorização da pragmática em detrimento da especulação, convivendo com certa confusão ou dúvida em relação à natureza do calor, permitiram equilíbrios teóricos difíceis de se manter em cenários ou comunidades que abraçassem resolutamente um dos dogmas. E reflexos desse estado de coisas são observados não somente nas obras de autores secundários, mas na obra onde aparece a primeira teorização da ciência do calor e o consequente início do que hoje chamamos termodinâmica: *Réflexions sur la puissance motrice du feu et sur les machines propres a développer cette puissance*, de Sadi Carnot.

Carnot é bem consciente do estado da ciência do calor, da precariedade das teorias, apesar do inegável avanço das máquinas a fogo nas primeiras décadas do século XIX, avanço que, pela ausência de um princípio ou teoria geral, foi feito como ao azar (cf. CARNOT 2005, p. 6). O pequeno livro que este jovem engenheiro militar escreveu quando tinha apenas 24 anos é uma tentativa, bem sucedida, de racionalização do tema sem recorrer, em sua parte principal, a uma só fórmula matemática.

Uma breve regressão histórica nos ajuda a avaliar melhor a novidade da obra de Carnot. As experiências de Watt sobre a expansão do vapor, em torno de 1780, redundaram no desenvolvimento de diversos modelos de máquinas térmicas, que posteriormente vieram a ser chamadas máquinas de funcionamento a baixa pressão, próxima da pressão atmosférica (1

atmosfera). A indústria de Manchester incorporou rapidamente esta tecnologia, permanecendo o progresso empírico da mesma restrito à Inglaterra até o armistício decorrente da Restauração da monarquia na França. Em 1804, o engenheiro inglês Arthur Woolf patenteia um processo de expansão semelhante ao de Watt, mas a alta pressão, por volta de 3 atmosferas. Porém, uma máquina utilizando um processo a alta pressão começou a funcionar somente em 1814, sendo quase imediatamente exportados alguns exemplares para a França.

A carência inicial que a obra de Woolf parecia suprir era uma necessidade por maior compacidade e portabilidade das máquinas térmicas. A questão da eficiência ou rendimento não era um problema, pois se acreditava que o efeito das máquinas a fogo era em geral proporcional à quantidade de combustível consumido. Não demorou muito para que alguns defensores das máquinas a alta pressão, como o americano Oliver Evans, propagassem que além da compacidade, estas máquinas representariam uma economia considerável de combustível. Uma das razões alegadas, por exemplo por John Robinson, na *Encyclopaedia Britannica*, em 1797, e retomada pelos engenheiros franceses A. R. Bouvier, em 1816, e Hachette, em 1818, foi que, dada a teoria do calórico, uma quantidade menor de combustível é necessária para fornecer calor a um gás em um estado inicial PV com alta pressão P , que produz como efeito depois de uma transformação isotérmica um estado final $P'V'$. Assim, a razão entre efeito obtido e combustível consumido é menor para gases a alta pressão. Em termos mais simples, há menos espaço para o calórico em um gás a alta pressão do que em um gás a pressão mais baixa em um mesmo volume, sendo necessário para tanto menos combustível para fornecer tal quantidade de calórico. A fragilidade do argumento aos olhos dos contemporâneos de Bouvier estava em propor a relação $PV=\text{constante}$ para vapores saturados, como tipicamente empregados nas máquinas térmicas, em vez de gases confinados. As opiniões, porém, não eram unânimes a respeito do presumido maior rendimento das máquinas a alta pressão.

Foi a entrada em funcionamento das máquinas de Woolf, em 1814, e a mudança do centro de discussões da Inglaterra para a França, que propiciou novo fôlego à pesquisa sobre as máquinas térmicas, não apenas empírico, mas sobretudo teórico, bem em conformidade com o espírito racionalista a longo cultivado pelos franceses. Um dos primeiros resultados relevantes depois do advento das máquinas a alta pressão foi a comparação de rendimento com as máquinas a baixa pressão. Os testes comprovaram que as máquinas de Woolf significam uma economia em relação às de Watt, mas esta economia estava longe de ser a anunciada: enquanto os fabricantes daquelas anunciavam uma economia de 50 por cento em relação às rivais, os

resultados mostravam que esta estava por volta de 13 por cento. Do ponto de vista teórico, tornava-se opinião comum que uma teoria das máquinas a alta pressão exigia um conhecimento acurado tanto da dependência do calor latente dos vapores em relação à temperatura, quanto da relação entre a densidade e a pressão dos vapores. Nesse contexto, a razão apontada para a maior eficácia das máquinas de Woolf tendem a repousar sobre as propriedades dos vapores e não sobre o modo como os vapores são expansivamente utilizados nas máquinas térmicas.

3.2 Sadi Carnot e os primórdios da ciência do calor

No contexto das fontes e referências de Carnot, Robert Fox afirma que aquele muito provavelmente conhecia o trabalho de Hachette, mas não o citou em nenhum momento nas *Réflexions* por um motivo significativo: “Hachette estava envolvido com problemas de engenharia prática. Ao mostrar que os ganhos da operação por expansão de volume aumentam com o aumento da pressão, ele estava respondendo a um dos problemas mais urgentes da época, e ele fez isso concentrando-se exclusivamente sobre o modo como as máquinas atualmente funcionam, antes que sobre o modo como elas poderiam funcionar em condições ideais” (FOX 1976, p. 162). A pergunta que inspira Carnot é eminentemente teórica: qual o máximo efeito que pode ser obtido de uma quantidade fixa de combustível, desconsiderando todos os impedimentos práticos? A postura de Carnot é muito mais abstrata que a dos seus contemporâneos, mais acostumados e interessados a questões práticas. As abstrações que Carnot introduz no estudo das máquinas térmicas lhe permitem antecipar resultados que virão à tona somente décadas depois, quando a natureza do calor torne-se menos obscura. Por outro lado, apesar do brilhantismo da teoria, estas mesmas abstrações explicam também porque ele foi ignorado pelos engenheiros da época³⁵.

Carnot não recorre às descrições dos mecanismos de funcionamento das melhores máquinas conhecidas na época para entendê-las. O entendimento do novo se faz por analogia com o já conhecido. Nesse caso, o conhecido serve como modelo análogo do desconhecido,

35 É curioso comparar a apreciação geral a respeito do trabalho de Carnot em dois momentos não muito distantes. Como vimos, seus contemporâneos, absorvidos em pesquisas práticas, ignoraram-no devido ao alto grau de abstração de suas propostas. No entanto, no final desse mesmo século, com a transformação da ciência do calor em Termodinâmica inspirada nos trabalhos de Kelvin, Clausius e Gibbs, Carnot passa a ser visto então como um cientista mais interessado em questões práticas como o funcionamento de máquinas ainda que fossem ideais. O trabalho dele passa a ser assimilado, sem que nenhuma conotação pejorativa seja atribuída ao termo, ao de um engenheiro. Um estudo interessante sobre a recepção das *Réflexions* de Carnot é o de Mendoza, citada na bibliografia.

modo de ordenar os novos dados através da importação da heurística do conhecido. Assim se dá a conquista de um novo território do conhecimento, a racionalização de um novo campo. A analogia proposta por Carnot é até certo ponto natural: entender as máquinas térmicas a partir das máquinas mecânicas, mais especificamente, a potência motriz do calor a partir da potência motriz da gravidade. Semelhantemente ao que ocorre na queda d'água, onde a potência motriz ou trabalho realizado pela gravidade depende da quantidade de água e da altura da queda, “a potência motriz do calor depende da quantidade de calórico empregado e da altura de sua queda, isto é, da diferença de temperatura dos corpos entre os quais se dá a troca de calórico” (CARNOT 2005, p. 28).

Segundo a analogia proposta, a potência motriz gerada por uma máquina térmica depende da quantidade de calórico e da diferença de temperatura. Carnot, porém, aceitava relutantemente a hipótese do calórico. Como mostra Schereschewsky (cf. SCHERESCHEWSKY 1976, p. 186) e Klaster (cf. KLASTAR 1976, p. 196), a desconfiança de Carnot em relação à teoria do calórico é explícita nas *Réflexions*, mas o rompimento definitivo virá apenas após a publicação dessa obra e testemunhado em alguns folhetos de publicação póstuma. Dado os recursos teóricos disponíveis na época, ele acabou utilizando-se da teoria do calórico sem se comprometer com ela. Isso é visível, por exemplo, na escolha de Carnot de privilegiar a temperatura em detrimento do calórico ao descrever o ciclo de funcionamento e o rendimento das máquinas térmicas ideais.

Ele observa que, enquanto as máquinas que possuem como motor forças mecânicas podem ser estudadas detalhadamente, devido a existência de um princípio geral aplicável a todos os casos, constituindo assim uma teoria completa, semelhante teoria é inexistente no caso das máquinas a fogo. É em vista da obtenção de uma teoria completa sobre estas máquinas que Carnot estabelece a analogia com a queda d'água, extraíndo daí o princípio ou lei fundamental da geração de poder motriz: “A produção de movimento nas máquinas a vapor é sempre acompanhada de uma circunstância sobre a qual devemos fixar nossa atenção. Essa circunstância é o restabelecimento do equilíbrio no calórico, isto é, sua passagem de um corpo onde a temperatura é mais ou menos elevada a outro onde ela é mais baixa” (CARNOT 2005, p. 9). A expressão equilíbrio no calórico atesta justamente a vinculação – ainda que dúbia – de Carnot à teoria do calor como matéria, como ele mesmo esclarece: “A produção de poder motriz é portanto devido, nas máquinas a vapor, não ao consumo real do calórico, mas a seu transporte de um corpo quente a um corpo frio, ou seja, ao restabelecimento do equilíbrio,

rompido por uma ação química, como a combustão, ou por qualquer outra” (*Idem*, p. 10).

A dificuldade teórica era compor a criação de trabalho mecânico com a conservação do calórico. A analogia com a queda d'água ilustra bem esta dificuldade, visto que ali a conversão de uma forma de energia a outra diferente está associada à conservação da energia total. Na verdade, a ideia de conservação não é necessária. Basta, para tanto, estabelecer a unificação ontológica entre as duas classes de efeito, procedimento que Euler promoveu quando removeu a heterogeneidade entre a *vis viva* e *vis mortua* (pressão e percussão) no contexto da discussão sobre a natureza dinâmica das forças de inércia, em um artigo de 1746 intitulado *De la force de percussion et de sa veritable mesure*³⁶. Em comparação com o procedimento de Euler, a proposta de Carnot mostra-se instável: há geração de trabalho sem conversão do calórico; pelo contrário, o calórico é conservado.

Longe de lançar dúvidas sobre a capacidade de Carnot, esta limitação exalta-a ainda mais, pois, mesmo sem poder prescindir da teoria do calórico, Carnot lançou intuitivamente, nas *Réflexions*, as bases da Termodinâmica moderna. De fato, após estabelecer a relação entre potência motriz gerada por uma máquina a fogo e o transporte de calor entre os reservatórios quente e frio, ele descreve os processos (ciclo) que resultam na produção da maior quantidade de potência motriz por uma máquina térmica segundo o critério da impossibilidade de um motor perpétuo e da criação indefinida de potência motriz (cf. *Idem*, pp. 20-21) e, apesar da hesitante vinculação à teoria do calórico, fornece uma estimativa numérica da equivalência entre a unidade de calor e a unidade de trabalho ou energia mecânica (cf. *Idem*, p. 80). Nos raciocínios de Carnot, especialmente naquele através do qual é apresentado o ciclo que resulta na maior produção de trabalho, a ideia de reversibilidade desempenha um papel central. Por exemplo, ar atmosférico em um cilindro fechado construído com material que permite o fácil transporte do calórico, tendo uma extremidade móvel como um pistão, é posto em contato com um corpo A (reservatório quente). Como a temperatura deste é mais alta, calórico é transferido ao ar, fazendo com que este se expanda a uma temperatura constante, graças ao fornecimento de calórico por parte do reservatório quente. Afastado deste último, o ar continua a se mover, rarefazendo-se dentro do cilindro sem receber calórico. Desse modo, sua temperatura cai até o volume do cilindro alcançar um valor máximo. Então, o cilindro é posto em contato com um

36 Hepburn mostra que Euler, após remover a heterogeneidade entre as forças de pressão e de percussão, foi capaz de calcular a deformação de corpos em colisão através da conversão da energia potencial gravitacional ou energia cinética em trabalho realizado pela força de percussão, desde que estas últimas não atuem instantaneamente (cf. HEPBURN 2010, p. 125).

corpo B (reservatório frio) com uma temperatura igual à temperatura mínima atingida quando o volume alcançou o valor máximo. O pistão recua, mantendo constante a temperatura por ceder agora calórico ao reservatório frio. Novamente, o corpo B é afastado, continuando o pistão a se mover de modo a diminuir o volume do cilindro. Movendo-se nesse sentido e sem o contato com o corpo B, a temperatura aumenta devido à compressão do ar até atingir um volume mínimo, onde a correspondente temperatura equivale, por suposição, à temperatura do corpo A. O cilindro, então, é posto em contato com o corpo A, encerrando-se um ciclo e iniciando-se outro (cf. *Idem*, pp. 32-35).

Apesar de ser um ciclo, há, na sequência desses processos, um excedente de trabalho decorrente da expansão do ar ocorrer a uma temperatura superior em comparação com a contração. A força elástica do ar aumenta com a temperatura. Portanto, na expansão do ar, a força elástica realizada é superior à da contração, resultando em um excedente de potência motriz (cf. *Idem*, pp. 34-35). Como bem chama a atenção Lervig, a lei da conservação do calórico nas máquinas térmicas implica a possibilidade de criação ou destruição de potência motriz (trabalho) sem outras alterações no conjunto cilindro e reservatórios (cf. LERVIG 1976, p. 202). Além disso, o excedente de trabalho produzido no ciclo de Carnot é o maior possível entre os corpos A e B. E isso por um motivo muito simples: “o ar nos serviu, portanto, de máquina a fogo; nós o empregamos da maneira mais vantajosa possível, pois nele não se dá nenhum restabelecimento inútil de equilíbrio no calórico” (CARNOT 2005, p. 35). Como vimos, a potência motriz decorre do transporte ou restabelecimento do equilíbrio no calórico. Dizer que não houve restabelecimento inútil de equilíbrio no calórico significa que a transferência de calórico, que ocorre em dois momentos – primeiro, quando o cilindro com ar é posto em contato com o corpo A, e depois, quando aquele é posto em contato com o corpo B –, gera, após o cilindro ser afastado do reservatório quente ou frio, uma variação do volume acompanhada de uma variação da temperatura. Carnot é explícito em relação a esta condição: “Visto que todo restabelecimento de equilíbrio no calórico pode ser a causa da produção de potência motriz, todo restabelecimento de equilíbrio que se faz sem a produção desta potência deve ser considerado como uma verdadeira perda. Toda mudança de temperatura que não é devida a uma mudança de volume dos corpos é um restabelecimento inútil de equilíbrio no calórico. A condição necessária do máximo (rendimento) é portanto que não haja nos corpos empregados na realização de trabalho mecânico a partir do calor alguma variação de temperatura que não seja devida a uma variação do volume” (*Idem*, p. 23).

Convém precisar um detalhe dessa argumentação. A imagem que a expressão “restabelecimento de equilíbrio no calórico” evoca é de transporte do calórico, que ocorre nos dois momentos em que o cilindro com ar é posto em contato com os reservatórios. Tanto é assim que a máquina de Carnot funciona como uma bomba de calor, que bombeia calor do reservatório quente para o frio. Funcionando ao contrário, como um refrigerador, esta máquina bombeia calor no sentido do reservatório frio para o quente. Porém, a condição do uso mais vantajoso à qual Carnot faz referência tem lugar justamente quando o cilindro é afastado dos reservatórios. Somente enquanto isolado dos reservatórios é que a temperatura do ar cai ou sobe em consequência, respectivamente, da expansão ou contração do volume do cilindro. Talvez seja aqui onde melhor se possa perceber o carácter ideal dos processos e dos raciocínios de Carnot. De fato, que a expansão do cilindro ocorra até que a temperatura do ar torne-se igual à do corpo B, o mesmo ocorrendo na contração quando o ar aumenta de temperatura até atingir aquela do corpo A, são suposições assumidas para diminuir e simplificar os processos do ciclo em vista de se enfatizar a condição de produção da maior potência motriz.

Por outro lado, com esta condição, a pesquisa de desenvolvimento das máquinas a fogo ganha um norte, um objetivo, uma razão, um ideal regulador: “Este princípio não deve jamais ser perdido de vista na construção das máquinas a fogo; ele é a base fundamental. Se não é possível observá-lo rigorosamente, ao menos tem de se tentar afastar o menos possível dele” (*Idem*, p. 24). A dificuldade da observância rigorosa desse princípio é devido à fluidez do calórico ao ser submetido a uma diferença de temperatura; ele escoar, perdendo-se, no que diz respeito à produção de trabalho mecânico, onde quer que haja uma diferença de temperatura. Como é impossível evitar a troca de calórico por isolamento térmico da máquina, a opção é reduzir a troca indesejada do mesmo através da diminuição da diferença de temperatura dos corpos postos em contato. O desperdício de potência motriz é não só mitigado, mas anulado supondo a diferença de temperatura entre os corpos A e B como infinitamente pequena. Com isso, a quantidade de calor necessário para reconduzir a substância de trabalho ao estado inicial do ciclo torna-se também infinitamente pequena. Obviamente, as máquinas reais funcionam sob uma diferença finita de temperatura. Carnot tenta contornar esta discrepância introduzindo entre dois corpos a uma diferença de temperatura finita quantos corpos sejam necessários a fim de reduzir a diferença de temperatura entre quaisquer dois subsequentes a um valor muito pequeno (cf. *Idem*, p. 27).

Nesse contexto, Carnot define um processo ideal, chamado quase-equilíbrio ou quase-

estático, onde o desvio do equilíbrio termodinâmico é infinitesimal e todos os estados pelos quais o sistema passa durante um processo de quase-equilíbrio podem ser considerados como estados de equilíbrio. Um novo exemplo pode ser ilustrativo. Sobre um êmbulo vertical de um recipiente com gás em seu interior são colocados muitos pequenos pesos, o processo que se verifica quando os pesos são retirados um por um, pode muito bem ser considerado quase-equilíbrio. Se, diferentemente, os pesos são removidos de uma só vez, o êmbulo se elevaria rapidamente. Semelhante processo não é de quase-equilíbrio. A característica dos processos de quase-equilíbrio é que os deslocamentos do equilíbrio são infinitesimais e muito lentos. Daí chamá-los também de processos quase-estáticos. Com isso, os processos ocorrem a velocidades infinitesimais (cf. VAN WYLEN 1976, pp. 17; 134-135). Portanto, os processos de Carnot ocorrem com deslocamentos e velocidades infinitesimais e não com deslocamentos e tempos infinitesimais. Ao pensar na velocidade como a razão entre deslocamento e tempo, parece ser indiferente a escolha entre uma ou outra. Porém, não é bem assim! Da razão entre um deslocamento e um tempo infinitesimais (diferenciais) emerge um número que representa a velocidade do processo em um ponto e em um instante. A soma dessas velocidades, infinitas velocidades, não representa nenhuma característica do processo. Pelo contrário, se a razão é entre deslocamento e velocidade infinitesimais, então o resultado é um número, que corresponde a um intervalo, podendo ser ou não infinitesimal e cuja soma da série infinita possui um significado físico bem preciso: o tempo total de duração do processo. Dada a não necessidade do carácter infinitesimal da razão entre dois infinitesimais, a soma da série infinita ou o tempo total de duração do processo é geralmente infinito.

Seja como for, introduzir estados intermediários que se distinguem infinitesimalmente na temperatura, fazendo com que o ciclo seja composto por infinitos processos quase-estáticos, minimiza as perdas de potência motriz. Não é demais recordar, a condição de produção da maior quantidade de potência motriz é que a variação da temperatura decorra da variação de volume e não da troca de calórico. Ao mesmo tempo, supor os processos envolvidos como quase-estáticos viabiliza a inversão dos processos do ciclo. De fato, em termodinâmica, processos reversíveis e quase-estáticos são muitas vezes tomados como sinônimos. A possibilidade de inversão, a resersibilidade dos processos responde, aos olhos de Carnot, tanto a uma pergunta sobre a maximização da potência motriz de um ciclo quanto a uma pergunta metafísica. Vejamos. Após afirmar que sua máquina funciona quase-estaticamente, Carnot conclui que “as operações inversas serão agora todas possíveis, e o argumento da página 20

torna-se então rigorosamente aplicável” (CARNOT 2005, p. 27). O argumento da página referida é acoplar duas máquinas ideais: uma bombeando calor do corpo A para o B e outra bombeando calor em sentido inverso, como um refrigerador. A quantidade de calórico, que flui no sentido $A \rightarrow B$ pela máquina térmica, dispensando potência motriz, é recuperado pelo refrigerador, que o devolve ao corpo A à custa de consumo de uma igual quantidade de potência motriz dispensada. Para fazer fluir no sentido $B \rightarrow A$, a mesma quantidade de calórico, a potência motriz exercida sobre o refrigerador deve ser igual à dispensada pela máquina térmica, de tal maneira que um número indefinido de operações podem ser realizadas, alternando meio ciclo de uma máquina térmica ideal com meio ciclo de refrigerador ideal, sem produção de potência motriz nem passagem de calórico.

A associação de duas máquinas térmicas ideais, funcionando em sentidos inversos, gera um movimento perpétuo. Tal movimento perpétuo pode ser irrealizável, visto que é ideal, mas não é inadmissível, repugnante à razão. Agora Carnot pode concluir a respeito da grande vantagem de sua máquina: se existir uma máquina que produza maior quantidade de potência motriz pela passagem de certa quantidade de calórico que a proposta por ele, então podem ambas ser associadas e o resultado será não apenas um movimento perpétuo, mas a criação indefinida de força motriz sem consumo de calórico nem de qualquer outra coisa. Porém, “semelhante criação é totalmente contrária às ideias recebidas até o presente, às leis da mecânica e à boa física; ela é inadmissível” (*Idem*, p. 21).

À boa física repugna uma concepção de mundo como fonte inesgotável de recursos (energéticos). Sejam quais forem, estes são limitados e sujeitos à escassez ou, como muito, conservados. As leis da natureza são, sob esta ótica metafísica, sobretudo leis de conservação, especialmente depois que a ideia de conservação for associada a ideia de conversão. Esta pergunta metafísica também é respondida, principalmente após a formulação da segunda lei da termodinâmica em termos da entropia com Clausius, em contexto teológico, suscitando um debate interessante entre ilustres personagens como, além de Clausius, William Thomson e Engels (cf. BAZAROV 1964, pp. 84-86). Muitas décadas depois, já no século XX, o Papa Pio XII, em um discurso na pontificia academia para as ciências, de 22 de novembro de 1951, se serve dos argumentos de Clausius para estabelecer um argumento pela existência de Deus apoiando-se no conceito de entropia.

Obtidas as principais conclusões da ciência do calor ainda nas primeiras páginas, Carnot

continua as *Réflexions* sobre a potência motriz do fogo, destacando algumas consequências de especial interesse. Em primeiro lugar, a impossibilidade de produção ilimitada de trabalho implica que o “poder motivo do calor é independente dos agentes empregados para realizá-lo; a quantidade deste é fixada somente pela temperatura dos corpos entre os quais é efetuada a transferência de calórico” (CARNOT 2005, p. 68), sempre que seja respeitada a condição de que a variação de temperatura seja consequência apenas da variação do volume, isto é, que não haja contato entre os corpos a temperaturas diferentes, o que faz com que a quantidade de calórico transferido entre os corpos A e B seja a mesma independentemente do gás utilizado como substância de trabalho. Esta, recordando, é a própria condição de produção da máxima ação mecânica. Há mais a dizer sobre este fato. Como a quantidade de calórico transferida é igual à absorvida pelo gás na expansão ou à liberada pelo gás na compressão, é possível afirmar ainda: “quando um gás passa de um determinado volume e pressão, sem mudança de temperatura, para outro volume e outra pressão igualmente definidos, a quantidade de calórico absorvida ou liberada é sempre a mesma qualquer que seja a natureza do gás escolhido como substância do experimento” (*Idem*, p. 72). É claro, portanto, que para Carnot, a quantidade de calor é uma função do volume e da pressão, ou seja, é uma função de estado, demonstração de sua adesão à teoria do calórico. Além disso, ele mostra, servindo-se de alguns dados experimentais, que a quantidade de calor, para mudanças em que a temperatura permanece constante, depende apenas da razão entre o volume final e o volume inicial, sendo a mesma para razões iguais, ou seja, quantidades de calor iguais são absorvidas ou retiradas à medida que o volume do gás varia na mesma proporção. Com palavras do próprio Carnot: “quando um gás varia em volume sem mudança de temperatura, as quantidades de calor absorvidas ou liberadas pelo gás estão em progressão aritmética se os incrementos ou declives do volume estão em progressão geométrica” (*Idem*, p. 81). Por fim, esta lei dá lugar a uma expressão matemática, entre as poucas que é possível encontrar no folheto de Carnot, que relaciona quantidade de calor e o volume:

$$Q = B + C \log(V) \quad (3.1)$$

onde Q representa a quantidade de calor, B e C são constantes arbitrárias do volume ou da pressão primitivos e V é o volume final da expansão ou compressão isotérmica. A constante C é chamada função de Carnot a qual, segundo a lei das proporções entre quantidade de calor e volume, permite determinar a quantidade de calor recebida em termos da variação volumétrica. Esta fórmula é de extrema relevância, pois permite, sabendo a quantidade de ação mecânica

produzida, estabelecer a eficiência ou rendimento de uma máquina térmica que funcione entre dois reservatórios de calor a diferentes temperaturas. De modo simples, esta eficiência é definida como a razão entre a ação mecânica produzida e a quantidade de calor recebida do corpo A durante a expansão a temperatura constante dada pela equação (3.1). Além disso, o resultado desta razão é definida pelo teorema de Carnot de que a eficiência é função da diferença de temperatura ΔT entre os reservatórios, ou seja, algo como $F(T)\Delta T$, onde $F(T)$ é uma função da temperatura da fonte ou fornalha de calor. Contudo, esta relação é apenas implícita em Carnot. É Clapeyron quem a tornará explícita.

Do ponto de vista matemático, a equação (3.1) é o máximo de matematização que Carnot introduz na ciência do calor. E isso não por ele desconhecer o cálculo diferencial. Segundo Antonino Drago, a estratégia de Carnot é resolver um problema específico – qual o maior rendimento que uma máquina térmica pode alcançar? – servindo-se do mais rudimentar instrumental matemático. Esta estratégia por parte de Carnot não seria nenhuma novidade na história da Física. Antes dele, Lazare Carnot, o pai do autor das *Réflexions*, havia proposto uma ciência mecânica segundo estes mesmos moldes. Voltaremos a esta discussão mais adiante.

Está assim edificada a ciência do calor, cujos princípios ou leis são: 1) onde quer que exista uma diferença de temperatura, pode haver produção de potência motriz, e 2) o máximo de potência motriz resultante do emprego de certa quantidade de calórico é também o máximo de potência motriz realizável por qualquer outro expediente³⁷.

O substrato da teoria de Carnot é o princípio de conservação do calórico, veladamente assumido devido às muitas dificuldades em torno de sua aplicação teórica e experimental. Porém, tal princípio está presente e atuante nas *Réflexions* e, sob seu influxo, Carnot não formulou o princípio de conservação da energia, como pouco tempo depois ele demonstrou ser

37 Lervig aponta que as duas leis da teoria de Carnot são a conservação do calórico e a impossibilidade do movimento perpétuo (cf. LERVIG 1976, p. 202), sem especificar a qual movimento perpétuo ele está se referindo: de primeira, segunda ou terceira classe (cf. ADKINS 1983, pp. 54-55). A meu ver, Carnot não advoga pela impossibilidade do movimento perpétuo em geral. Tal movimento é irrealizável, visto que é ideal, mas não impossível no sentido de inadmissível (à razão), como foi mostrado no corpo do texto. A própria teoria de Carnot é construída sobre uma série de idealizações que, como consequência, acarretam a admissão do *motuo perpetuum* no caso de associação de duas máquinas térmicas ideais. Em termos rigorosos, portanto, Lervig teria que dizer que a primeira lei da teoria de Carnot é a negação da própria teoria: impossibilidade da teoria de Carnot. O idealismo de Carnot não visa tanto estabelecer uma linha divisória classificatória, mas apontar para uma meta limite, a qual a experiência deve ter em conta ao tentar aperfeiçoar sua própria praxe. Em sentido estrito, a referida lei é melhor enunciada ao afirmar a impossibilidade de criação de potência motriz ilimitada sem o transporte líquido de calórico ou de qualquer outra coisa. Não se trata, portanto, da impossibilidade de um *motuo perpetuum*, mas da impossibilidade de um semelhante *motuo* que resulte na criação indefinida de potência motriz. Por sinal, esta lei não brota da teoria, mas, como princípio, serve para estabelecer a máquina de Carnot como a máquina mais eficiente.

capaz de fazer ao redigir algumas anotações de publicação póstuma: “O calor não é outra coisa que a potência motriz, ou melhor, que o movimento que mudou de forma: onde quer que haja destruição de potência motriz nas partículas dos corpos, há, ao mesmo tempo, produção de calor em quantidade precisamente proporcional à quantidade de potência motriz destruída; reciprocamente, onde quer que haja destruição de calor, ali há produção de potência motriz. Pode-se, portanto, propor como tese geral que a potência motriz é em quantidade invariável na natureza, que esta não é jamais, falando propriamente, nem produzida, nem destruída. Na verdade ela muda de forma, isto é, ela produz tanto um gênero de movimento como o outro, sem jamais ser aniquilada” (KLAUSTER 1976, p. 196). Acabava, assim, de ruir o muro ontológico que separava calórico e potência motriz; ambos estão unidos agora sob uma única quantidade conservada que em cada situação se apresenta segundo uma certa forma. Carnot não reescreveu sua obra principal sob a luz desta nova concepção da natureza do calor. Ainda que seja muito provável que ele tenha se proposto tal tarefa, sua morte prematura, em 1832, aos 36 anos de idade, sepultou igualmente pessoa e planos. Os folhetos de Carnot permaneceram desconhecidos por muitos anos. Quando vieram a público, Clausius, William Thomson³⁸ e Helmholtz já haviam formulado suas teorias sob a lógica da equivalência entre trabalho e calor e a conservação da energia.

3.3 Clapeyron e a matematização da ciência do calor

Contudo, isso não significa que a termodinâmica moderna tenha sido desenvolvida prescindindo totalmente dos estudos de Carnot. Longe disso! As *Réflexions* constituem o alicerce, escondido, sobre o qual este edifício foi erguido. Escondido porque os principais autores, como Thomson e Clausius, não tiveram durante um bom tempo contato direto com esta obra, mas apenas com um artigo publicado por Clapeyron, em 1834, na revista da *Ecole Royale Polytechnique*. Além de matematizar boa parte das teses e conclusões de Carnot, fazendo uso de ferramentas como a análise de gráficos pressão por volume – introduzidos por James Watt – e de ampla utilização até hoje, Clapeyron aceitava sem discussão a indestrutibilidade do calórico. Com isso, muitas das dúvidas e interrogações, referentes sobretudo à teoria do calórico, desaparecem na versão das *Réflexions* de Clapeyron. É com este artigo que Thomson se depara em sua estadia de trabalho em Paris, no final da década de quarenta, junto ao laboratório de

38 William Thomson recebeu em 1892, por sua contribuição à ciência, o título de Barão, passando a ser conhecido também pelo nome de Lorde Kelvin.

Regnault, testemunhando no trabalho *On an absolute thermometric scale founded on Carnot's theory of motive power of heat and calculated from Regnault's observation* não ter podido debruçar-se sobre o próprio livro de Carnot. Poucos meses depois, ele receberia uma cópia do trabalho original de Carnot, cujo estudo renderia outro artigo intitulado *An account of Carnot's theory of the motive power of heat*. Também Clausius testemunha que, somente após o término de sua teoria, teve acesso às *Réflexions* de Carnot. Antes disso, ele a conhecia e citava por meio dos escritos de Clapeyron e Thomson (cf. CLAUSIUS 1868, p.14).

Nesse sentido, do ponto de vista histórico, o artigo de Clapeyron pode ser considerado uma ponte entre a antiga teoria do calórico e a termodinâmica clássica, posto que, por um lado, ele pretende superar as limitações das teorias de Laplace e Poisson, representadas nas hipóteses da invariabilidade da razão entre o calor específico a volume constante e o calor específico a pressão constante, e na proporcionalidade entre quantidade de calor absorvida e temperatura para um gás; por outro, ele aspira incorporar, em uma teoria matematicamente mais robusta, os resultados obtidos por Carnot, especialmente os relacionados à máxima geração de força motriz por meio do fluxo de calor. Para tanto, ele parte da condição de máxima produção de ação mecânica em uma máquina a vapor, a saber, que os contatos entre a máquina e os dois reservatórios de calor – a fornalha, onde ocorre a combustão, a uma alta temperatura, e o condensador a água a uma menor temperatura – ocorram ora quando a máquina tenha a mesma temperatura da fornalha e ora quando atinja a mesma temperatura do condensador. De outro modo, como entre corpos a diferentes temperaturas postos em contato, o calor flui sem produzir ação mecânica, a referida máquina não alcançaria o máximo rendimento (cf. CLAPEYRON 1837, p. 349).

À condição de máximo rendimento vem associada a tese da impossibilidade de produção ilimitada tanto de calor quanto de força motriz (cf. *Idem*, p. 348). Esta tese equivale à hipótese de Carnot de inadmissibilidade de criação indefinida de força motriz sem transporte de calórico. Destas pressuposições, Clapeyron deriva alguns teoremas dos quais o principal, em vista da matematização da teoria de Carnot, é: “quando um gás sem mudar de temperatura passa de um determinado volume e pressão para outros valores de volume e pressão, a quantidade de calórico absorvido ou perdido é sempre a mesma, qualquer que seja a natureza do gás submetido ao experimento” (*Idem*, p. 348). Em outras palavras, a quantidade de calor é entendida como uma função do volume e da pressão, ou seja, é entendida como uma função de estado. Carnot opinava igualmente. Para explorar as consequências desse último teorema,

Clapeyron faz uso dos resultados de uma técnica desenvolvida por James Watt para o cálculo do trabalho realizado por máquinas a vapor através da medição da pressão de um gás contido em um cilindro de acordo com o deslocamento do êmbulo móvel daquele. Esta técnica é chamada indicador e determina o valor do trabalho realizado por meio de um diagrama pressão por volume, onde a área delimitada pela curva descrita pela técnica no intervalo de variação do volume coincide com a quantidade de trabalho mecânico produzido pela máquina (cf. LOW 1920, pp. 282-305).

Pelo bem da simplicidade, a fornalha e o condensador serão designados respectivamente por corpo A e corpo B ou corpo quente e corpo frio. Apesar da designação quente e frio, a diferença de temperatura entre os corpos A e B pode ser maior ou menor que a que geralmente se observa nas máquinas reais, onde a fornalha funciona à temperatura de ebulição da água e o condensador à temperatura ambiente, podendo, pelo menos teoricamente, ser mínima (infinitesimal). A questão, portanto, reduz-se a contatos entre o cilindro que contém o gás e os corpos A e B, durante os quais ocorre troca de calor entre os reservatórios e o gás contido no cilindro com êmbulo móvel. Afastado dos reservatórios, o gás mantém imutável a quantidade de calor. Nestas condições, um gás qualquer, à temperatura T idêntica à temperatura do corpo quente, é posto em contato com este último. Calórico é transferido do reservatório para o gás na forma de calor latente que produz um aumento no volume do gás sem alterar-lhe a temperatura. O volume inicial do gás é representado pela abscissa AB e a pressão inicial pela ordenada CB, da figura abaixo. Segundo a lei de Mariotte, nesta expansão a temperatura constante, a pressão diminui segundo uma relação hiperbólica com o volume, indicado pelo trecho CE. A quantidade de ação mecânica realizada pelo gás é igual à área da figura formada pelo eixo das abscissas, a curva CE e pelos segmentos BC e DE. A razão da relação entre ação mecânica e área em um diagrama pressão por volume é que, exprimindo a força em termos da pressão e o deslocamento em termos do volume, a definição daquele pode também ser feita como o produto da pressão pela variação do volume. No caso de uma pressão variável, o trabalho é calculado através da integral do produto da pressão pela diferencial do volume cujo valor é igual à área apenas mencionada. Ao atingir o volume AD e pressão DE, o corpo quente e o cilindro são separados, continuando, no entanto, o gás a se dilatar sem troca de calor com o meio. Esta dilatação que, aos olhos de Clapeyron, se dá segundo uma relação desconhecida entre volume e pressão, mas geometricamente representável pela curva EF da figura abaixo, acarreta uma diminuição da temperatura do gás pelo fato de que uma parte do calor sensível se transformar em calor latente

sob efeito da dilatação. Por suposição, considera-se que as reduções sucessivas da temperatura decorrentes da transformação do calor sensível em latente terminam quando o gás atinge uma temperatura que coincide com a temperatura do corpo B, onde o volume é AG, a pressão FG e a quantidade de ação mecânica é representada pela área DEFG.

O cilindro e o corpo B são então postos em contato. Nesta condição, o cilindro é comprimido por um agente externo. Isto faria com que a temperatura do gás armazenado subisse – pela evolução do calor latente em sensível em decorrência da compressão –, fato que não se verifica por causa do contato com o corpo frio que retira calor do gás. A pressão aumenta de acordo, novamente, com a lei de Mariotte, geometricamente representada pela curva FK, até o volume alcançar o valor AH e a pressão HK. A quantidade de ação mecânica é igual à área HKFG. O cilindro então é separado do corpo B, continuando, no entanto, a compressão que acarreta um aumento brusco tanto da pressão quanto da temperatura que, ao final, retorna à temperatura inicial, igual à do corpo A, o mesmo valendo para o volume e a pressão. A quantidade de ação mecânica é igual à área BCKH.

De acordo com o teorema de Clapeyron, a quantidade de calórico em um gás depende exclusivamente do volume e da pressão do mesmo. Como o gás retornou ao volume e à pressão iniciais, a quantidade de calórico também o fez. De fato, o gás armazenado não é mais que um meio para o fluxo de calor: todo calor recebido do corpo A é cedido para o corpo B em um ciclo como o apenas mencionado. O fluxo de calor produz uma quantidade de ação mecânica positiva que é dada pela soma algébrica das áreas BCED, DEFG, HKFG, BCKH, considerando as duas primeiras positivas e as duas últimas negativas por se tratarem, respectivamente, de dilatações e compressões. O resultado é idêntico à área da figura CEFK, em consonância com o que já havia explicado Carnot de que a potência motriz de expansão é maior que a potência motriz de contração pela temperatura daquela ser maior que a desta. Da análise desta sequência de processos, Clapeyron conclui: “temos então aqui produção de força mecânica pela passagem de calórico de um corpo quente para um frio e esta transferência é efetuada sem contato entre os corpos a diferentes temperaturas” (CLAPEYRON 1837, p. 351).

Figura 3.1

Tal como a de Carnot, a máquina de Clapeyron é aquela que produz a maior quantidade de ação mecânica para uma determinada diferença de temperatura. O argumento em prol da máxima eficiência destas máquinas é a inadmissibilidade da conclusão que se seguiria à admissão da existência de uma máquina mais eficiente. Caso existisse, esta produziria uma quantidade de ação mecânica superior à da máquina de Clapeyron-Carnot para uma mesma diferença de temperatura. Acoplando tal máquina com uma de Clapeyron-Carnot, esta última poderia ser usada em sentido inverso devolvendo calórico ao corpo A enquanto consome apenas uma parte do trabalho produzido. Os reservatórios e a máquina retornariam à situação inicial, mas um excesso de trabalho seria posto à disposição. Isso é inadmissível. É preciso admitir não apenas que não existe máquina mais eficiente que a de Clapeyron-Carnot, mas também que a citada máquina produz o mesmo efeito utilizando qualquer gás como

substância de trabalho. De outra forma se incorreria na mesma inadmissibilidade. Clapeyron conclui com umas palavras que chegam a ser desconcertantes dada sua vinculação à teoria do calórico: “do que precede, resulta que a quantidade de ação mecânica e a quantidade de calor passando de um corpo quente para um frio, são quantidades da mesma natureza e que é possível substituir uma pela outra reciprocamente; do mesmo modo em que em mecânica, um corpo caindo de uma certa altura e uma massa a certa velocidade são quantidades de mesma ordem que podem ser transformadas uma na outra pela ação de agentes físicos” (*Idem*, pp. 354-355). Ele parece se aproximar da ideia de conversão entre ação mecânica e calor como formas diferentes da mesma entidade (energia). Um sinal mais das muitas dúvidas que impregnavam as mentes dos cientistas da época a respeito do tema do calor. Apesar da analogia mecânica, a equivalência como quantidades da mesma natureza não é entre ação mecânica e calor, mas entre ação mecânica e fluxo de calor. O calórico nem é destruído nem convertido em uma quantidade de outra ordem; ele apenas flui de um corpo para outro através de um mecanismo cujo funcionamento permite-lhe fornecer certa quantidade de trabalho mecânico sem destruição ou conversão do calórico; ele não se transformou; apenas está contido agora em outro corpo. É fácil identificar depois disso as teses basilares da teoria de Clapeyron. Estas são: a conservação do calórico e a maximização da ação mecânica.

Estas teses são basicamente as mesmas da teoria de Carnot. Clapeyron salientou, porém, uma hipótese que lhe permitiu proceder à matematização de sua teoria de modo quase natural, a saber, pensar a quantidade de calor como uma propriedade dos corpos, que é pensá-la como uma função do volume e da pressão $Q=f(V,p)$. Matematizar a teoria, por sua vez, significa encontrar um modo de se calcular a eficiência, dada pela razão entre a ação mecânica posta à disposição e a quantidade de calor fornecida pelo corpo A. Cada uma dessas quantidades deve ser determinada separadamente e depois divididas, a primeira pela segunda. A ação mecânica vem determinada com o auxílio da técnica de diagramas e das leis de Mariotte e Gay-Lussac. Limitando os processos do ciclo de Carnot a variações ínfimas das grandezas físicas envolvidas, o respectivo diagrama aproxima-se cada vez mais de um polígono regular, mais especificamente um trapézio, conforme a figura ao acima.

Como no anterior diagrama, o segmento *me* representa o volume inicial e *ae* a pressão inicial. Os processos *ab* e *cd* ocorrem a temperatura constante e *bc* e *da* ocorrem sem variação da quantidade de calor do gás. As temperaturas nos processos *ab* e *cd* são também infinitesimalmente diferentes, isto é, enquanto em *ab* a temperatura é *T*, em *cd* a temperatura é

TdT . Como já foi averiguado, a ação mecânica posta em jogo na realização do ciclo é igual à área $abcd$. Nas atuais condições, esta é idêntica ao produto $eg \times bn$, onde eg é aproximadamente a variação infinitesimal do volume do gás dV e bn a variação infinitesimal da pressão dp . Agora, com o auxílio das leis de Mariotte e Gay-Lussac, é possível expressar uma diferencial em termos da outra. Combinadas as duas referidas leis, encontra-se

$$pV = \frac{p_0 V_0}{267 + T_0} (267 + T) = R(267 + T) \quad (3.2)$$

onde T é uma escala termométrica de temperatura e R uma constante. Diferenciando a pressão em relação à temperatura enquanto o volume permanece invariável, obtém-se $dp = RdT/V$, que, substituído na fórmula da área do trapézio, fornece a quantidade de ação mecânica:

$$\frac{RdTdV}{V}$$

Este resultado deve ser dividido pela quantidade de calor fornecido pelo corpo A durante a dilatação, a qual é dependente apenas da variação do volume e da pressão considerados como coordenadas independentes neste processo. Matematicamente, isso significa:

$$dQ = \left(\frac{\partial Q}{\partial V} \right)_p dV + \left(\frac{\partial Q}{\partial p} \right)_V dp$$

A equação (3.2) pode novamente ser utilizada. Agora, como o processo de fornecimento de calor pelo corpo A ocorre sem variação de temperatura, a diferenciação de (3.2) reduz simplesmente em $Vdp + pdV = 0$. Substituindo este último resultado na diferencial do calor dQ para exprimi-la somente em termos de dV e, em seguida, operando a divisão entre a ação mecânica e dQ , obtém-se a desejada expressão da eficiência da máquina de Clapeyron-Carnot:

$$\frac{RdT}{V \left(\frac{\partial Q}{\partial V} \right)_p - p \left(\frac{\partial Q}{\partial p} \right)_V} \quad (3.3)$$

Como a equação (3.3) é a expressão da eficiência que resulta na máxima produção de ação mecânica, esta é independente da natureza do gás em uso como substância de trabalho, em particular, é independente do volume e pressão iniciais do gás. Resta, entre os valores iniciais, somente a temperatura, que, pela condição de máxima eficiência, é igual à do corpo A. O numerador de (3.3) já possui a forma desejada, pois R é uma constante e dT é a diferença entre as temperaturas dos reservatórios. Para dar ao denominador a forma desejada é preciso

encontrar um candidato a função $Q=f(V,p)$ que, substituída em (3.3), resulte em uma função que seja dependente apenas da temperatura. Tal candidato pode ser $Q=R(B-C\cdot\log p)$, onde B e C são funções apenas da temperatura. A nítida inspiração aqui da equação (3.1), de Carnot, com a diferença de que B e C naquele contexto eram constantes arbitrárias do volume e da pressão iniciais dos processos de expansão ou compressão, enquanto em Clapeyron elas passam a ser função da temperatura. Não há incompatibilidades nisso, pois, para um gás, o produto pV pode ser escrito em termos da temperatura através das leis de Mariotte e Gay-Lussac. Repare ainda que Q não é função apenas da temperatura, mas depende também da pressão na medida em que a transferência de calórico para o gás produz como efeito um aumento exponencial da pressão. Este fato não contradiz as condições acima anunciadas. A equação (3.3) é que deve se adequar e com ela o denominador $V(\partial Q/\partial V)_p - p(\partial Q/\partial p)_v$. Substituindo o candidato Q na referida expressão, obtém-se simplesmente RC . Portanto, a equação (3.3) assume a forma:

$$\frac{RdT}{V\left(\frac{\partial Q}{\partial V}\right)_p - p\left(\frac{\partial Q}{\partial p}\right)_v} = \frac{dT}{C} \quad (3.4)$$

Clapeyron parece não se interessar muito com a forma analítica geral da função C . Descobrir os valores numéricos que esta assume em alguns casos particulares já lhe é suficiente, apesar de reconhecer a transcendência da mesma dada sua independência em relação à natureza do gás, ser dependente apenas da temperatura, ser essencialmente positiva e, por fim, servir como uma medida da máxima quantidade de ação mecânica que o calor pode desenvolver (cf. *Idem*, p. 359). Enquanto as duas primeiras notas, já evocadas para desenvolver a equação (3.3), estão associadas à impossibilidade de produção ilimitada de ação mecânica, as duas últimas caracterizam o lado direito de (3.4) como uma expressão da eficiência ou rendimento de uma máquina térmica, que é definida como positiva. Além disso, C comparece também na expressão do calórico latente contido em todas as substâncias e que vem liberado e/ou transformado em sensível pela ação da pressão. Esta última nota é expressão do compromisso de Clapeyron com uma teoria do calor como matéria. Apesar deste compromisso não lhe ter evitado definir e desenvolver argumentos que seriam posteriormente utilizados por Thomson, Clausius e outros para a estruturação da Termodinâmica moderna, este, de certa forma, impediu-lhe identificar os pontos fracos da própria proposta e proceder com as correções oportunas, o que lhe teria conferido um papel de maior relevo na história da ciência. De fato, Clapeyron parece ter dedicado atenção a fenômenos ou experiências de onde poderia ser deduzida ou esboçada uma

forma geral da função C no contexto da teoria do calórico. Na ausência daqueles, esta é simplesmente inexprimível: “Infelizmente nenhum experimento tem sido feito do qual nós pudessemos determinar os valores desta função, correspondente a todos os valores da temperatura” (*Idem*, p. 368). Enquanto Clapeyron esperava da natureza (da experiência, de um experimento) a resposta para a forma analítica da função C , Clausius a obtém da matemática através da definição de uma adequada escala de temperatura.

3.4 William Thomson: da ciência do calor à termodinâmica

A termometria era um dos principais objetos de atenção da comunidade científica em meados do século XIX, como testemunha, por exemplo, William Thomson em *On an absolute thermometric scale founded on Carnot's theory of the motive power of heat, and calculated from Regnault's observations*, de 1848. O princípio para construção de uma escala termométrica perfeita que consistia em atribuir a acréscimos ou decréscimos iguais de calor variações proporcionais de temperatura para quaisquer temperaturas, havia ruído com os resultados dos experimentos sobre a dependência do calor específico dos materiais em relação à temperatura. Além disso, há ainda o problema da arbitrariedade da escala. Mesmo para uma substância pouco sujeita à variação do calor específico, como o ar, a escolha do número de subdivisões entre os pontos de fusão e ebulição da água é sumamente arbitrária. A saída desse imbróglio, encontrada por Thomson, é propor uma escala de temperatura inspirada no funcionamento da máquina de Carnot segundo a qual uma quantidade de calor relaciona-se com uma diferença de temperatura em vista da produção da máxima potência motriz. Com isso, é fornecida uma medida para intervalos conforme a qual diferenças absolutas de temperatura podem ser estimadas. A proposta de Thomson é semelhante ao princípio anteriormente vigente para construção de escalas: “A propriedade característica da escala que eu proponho é que todos os graus tenham o mesmo valor, ou seja, que uma unidade de calor descendo do corpo A a uma temperatura T° da escala para o corpo B a uma temperatura $(T-1)^\circ$, produza o mesmo efeito mecânico qualquer que seja o número T . Esta poderia muito bem ser chamada uma escala absoluta já que esta característica é independente das propriedades físicas da substância específica utilizada” (THOMSON 1882, p. 104). Há um problema aqui, pois aparentemente ela está em desacordo com resultados experimentais de que o efeito mecânico produzido por uma máquina a ar ou a vapor, como as analisadas por Carnot, depende da temperatura do corpo

quente que lhe fornece calor, concretamente, diminui o rendimento destas à medida que a temperatura termométrica da fornalha aumenta e viceversa. Thomson, obviamente, não ignorava a obra de Carnot, como o título do mencionado artigo testifica. Contudo, das principais consequências da teoria de Carnot, Thomson adere a uma delas, a saber, a independência em vista do efeito mecânico das propriedades físicas da substância, podendo caracterizar assim a escala proposta como uma escala absoluta, mas despreza outra, como é a relação empírica entre o efeito mecânico produzido e a temperatura do corpo quente.

Em 1848, ano da publicação do presente artigo, Thomson era adepto, ainda que irresoluto, da teoria do calórico. Parte dessa hesitação havia nascido muito recentemente, em particular, do contato com um trabalho de Joule de 1847, no qual este último propunha que calor era produzido a partir da fricção de fluídos em movimento, evocando a ideia de que calor não seria mais que uma forma de *vis viva*. O trabalho de Joule é citado, mas a conversão de calor (ou calórico) em efeito mecânico é considerada provavelmente impossível (cf. *Idem*, p. 102). Pelo contrário, como é corriqueiro entre os adeptos da teoria do calórico, Thomson recorre à analogia com a queda d'água para se justificar: "... justamente como efeito mecânico pode ser obtido da queda de água através de uma roda d'água e, expedindo trabalho para fazer a roda girar ao contrário, água pode ser elevada a um nível mais alto". De onde ele extrai a conclusão: "A quantidade de efeito mecânico a ser obtida pela transmissão de uma certa quantidade de calor, através de uma máquina na qual a economia é perfeita, depende, como Carnot demonstrou, não da natureza específica da substância empregada como meio de transmissão de calor na máquina, mas somente do intervalo entre as temperaturas dos dois corpos entre os quais calor é transmitido" (*Idem*, p. 103). A analogia com a queda d'água é indiscutivelmente elucidativa, mas induz a acreditar que o efeito mecânico é função da diferença de temperatura entre os corpos quente e frio, para uma determinada quantidade de calor transmitida. A diferença é importante, mas o valor da temperatura do corpo quente também o é.

O trabalho da força da gravidade é, para alturas muito pequenas comparadas ao raio da Terra, dependente apenas da diferença h entre os dois níveis da queda. Se esta se dá de 2000 metros para 1500 metros ou de 500 metros para a superfície, o trabalho realizado pela força da gravidade é sempre mgh , sendo g a aceleração da gravidade. Obviamente, para diferenças grandes, g não pode ser considerado constante. Em compensação, para grandes distâncias, comparadas ao raio da Terra, onde a aceleração da gravidade possui valores bem menores que

na superfície, se a distância de queda é muito pequena, g também pode ser considerado constante, valendo a mesma fórmula para o cálculo do trabalho mecânico, mgh com g dependendo da distância da Terra em cada caso. Nesse sentido, a proposta de Thomson inspirada na analogia da queda d'água privilegia a interpretação do poder motivo possível de ser obtido da queda do calórico como sendo independente do valor absoluto da temperatura do corpo quente, pois para qualquer queda d'água a aceleração da gravidade é aproximadamente igual à da aceleração da gravidade na superfície da Terra. A analogia é bem precisa: máquina mecânica à queda d'água e máquina térmica a ar ou a vapor, sendo que para as primeiras, o trabalho é função somente da distância da queda.

Nos seguintes anos o debate faz-se ainda mais intenso. Além de Joule e William Thomson, tomam parte dele, o irmão de William, James Thomson, Rankine e, do lado do continente, Meyer, com experimentos semelhantes aos de Joule e, sobretudo, Clausius³⁹. É sensível o influxo das ideias desses outros personagens sobre o pensamento de William Thomson. Por exemplo, a postura cética diante da possibilidade de conversão do calor em efeito mecânico transforma-se em um argumento contra a teoria de Carnot em *An account of Carnot's theory of the motive power of heat*, de 1849. De fato, o primeiro axioma da teoria de Carnot, que consiste em conceber o calor como uma substância invariável em quantidade, não conversível em nenhum outro elemento, e impossível de ser gerado por algum agente físico, existindo já previamente seja na formasensível seja latente, vem criticado diante justamente dos resultados alcançados por Joule (cf. *Idem*, p. 116). Consciente, porém, das muitas dificuldades que a teoria de Carnot contorna, William não a abandona, mas a reformula em base a dois axiomas: I. “O agente térmico através do qual efeito mecânico pode ser obtido é a transferência de calor de um corpo para outro a uma menor temperatura”; II. “Uma máquina termodinâmica perfeita é aquela que, qualquer que seja a quantidade de efeito mecânico que ela possa derivar de certo agente térmico, se uma igual quantidade é despendida para fazê-la funcionar em sentido contrário, um efeito térmico inverso é produzido” (*Idem*, pp. 118-119).

Apoiando a teoria sobre os axiomas I e II, do anterior parágrafo, William Thomson esgueira-se de se posicionar sobre a natureza do calor. Esta estratégia é de suma importância

39 Um trabalho sobre este período da história da ciência é *William Thomson and the creation of thermodynamics: 1840-1855* (SMITH 1972). Aí, o autor perfila a evolução da concepção de calor de William Thomson sob o influxo de ideias de outros cientistas como os citados no corpo do texto. Segundo Smith, William Thomson abandona uma concepção mais próxima da materialidade do calor para, no final do período mencionado no título do artigo, abraçar uma postura mais pragmática ou fenomenológica de construir uma teoria dos fenômenos térmicos sem se comprometer com nenhuma concepção sobre a natureza do calor.

pois ela estabelece uma das principais características da ciência nascente da Termodinâmica. É verdade que a expressão ‘transferência de calor’ insinua um substrato materialista para a interpretação do fenômeno, mas tal insinuação parece corresponder mais a um problema terminológico relacionado à dificuldade de descrição do mesmo segundo a perspectiva alternativa. De fato, ao interpretar o calor como movimento, o fenômeno da condução de calor permanece sob uma penumbra de imprecisão terminológica que será iluminada, em parte, somente com a elevação da lei de conservação da energia a princípio de toda a Física, com o tratamento estatístico das variáveis dinâmicas das moléculas dos gases e a construção da teoria cinética sobre os axiomas, entre outros, da proporcionalidade entre a transferência de momento das moléculas para as paredes do recipiente e a pressão do gás e a proporcionalidade entre a energia cinética média das moléculas e a temperatura do gás, em Kelvin. No entanto, nem com esta nova luz, as deficiências terminológicas são totalmente sanadas. Muitas obras, especialmente de cunho didático, inclusive algumas de nível superior, recorrem ainda hoje e com frequência a modos de dizer mais próprios de uma teoria substancialista do calor (cf. GOMES 2012, pp. 1064-1068). Isso, em parte, é desatenção, mas em parte é também uma consequência da inexistência de termos igualmente simples para a descrição de tais fenômenos.

Por exemplo, sempre que a expressão ‘quantidade de calor’ é mencionada, mas sem se referir a ela como uma forma de energia das moléculas, corre-se o risco de se ser interpretado restritamente e acusado de um posicionamento substancialista em relação ao calor. Evitá-la, porém, em um contexto como a calorimetria é algo impossível. Nesse sentido, a ‘transferência de calor’ do axioma I não é suficiente para manter ainda a William Thomson entre os adeptos da teoria do calórico. Pelo contrário, ele parece estar mais próximo da opinião de Joule, apesar de não a assumir abertamente no presente trabalho. Anos mais tarde, na preparação de sua *opera omnia* em matemática e física, ele inclui uma nota na que não só assume como própria a tese da conversibilidade de Joule como também unifica calor e efeito mecânico sob o conceito de energia segundo o princípio de conservação: “Nothing can be lost in the operations of nature – no energy can be destroyed” (THOMSON 1882, p. 118). O princípio da conservação da energia na Termodinâmica, com todas as consequências que modernamente lhe atribuímos, foi formulado por Helmholtz, em 1859.

O grande mérito de *An account of Carnot's theory of the motive power of heat* foi ter servido como ponto de confluência de algumas tendências da pesquisa sobre os fenômenos térmicos da época. Em primeiro lugar, Thomson não se compromete com a teoria

substancialista do calor, em declínio; em segundo, ele salva a teoria de Carnot de seguir o mesmo destino da teoria do calórico ao reformulá-la independentemente do compromisso substancialista; em terceiro, mas não menos importante, ele prescinde não apenas da teoria do calórico, mas de qualquer afirmação a respeito da natureza do calor. Sua teoria se baseia sobre entidades e grandezas diretamente mensuráveis, como a quantidade de calor, quantidade de efeito mecânico, temperatura e volume; é uma teoria puramente empírica.

Tal como a conversibilidade, e a consequente equivalência entre calor e efeito mecânico, foi-se impondo pouco a pouco, ao longo da primeira metade do século XIX, a opinião de que as teorias físicas devem ser apenas fenomenologicamente caracterizadas. Thomson, implicitamente, reproduz esta opinião ao reconhecê-la como um ingrediente de uma moderna teoria dos fenômenos térmicos, sem, no entanto, impô-la. Desde o *hypotheses non fingo* de Newton, passando pelo ardente debate entre cartesianos (mecanicistas) e newtonianos e terminando na mecânica analítica de Lagrange, foi ganhando força a visão de teoria física que fosse livre de hipóteses metafísicas. A nova ciência, a qual Thomson estava grandemente ajudando a construir, não estava alheia às mesmas tensões. Nem a ciência, nem, consciente ou inconscientemente, o próprio Thomson. O fato é que ele dá vazão aos anseios de uma termodinâmica como ciência puramente fenomenológica e o sucesso foi tal que, após finalizada a construção do edifício teórico com Clausius e Helmholtz, a Termodinâmica foi elevada a exemplo de teoria física, de uma boa teoria física por ser livre de hipóteses metafísicas.

Foi a teoria de Carnot o meio utilizado por Thomson para construir uma teoria com estas características. Resumidamente, ele define a razão entre o efeito mecânico produzido por uma máquina a ar ou a vapor e a quantidade de calor fornecido pelo corpo quente como μ , um coeficiente que ele chama de coeficiente de Carnot – de fato, este coeficiente está associado à função C de Clapeyron –, o qual, na prática, é uma espécie de equivalente mecânico do calor. Com isso, a pesquisa teórica do poder motivo do calor vem reduzida à determinação de μ . Para os cálculos do artigo, ele se serve dos dados obtidos no laboratório parisiense de Regnault, para o vapor d'água entre vários intervalos de temperatura entre zero e 230° Celsius. Apesar de afirmar que a quantidade de calor fornecida é proporcional à diferença de temperatura entre os corpos quente e frio, ele, ao mesmo tempo, acredita ser o experimento o único modo de proceder para a determinação dos valores de μ : “nenhuma conclusão a respeito dos valores deste coeficiente μ para diferentes temperaturas pode ser extraída a priori, os quais podem ser determinados, ou comparados, somente pela experiência” (*Idem*, pp. 134). Muito perto esteve

Thomson de se antecipar a algumas importantes descobertas feitas por Clausius.

No seguinte grande trabalho de Thomson sobre o calor, *On dynamical theory of heat*, publicado em março de 1851, o acolhimento da hipótese da imaterialidade do calor com a consequente mútua convertibilidade entre calor e efeito mecânico é explícita já desde o subtítulo do artigo: *On dynamical theory of heat, with numerical results derived from Mr Joule's equivalent of a thermal unit, and M Regnault's observations on steam*, a qual é adotada por Thomson como a primeira proposição da completa teoria do poder motivo do calor. O calor passa a ser visto, então, como um estado de movimento ou uma forma dinâmica da qual segue o trabalho mecânico como o efeito segue da causa. No entanto, ele reconhece ser devedor não apenas a Joule. De fato, ao enunciar a segunda proposição, ele o faz atribuindo-a a Carnot e a Clausius. Estas são: “I. Quando quantidades de efeito mecânico são produzidas ou perdidas por algum meio (máquina) a partir de fontes térmicas, quantidades iguais de calor são destruídas ou geradas; II. Se uma máquina é tal que, quando operada ao contrário, os agentes físicos e mecânicos em cada parte do movimento são todos invertidos, ela produz tanto efeito mecânico quanto produziria qualquer outra máquina termodinâmica, com a mesma temperatura da fonte e do refrigerador a partir de uma dada quantidade de calor” (*Idem*, p. 178). A substituição da teoria do calórico pela equivalência não altera em nada a condição, relacionada à proposição II, de funcionamento das máquinas perfeitas, como gosta de denominá-las Thomson. Esta é a mesma de Carnot e de Clapeyron, ou seja, a reversibilidade completa dos processos. Thomson não hesita em reconhecer esta condição como um dos axiomas de sua teoria: “Nenhuma máquina, com fonte e refrigerador à mesma temperatura, pode fornecer mais trabalho de uma dada quantidade de calor que a máquina que satisfaz a condição de reversibilidade” (*Idem*, p. 180).

Após este acerto de contas histórico com os principais protagonistas envolvidos na edificação da nova ciência do calor, a termodinâmica, Thomson reformula as duas proposições ou leis da Termodinâmica de um modo que ele diz ser autêntico e equivalente à de Clausius. A primeira traz a novidade da categorização de trabalho e calor como energia, ecoando, portanto, como uma antecipação do princípio da conservação da energia. “I. O sistema material deve fornecer exatamente a mesma quantidade de energia que recebeu, seja como calor seja como trabalho mecânico”. A segunda, novamente, sublinha a condição da reversibilidade: “II. Se cada parte da ação e todos seus efeitos são perfeitamente reversíveis, e se todas as localidades do sistema pelo qual calor é emitido ou recebido estejam a uma ou à outra das duas temperaturas, a

quantidade de calor agregada emitida ou recebida à temperatura mais alta deve exceder a quantidade emitida ou recebida à temperatura mais baixa, sempre na mesma razão quando as temperaturas são as mesmas, independentemente da substância ou do arranjo do sistema material e independentemente da natureza particular das operações pelas quais este é submetido” (*Idem*, pp. 243-235). Ele, em seguida, traduz as duas proposições em linguagem matemática, via cálculo infinitesimal, com o auxílio de uma função que ele denomina energia intrínseca dos corpos, a qual assume imediatamente um papel primordial. Antes de tudo, a energia intrínseca mostra-se dependente apenas da pressão e do volume, sendo, em um diagrama pressão por volume, uma função ponto dependente e não caminho dependente. Isso permite-lhe definir o calor específico a partir da diferencial da energia intrínseca e determinar a diferença entre os calores específicos a pressão e a volume constantes a partir de alguns coeficientes característicos de cada substância de trabalho (cf. *Idem*, pp. 234-299). Por fim, ele define uma nova escala de temperatura medida a partir de um zero absoluto como sendo proporcional ao inverso da função de Carnot. A constante de proporcionalidade, neste caso, é o equivalente mecânico do calor, J , cujos melhores resultados obtidos por Joule juntamente com os da função de Carnot obtidos com o auxílio dos resultados de Regnault indicam que a temperatura absoluta é aproximadamente 273° centígrados abaixo do ponto de congelamento da água (cf. *Idem*, pp. 393-394; 397).

Alterando a ordem dos passos acima, a função de Carnot pode agora ser definida em termos da escala absoluta de temperatura. Assim, aquela vem determinada em função apenas dos valores da temperatura nesta nova escala. De certo modo, contrariamente ao que havia afirmado em *An account of Carnot's theory of the motive power of heat*, Thomson reconhece que uma vez adotada a escala absoluta, os valores da função de Carnot podem ser determinados diretamente sem a necessidade de outros procedimentos empíricos que não a simples leitura da temperatura. Há uma simplificação extraordinária dos métodos experimentais envolvidos. Se toda a questão se reduzisse à escala absoluta, talvez Thomson já tivesse implementado tal simplificação no trabalho de 1849 visto que o trabalho de 1848 havia sido justamente sobre uma escala absoluta de temperatura inspirada no método de Carnot. Faltava-lhe um argumento, o qual foi proposto por Clausius, e cujas consequências vão muito além do mero interesse pela forma analítica da função de Carnot. Elas dizem respeito às possibilidades de matematização da Termodinâmica.

3.5 Thomson e Clausius: a matematização das leis da termodinâmica

O referido argumento foi apresentado por Clausius no artigo *Über die bewegende kraft der wärme* (versão em inglês *On the moving force of heat and the laws of heat which may be deduced therefrom*⁴⁰), em fevereiro de 1850. Nele, ele diz conhecer os trabalhos de Thomson e Joule, além de outros autores continentais, como Carnot, Clapeyron e Meyer. Apesar de testemunhar a atualidade do debate a respeito da natureza do calor, Clausius assume, desde o início do presente trabalho, que calor é movimento e o faz de um modo a trazer um novo elemento à discussão. Segundo ele, “calor consiste em um movimento das últimas partículas dos corpos. Se é assim, os princípios gerais da mecânica podem ser aplicados ao calor; este movimento pode ser convertido em trabalho; a perda de *vis viva* em cada caso particular deve ser proporcional à quantidade de trabalho produzido” (CLAUSIUS 1868, p. 15). A novidade agregada, portanto, é a tentativa de redução da ciência do calor à Mecânica: a nova ciência não passaria de um novo ramo da Mecânica. Em Clausius, no entanto, tal propósito não passa de um *desideratum*. É certo que para ele o calor é a medida da *vis viva* das partículas constituintes dos corpos, no entanto sua teoria permanece, como as anteriores, eminentemente macroscópica, como se percebe com o recurso à reversibilidade dos processos térmicos: “em todos os casos em que trabalho é produzido por calor, uma quantidade de calor proporcional ao trabalho é despendida; e inversamente, pelo despendimento de uma semelhante quantidade de trabalho, a mesma quantidade de calor pode ser produzida” (*Idem*, p. 18). Esta situação mudará somente com Maxwell e Boltzmann e a incorporação de métodos estatísticos.

Portanto, a tensão reducionista que o princípio de equivalência calor-trabalho exerce na teoria de Clausius permanece inoperante. Ele, de fato, não necessita mergulhar no mundo das partículas microscópicas para proceder à matematização da teoria. Os argumentos continuam semelhantes aos de Carnot, Clapeyron e Thomson, mas incidem agora sobre pontos diferentes. O primeiro deles diz respeito à reversibilidade dos processos térmicos conforme citação do anterior parágrafo. A proporcionalidade entre calor despendido e trabalho produzido, quanto esta se dá, isto é, nos processos reversíveis, impõe um novo modo de se encarar a natureza matemática da quantidade de calor. Em Clapeyron, que matematizou a proposta original de Carnot, esta era uma função dependente apenas dos pontos inicial e final em um diagrama pressão por volume; tratava-se de uma autêntica função de estado. Em contrapartida, admitida

⁴⁰ Este artigo consiste no primeiro memoir, First Memoir, de *The mechanical theory of heat, with its applications to the steam-engine and to the physical properties of bodies*, publicada em Londres em 1868. Citar-lo-emos conforme esta última obra.

a proporcionalidade de Clausius e a dependência do trabalho em relação à pressão ($p\Delta V$), a quantidade de calor despendida passa a depender também do processo que leva do estado inicial ao final. A razão é simples. Como o trabalho produzido por um gás quando expandido de uma temperatura T_0 e volume V_0 para uma temperatura T_1 e volume V_1 depende se o mesmo é expandido a temperatura constante até o volume final e depois aquecido até a temperatura final, ou se é aquecido até a temperatura final a volume constante e depois expandido até o volume final, ou qualquer outra situação intermediária em que o gás é aquecido até uma temperatura intermediária sem mudança de volume, então é expandido até atingir o volume final a esta temperatura e, por fim, é aquecido até a temperatura final, pelo fato da pressão ser diferente em cada caso, segundo as leis de Gay-Lussac e Mariotte, a quantidade de calor despendido também o será (cf. *Idem*, p. 19). Matematicamente, o calor despendido e o trabalho produzido não são funções no sentido usual da palavra.

Seguindo a tradicional distinção de calor em sensível e latente, a diferença na quantidade de calor despendido nos diversos processos é devido à parte latente e não à sensível visto que esta última depende apenas da variação da temperatura. Conclui-se imediatamente que o calor que se transforma em trabalho é o latente. Uma parte desse calor é empregado para superar a mútua atração entre as partículas do gás e levá-las até à distância que ocupam no novo estado de pressão (calor latente interior) e a outra para aumentar o volume do recipiente que contém o gás (calor latente externo). Tanto o calor latente interno quanto o externo realizam trabalho, respectivamente, interno e externo. O primeiro, como depende apenas dos estados inicial e final de pressão do gás, é o mesmo para todos os processos entre dois pontos fixos do diagrama pressão por volume. O segundo, associado à variação do volume externo do gás, é dependente do processo. O argumento de Clausius assenta-se sobre uma característica dos chamados gases permanentes – aqueles cujo comportamento termodinâmico é descrito pelas leis de Gay-Lussac e Mariotte –, e consiste em admitir que as partículas que compõem gases como estes não se atraem mutuamente. Com efeito, o calor latente cedido ao gás é integralmente do tipo externo, produzindo exclusivamente trabalho externo, ou seja, “quando um gás permanente expande a temperatura constante, este absorve somente a quantidade de calor necessário para o trabalho exterior produzido pela expansão” (*Idem* p. 37). Matematicamente, esta proposição traduz-se como:

$$\left(\frac{dQ}{dV}\right) = AR \frac{a+t}{V} \quad (3.5)$$

onde dQ representa a quantidade de calor transferida ao gás durante o aumento de volume dV a temperatura constante; a razão $R(a+t)/V$ é a pressão do gás e A denota uma constante que expressa o equivalente de calor para uma unidade de trabalho, sendo o valor da mesma dependente da unidade em que o trabalho mecânico é medido. É mais fácil ver como a equação (3.5) traduz a proposição de Clausius após introduzir explicitamente a pressão e passar a diferencial do volume para o lado direito; com isso obtém-se $dQ = A p dV$. Por outro lado, procedendo de modo semelhante a como fez Clapeyron a partir da figura (3.1) para determinar a razão entre o trabalho produzido e o calor despendido, a quantidade de efeito mecânico é também $R dt dV/V$ e a expressão para a quantidade de calor é trocada por uma forma mais simples dQ , que é igualmente representada por $(dQ/dV)dV$. Montando a sugerida razão e recordando a linha de raciocínios que levou à equação (3.4), em termos da função de Carnot (cf. *Idem*, p. 47), tem-se:

$$\left(\frac{dQ}{dV}\right) = \frac{RC}{V} \quad (3.6)$$

Ao comparar as equações (3.5) e (3.6) observa-se imediatamente que a função de Carnot, para os gases permanentes, é dada por $C = A(a+t)$, ou simplesmente AT em escala absoluta. O argumento de Clausius, portanto, é de natureza fenomenológica, como retrata a equação (3.5) apresentada bem ao estilo de Clapeyron e William Thomson, mas se fundamenta sobre uma suposição a respeito do comportamento microscópico de certos gases. Nesse sentido, o presente trabalho de Clausius põe-se como um elo de ligação entre uma teoria puramente fenomenológica e a posterior teoria cinética dos gases, de Maxwell, cujos axiomas contemplam a desprezibilidade das forças intermoleculares nos fluídos perfeitos, exceto durante as colisões entre as partículas. Nos anos posteriores (1857-1862), Clausius aprimora o modelo cinético de August Krönig, atribuindo às moléculas, além da translação ao longo de um percurso livre médio, movimentos de rotação e vibração. Após ler estes trabalhos é que Maxwell introduziu a sua distribuição para as velocidades moleculares, dando início à análise estatística dos fenômenos físicos.

Após a publicação de Clausius, Thomson, em *On dynamical theory of heat*, afirma que uma fórmula para a função de Carnot já lhe havia sido sugerido, por Joule, em uma carta de 1848 (cf. THOMSON 1882, pp. 199, 212). Esta coincide com a de Clausius, apesar de ser

apresentada como $\mu = E/(1-Et)$, onde μ é a função de Carnot, E é uma constante igual a 0,00366 e t é a temperatura em Celsius. Naquela ocasião, Thomson a desconsiderou porque os resultados obtidos experimentalmente para a mesma função não coincidiam com aqueles que a função proposta por Joule previa. Ainda em *On dynamical theory of heat*, as eventuais causas da discrepância são analisadas em exaustão sem se alcançar, porém, um veredito final (cf. *Idem*, pp. 210-222). É em um trabalho da segunda metade de 1852, realizado conjuntamente com Joule (*On the thermal effects of fluids in motion*), que Thomson admite que seus calculos se desviavam daqueles de Clausius porque ele havia assumido, baseando-se nos resultados de Regnault, que a densidade do vapor saturado é aproximadamente descrita pela lei dos gases (lei de Boyle), fato aceitável somente quando a temperatura à qual o vapor é submetido está por volta de 30° centígrados (cf. *Idem*, p. 387).

A forma analítica da função de Carnot torna-se imediatamente um elemento de simplificação. Na obra de Thomson, por exemplo, ela é utilizada para dar forma matemática à segunda lei de sua teoria do poder motivo do calor, a qual, recordando, é descrita em termos da máxima eficiência das máquinas térmicas. Vejamos em certo detalhe este passo, mas antes é necessário proceder com a matematização da primeira lei para definir alguns termos e conceitos da teoria de Thomson.

A situação é bem geral. Suponha uma massa fluída de qualquer substância que ocupe um volume V , sob uma pressão p e a uma temperatura t . Esta é então expandida a um volume $V+dV$ enquanto sua temperatura sobe a $t+dt$. A quantidade de calor acrescentada à massa é $MdV+Ndt$, sendo a parte M desta a responsável pelo aumento do volume (calor latente) e a parte N a responsável pela variação da temperatura (calor sensível). O equivalente mecânico do calor cedido é $J(MdV+Ndt)$, onde J é o equivalente mecânico de uma unidade de calor. Com a expansão, há a produção de uma quantidade $p dV$ de trabalho. Desse modo, o efeito total medido em termos mecânicos é $(JM-p)dV+JNdt$. As circunstâncias adotadas são de mudanças infinitesimais. Para uma expansão e variação de temperatura finitas, o efeito total é dado pela integral calculada entre valores iniciais e finais para o volume e a temperatura:

$$\int [(JM - p) dV + JN dt] \quad (3.7)$$

Thomson esclarece que a integral (3.7) “pode ser chamada de energia mecânica da massa fluída, pois expressa o trabalho total que o fluído possui em si para produzir” (*Idem*, p. 186). Sendo assim, caso a massa fluída retorne ao volume e à temperatura iniciais após um ciclo, o

efeito externo será nulo como afirma a primeira das duas proposições da teoria. Com isso, o integrando $(p-JM)dV-JNdt$ deve corresponder à diferencial de uma função de duas variáveis independentes, o que não costuma ocorrer entre variáveis termodinâmicas, ou que os termos do integrando se relacionem do seguinte modo:

$$\frac{d(JM-p)}{dt} = \frac{d(JN)}{dV}$$

Há um sutil e belo enlace entre física e matemática no último passo. O argumento de ordem física, a primeira proposição, que diz que quando quantidades de efeito mecânico são produzidas ou despendidas por algum meio a partir de fontes térmicas, quantidades iguais de calor são destruídas ou geradas, permite igualar a integral (3.7) a zero, da qual, uma vez igualada a zero, é possível fazer a afirmação da relação entre os termos do integrando em base a um teorema do cálculo diferencial. A conclusão é que os termos envolvidos devem satisfazer a equação diferencial:

$$\frac{dp}{dt} = J \left(\frac{dM}{dt} - \frac{dN}{dV} \right) \quad (3.8)$$

A ciência do calor adota, assim, uma roupagem mais sofisticada: aquela do cálculo diferencial. A passagem irrenunciável dessa mudança é a assimilação de trabalho e calor. Esta é a forma de reduzir a zero o somatório das causas e efeitos da troca de calor e da produção de trabalho e com este também a integral (3.7). A conservação do calórico, pelo contrário, levava a considerar os efeitos mecânicos externos como positivos ou negativos, nunca como nulos, a menos que a fonte e o refrigerador fossem postos diretamente em contato, mas esta situação não é de interesse para a ciência do poder motor do calor.

A função energia mecânica introduzida por Thomson possui características novas, do ponto de vista matemático, comparativamente ao calor e ao efeito mecânico (trabalho). Estes últimos, como ilustrou Clausius, são funções cuja diferença entre dois pontos do espaço de configuração pressão por volume é dependente do caminho que os conecta. Mesmo que os pontos inicial e final coincidam, isto é, a sequência de processos forme um ciclo, a referida diferença em geral será não nula. A energia mecânica comporta-se diferentemente. Seguindo a sugestão de Thomson, conforme a equação (3.7), a diferencial desta pode ser definida como (cf. *Idem*, p. 224):

$$de = J(MdV + Ndt) - pdV \quad (3.9)$$

É irrelevante se de é definida como a diferença entre o calor despendido e o trabalho produzido, ou o contrário. Para efeitos práticos, o que interessa é o módulo. A variação, a temperatura constante, da energia mecânica em relação ao volume e a variação a volume constante da energia mecânica em relação à temperatura são respectivamente:

$$\begin{aligned} \frac{de}{dV} &= JM - p \\ \frac{de}{dt} &= JN \end{aligned} \quad (3.10)$$

As equações (3.10) não são obtidas diretamente de (3.9), mas extraídas por meio da comparação de (3.9) com a expressão da diferencial total da energia mecânica, que é: $de = (de/dt)dt + (de/dV)dV$. Como uma equação diferencial, de representa, no espaço de configuração, características locais do sistema. Caso, no entanto, as componentes (de/dt) e (de/dV) se relacionem segundo $(d^2e/dVdt) = (d^2e/dtdV)$, então a integral de de é $e = e(t, V)$, uma função de estado que representa no espaço de configuração características globais do sistema. Já foi dito que a quantidade de calor e de trabalho não representam propriedades dos estados, mas dos processos. As componentes da diferencial total destas, portanto, se relacionam de outra forma, diferentemente de $(d^2e/dVdt) = (d^2e/dtdV)$, o que faz com que estas não representem propriedades globais do sistema. De volta a (3.10), subtraindo uma da outra após derivar a primeira em relação à temperatura e a segunda em relação do volume, obtém-se:

$$\frac{d^2e}{dtdV} - \frac{d^2e}{dVdt} = J \left(\frac{dM}{dt} - \frac{dN}{dV} \right) - \frac{dp}{dt} \quad (3.11)$$

De acordo com a equação (3.8), o lado direito de (3.11) é zero. Em contrapartida, dizer que o lado esquerdo de (3.11) é nulo equivale a dizer que a diferencial da energia mecânica é uma diferencial exata, ou seja, a integral desta é a diferença da energia mecânica entre os extremos de integração. Portanto, se a integral é fechada, o ponto inicial coincide com o final, o resultado é forçosamente nulo. Neste caso, a energia mecânica constitui uma propriedade termodinâmica de estado ou, em outras palavras, é um exemplo de uma função de pontos e não de processos. Estas últimas são funções de linhas ou processos como a quantidade de calor e a de trabalho. A integral de porções ou acréscimos ínfimos destes não constitui uma quantidade dependente apenas dos extremos de integração. Como uma propriedade das transformações, a integral destas quantidades depende do processo pelo qual a massa fluída é submetida e, portanto, da

concreta relação entre temperatura e volume segundo a qual o processo se realiza. Muitas vezes, na literatura, os acréscimos ínfimos de calor e trabalho são apresentados como diferenciais dQ e dW , mas, falando rigorosamente, não o são. Para tais casos tornou-se clássico o termo diferencial inexata, frequentemente representado pelo símbolo $\bar{d}$. A análise sobre o carácter exato e inexato das diferenciais de algumas grandezas termodinâmicas é apenas implícito em *On dynamical theory of heat*⁴¹. Nesse sentido, Clausius, além de antecipar-se a Thomson, assentou sobre bases mais rígidas (rigorosas), do ponto de vista matemático, a nova ciência.

A matematização da segunda proposição segue diretamente da análise, segundo a terminologia empregada para a primeira lei, do ciclo de Carnot. A condição para a maior produção de trabalho mecânico é a da reversibilidade dos processos, a qual implica que o calor empregado redunde somente na expansão do volume sem aumento da temperatura da massa fluída. Em tais circunstâncias, o calor que acarreta a expansão de V para $V+dV$ é somente latente, ou seja, MdV , enquanto a temperatura mantém-se t . A massa fluída continua, então, a se expandir, mas sem trocas de calor até sua temperatura baixar a $t-dt$. Esta é agora comprimida, transformando trabalho em calor à temperatura $t-dt$. Por fim, o volume continua a ser comprimido por uma espécie de inércia sem trocas de calor até o volume e a temperatura voltarem a ser os iniciais. Thomson observa que a eficiência da máquina de Carnot, dada pela razão entre o trabalho total realizado em um ciclo completo pelo calor cedido na primeira operação, não é outra coisa que a própria função de Carnot μ . Tomando o trabalho total como a diferença entre os trabalhos realizados na expansão e na compressão, que pode também ser exprimido pela pressão média em relação à temperatura, a indicada razão torna-se (cf. *Idem*, p. 188):

$$\frac{\frac{dp}{dt} dV}{MdV} = \mu \rightarrow \frac{dp}{dt} = \mu M \quad (3.12)$$

A segunda equação de (3.12) é a expressão da segunda lei para Thomson, que é idêntica, conceitualmente, à proposta por Carnot. Este resultado é tanto independente da teoria dinâmica a respeito da natureza do calor quanto da substância de trabalho em uso, visto que sob condição de reversibilidade a razão entre trabalho total produzido e calor despendido é sempre a mesma. Observe que a razão entre trabalho produzido e calor despendido, conforme a que deu origem à equação (3.12), é semelhante à razão que fornece o equivalente mecânico do calor. Esta última,

41 O termo energia mecânica dá lugar ao termo energia intrínseca nos posteriores trabalhos de Thomson.

chamando o trabalho produzido de W , o calor cedido pela fonte de Q_A e o calor cedido para o refrigerador de Q_B , tem-se $J=W/(Q_A-Q_B)$. Assim, J , uma constante, expressa justamente quanto de trabalho é produzido pelo calor convertido em efeito mecânico, dado pela subtração Q_A-Q_B . A função de Carnot, no entanto, como expressão do rendimento, é $\mu=W/Q_A$. Ao mesmo tempo, estas duas razões estão intimamente relacionadas. Vejamos com certo vagar este tópico.

A equação (3.12) permite a Thomson extrair algumas características a mais de sistemas reversíveis. MdV indica uma quantidade de calor muito pequena transferida para a massa fluída a temperatura constante e que faz com que o volume aumente de dV . Para variações finitas, a quantidade de calor Q_A é dada pela integral de MdV entre o volume inicial e final do fluído. Exprimindo M em função de dp/dt e μ , conforme (3.12), e lembrando que o trabalho W é a integral de $p dV$, seguem os passos:

$$Q_A = \int_{V_i}^{V_f} M dV = \int_{V_i}^{V_f} \frac{1}{\mu} \frac{dp}{dt} dV = \frac{1}{\mu} \frac{d}{dt} \int_{V_i}^{V_f} p dV = \frac{1}{\mu} \frac{dW}{dt} \quad (3.13)$$

Como a integral é em relação ao volume, μ , por ser função apenas da temperatura, pode ser retirada do integrando. Igualmente, o operador d/dt pode ser comutado com a integral (cf. *Idem*, p. 211). A derivada dW/dt desaparece de (3.13) se se impõe que a massa fluída obedeça à lei geral dos gases, cuja forma, segundo Thomson, é $pV=p_0V_0(1+Et)$. Com isso, o trabalho $W=\int p dV$ produzido na expansão entre o volume inicial V_i e o final V_f é $W=p_0V_0(1+Et)\log(V_f/V_i)$. Derivando esta última expressão em relação à temperatura, encontra-se: $dW/dt=p_0V_0E\log(V_f/V_i)$. A derivada do trabalho em relação à temperatura relaciona-se com o próprio trabalho por meio de: $dW/dt=EW/(1+Et)$. A equação (3.13) dá lugar então a:

$$Q_A = \frac{E}{\mu(1+Et)} W \quad (3.14)$$

a qual deve ser interpretada como expressão da equivalência entre calor e trabalho, visto que a identidade representada pela primeira igualdade de (3.13) expressa a quantidade de calor despendida Q_A que, pela segunda lei e pela definição de trabalho mecânico, redonda na equivalente quantidade de trabalho W . Portanto, a fração que multiplica W deve ser uma constante e não qualquer, mas justamente o equivalente mecânico do calor J . Para tanto, a função de Carnot deve ser expressa por: $\mu=JE/(1+Et)$. Com isso, uma certa quantidade de calor é sempre convertida em outra certa quantidade de trabalho, independentemente da temperatura, o que não ocorreria caso a função de Carnot fosse dada por outra função da temperatura. Fica

estabelecido assim que a função de Carnot não marca a equivalência entre calor e trabalho, mas, como discutido anteriormente, o rendimento. De fato, a partir da mesma definição $\mu = W/Q_A$, é possível dar outra forma matemática à segunda lei diferente de (3.12).

Em primeiro lugar, o trabalho produzido em um ciclo de Carnot vai determinado pela diferença entre as quantidades de calor transferidas na caldeira e no refrigerador: $W = Q_A - Q_B$. Substituindo este resultado em W/Q_A , encontra-se $\mu = 1 - Q_B/Q_A$. O rendimento da máquina de Carnot, por ser uma máquina reversível, representa também o rendimento de qualquer máquina reversível segundo a formulação da segunda lei que diz que todas as máquinas reversíveis operando entre os mesmos reservatórios de calor são igualmente eficientes. Com isso, o resultado do quociente Q_B/Q_A não pode depender da substância, ou sequência de processos, ou dimensão dos recipientes ou pressão a qual a substância está submetida. A única possibilidade é que o referido quociente seja função apenas das temperaturas dos reservatórios, como $Q_B/Q_A = f(t_A, t_B)$, onde Q_A representa a quantidade de calor agregada à massa fluída no contato com a caldeira, Q_B a quantidade rejeitada no contato com o refrigerador, t_A a temperatura termométrica da caldeira, t_B a temperatura termométrica do refrigerador e $f(t_A, t_B)$ uma função qualquer das temperaturas.

Este argumento não é nenhuma novidade. Clapeyron já o havia empregado para desenvolver a sua versão da função de Carnot. Thomson, no entanto, utiliza-o para concluir sobre a proporção entre as quantidades de calor trocadas e as temperaturas dos reservatórios em um ciclo reversível: “As temperaturas de dois corpos são proporcionais à quantidade de calor respectivamente absorvida e rejeitada nos locais a uma e a outra temperatura, respectivamente, por um sistema material sujeito a um ciclo completo de operações termodinâmicas perfeitamente reversíveis e que não troque calor de nenhuma forma a outra temperatura. Ou, os valores absolutos de duas temperaturas estão uma em relação à outra na mesma proporção das quantidades de calor absorvida e rejeitada em uma máquina termodinâmica perfeita funcionando entre uma fonte e refrigerador a temperaturas mais alta e mais baixa respectivamente” (*Idem*, p. 235). Em *On dynamical theory of heat*, Thomson apenas enuncia esta formulação alternativa da segunda lei sem se preocupar em demonstrá-la a partir da condição de reversibilidade⁴². As consequências, no entanto, não são transcuradas. A

42 Apesar de ser incluída como a *Part VI (Fundamental principles of general thermodynamics recapitulated)* em *On dynamical theory of heat*, na obra *Mathematical and physical papers by sir William Thomson*, a alternativa formulação da segunda lei é apenas de maio de 1854, ou seja, três anos tardia em relação à publicação da primeira parte de *On dynamical theory of heat* (cf. THOMSON 1882, p. 232).

proporcionalidade descrita por Thomson é matematicamente representada como:

$$\frac{Q_A}{Q_B} = \frac{T_A}{T_B} \quad (3.15)$$

a qual é equivalente a $Q_A/T_A - Q_B/T_B = 0$, onde T indica a escala absoluta de temperatura. Este resultado é facilmente generalizado a ciclos reversíveis compostos por várias fontes e vários refrigeradores. Em cada um deles o quociente Q/T_i possui sempre o mesmo valor de tal forma que a soma algébrica desses quocientes ao longo do ciclo resulta ser identicamente nula:

$$\frac{Q_A}{T_A} + \frac{Q_B}{T_B} + \frac{Q_C}{T_C} + \dots = 0 \quad (3.16)$$

Esta é a expressão matemática da segunda lei na sua fórmula alternativa. Obviamente, ambas são totalmente equivalentes, podendo-se de (3.12) derivar (3.16) e viceversa, graças à condição de reversibilidade. A representação matemática da segunda lei que acabou por prevalecer com o tempo foi a de (3.16) pela maior simplicidade (ausência de derivada) e por conter somente termos com conteúdo empírico explícito. A derivada (dp/dt) e μ conferem desvantagens à forma (3.12). O argumento, ausente em *On dynamical theory of heat*, que conduz a (3.15) requer a associação de duas máquinas de Carnot, de modo que a quantidade de calor que a primeira rejeita para o refrigerador é absorvida pela segunda como se fosse da fonte quente. O esquema abaixo ilustra esta associação. O quociente entre as quantidades de calor dos reservatórios a t_A e t_B é $Q_B/Q_A = f(t_A, t_B)$. Igualmente, para os reservatórios a t_B e t_C , vale $Q_C/Q_B = f(t_B, t_C)$. Contudo, a associação das duas máquinas C_1 e C_2 equivale, em termos de rendimento, a uma única máquina de Carnot funcionando entre os reservatórios a t_A e t_C , ou seja, $Q_C/Q_A = f(t_A, t_C)$. O mesmo quociente Q_C/Q_A também emana da divisão entre $Q_C/Q_B = f(t_B, t_C)$ e $Q_B/Q_A = f(t_A, t_B)$, de onde Q_B desaparece restando apenas $Q_C/Q_A = f(t_B, t_C)/f(t_A, t_B)$. A comparação leva à identidade entre as funções f :

$$f(t_A, t_C) = \frac{f(t_B, t_C)}{f(t_A, t_B)}$$

Para que a identidade acima seja satisfeita não basta que a função fatore como $f(t_A, t_C) = g(t_A)g(t_C)$. É preciso que ela fatore

Figura 3.2

na forma de uma fração $f(t_A, t_C) = T(t_C)/T(t_A)$, onde $T(t_C)$ indica uma função apenas da temperatura do refrigerador e $T(t_A)$ uma função apenas da temperatura da fonte. A função $T(t)$ possui todas as propriedades de uma escala termométrica como ser crescente e uniformemente graduada em relação ao parâmetro t . Por isso ela mesma pode ser adotada como uma escala, mas não mais termométrica e sim termodinâmica devido à relação com a função de Carnot. Thomson a chama escala absoluta e, como Clausius, afirma que $T(t) = t + 273$, onde t é a medida da temperatura segundo a escala Celsius. Portanto, montando o quociente entre as quantidades de calor rejeitada e absorvida, nesta ordem, este é igual ao quociente entre as temperaturas absolutas do refrigerador e da fonte, que equivale perfeitamente à equação (3.15), a qual vem assim demonstrada (cf. ADKINS 1983, pp. 58-60).

Tanto (3.12) quanto (3.16) são derivadas sob a condição de reversibilidade, a qual exige que a comunicação de calor redunde apenas em variação do volume da massa fluída e não em alteração da temperatura. Thomson sabe, no entanto, que tal condição é verificada somente idealmente nas máquinas perfeitas. A maioria dos processos naturais são, pelo contrário, irreversíveis, como a fricção, a condução direta ou radiação de calor. Todos estes processos acarretam uma dissipação de energia mecânica. A conclusão que Thomson extrai dessa análise, exposta no seu breve artigo *On a universal tendency in nature to the dissipation of mechanical energy*, de 1852, e que comparece em *Mathematical and physical papers by sir William Thomson*, é apocalíptica: dado que há uma tendência no mundo material à dissipação da energia mecânica, “dentro de um período finito de tempo passado, a Terra deve ter sido, e dentro de um período finito de tempo futuro, a Terra se tornará novamente imprópria para a habitação do homem, como constituída no presente, a menos que operações tenham sido ou venham a ser realizadas, as quais são impossíveis sob as leis que regulam o mundo material onde estas mesmas operações ocorrem no presente” (THOMSON 1882, p. 514). O apocalíptico não se refere apenas ao anúncio do fim do presente mundo, mas à necessidade intrínseca ao presente mundo, para ser o que é e continuar a ser como é, da intervenção de um agente alheio, não sujeito às próprias leis físicas do universo como o conhecemos. Seria o reconhecimento científico da contingência do mundo e da necessidade deste em relação a algo incontigente e autosuficiente. Para muitos, a termodinâmica era e é um caldo fértil para especulações teológicas. Um livro que recupera o acalorado debate sobre as ideias de criação e morte térmica do universo, nascidas em torno do conceito de entropia é *Entropic creation*, de Helge S. Kragh (KRAGH 2008). No entanto, além de uma teologia natural, a irreversibilidade dos processos

naturais deve igualmente ser incorporada à teoria e matematizada.

A ferramenta que advém da matematização das duas leis da ciência do poder motivo do calor de Thomson é absolutamente geral, aplicável a quaisquer substâncias e não apenas a gases perfeitos. Em particular, a forma analítica da função de Carnot foi derivada a partir de suposições sobre a natureza da substância, como fez Clausius com os gases permanentes, ou ajustada conforme os dados empíricos, como fez Joule e Thomson para o ar e o vapor d'água. No entanto, como o rendimento das máquinas térmicas, segundo o modelo de Carnot, é independente da substância de trabalho na condição de reversibilidade, a função de Carnot para os gases permanentes, mantida esta condição, passa a ajustar universalmente todas as substâncias. Obtida a forma analítica de uma, obtida a de todas!

A explicitação da forma geral da função de Carnot é absolutamente fundamental para a matematização da Termodinâmica. Este passo permite não só a simplificação da expressão do rendimento das máquinas térmicas reversíveis em termos das temperaturas dos reservatórios de calor, mas sobretudo abre caminho para a elaboração da segunda lei como indicado em (3.16). Conforme foi apontado, Clausius forneceu o argumento para a determinação da fórmula analítica da função de Carnot. Thomson, porém, foi quem primeiro redigiu a segunda lei na forma de uma soma identicamente nula das parcelas Q/T de um ciclo reversível. Estas conquistas não se deram de modo isolado. A interação entre os dois nesse período foi intensa e fecunda a tal ponto que o processo de criação da segunda lei, ou revisão do princípio de Carnot à luz da conversibilidade entre calor e trabalho, com a criação do conceito de entropia, pode também ser denominado de um processo de co-criação. Esta é a opinião de alguns historiadores da ciência, como Crosbie Smith e Norton Wise. A maioria atribui principalmente a Clausius o mérito do desenvolvimento e expressão da segunda lei em termos do conceito de entropia. A análise dos trabalhos publicados por Thomson e Clausius, na época, excluindo então cartas e manuscritos, aponta para um fecundo intercâmbio de ideias entre os dois, o que autoriza melhormente a compreensão do aludido processo como sendo realmente o caso de uma co-criação.

Não é difícil, porém, compreender e justificar o posicionamento da maioria nessa questão. A leitura dos trabalhos de Thomson é inquestionavelmente mais árdua que a dos trabalhos de Clausius. Aquele está constantemente preocupado com fundamentar ou exemplificar seus resultados com dados empíricos. De fato, tabelas de dados e cálculos são

frequentes nestes, revelando o quanto apreciava e valorizava a adequação empírica das teorias. Porém, esta valorização como que limitou, talvez até por escassez de tempo, a possibilidade de organizar melhor os conceitos envolvidos e apresentá-los segundo uma lógica matemática mais rigorosa. Um exemplo! Em *On a universal tendency in nature to the dissipation of mechanical energy*, de 1852, é fácil ver em germe o conteúdo da frase com que Clausius conclui seu *Nono Memoir*, de 1865, “a entropia do universo tende a um máximo” (CLAUSIUS 1868, p. 365), sobretudo porque o próprio Clausius afirma que a aplicação dos princípios da termodinâmica ao universo conduz a conclusões que Thomson já havia assinalado em 1852 (cf. *Idem*, p. 364). Por outro lado, Clausius não apenas antecipa-se a alguns resultados, como é o caso da forma analítica da função de Carnot, mas seus trabalhos são de forma geral mais didáticos, em parte pelos aprimoramentos conceituais que ele introduz, como o de valor de transformação e entropia, e também mais rigorosos do ponto de vista matemático. De certo modo, estas vantagens podem ser vistas como decorrentes da lógica de investigação utilizada. Ele, a partir do trabalho de 1854, *On a modified form of the second fundamental theorem in the mechanical theory of heat*, tem claro como objetivo erigir uma teoria mecânica do calor sobre os dois teoremas ou axiomas: “meu objetivo principal é, através da aplicação dos dois teoremas a casos especiais, obter conclusões que, segundo envolvam propriedades conhecidas ou desconhecidas dos corpos, possam servir adequadamente como provas da verdade dos teoremas ou como exemplos da fecundidade deles” (*Idem*, p. 111). É natural, nesse contexto, que ele elabore e reelabore os conceitos, ideias e argumentos pertencentes à teoria de modo a dar aos teoremas a forma mais simples, o que se faz acompanhar por uma aplicabilidade universal ou mais universal possível dos mesmos.

Esta dinâmica de simplificação e universalização é visível, por exemplo, na elaboração dos próprios teoremas da teoria. No primeiro trabalho, de 1850, Clausius reformula a teoria de Carnot de acordo com a máxima da conversibilidade entre calor e trabalho: “Em todos os casos onde trabalho é produzido por calor, uma quantidade de calor proporcional ao trabalho feito é consumida; e inversamente, pelo despendimento de uma semalhante quantidade de trabalho, a mesma quantidade de calor pode ser produzida” (*Idem*, p. 18). A esta primeira máxima seria acrescentada uma segunda, equivalente a do rendimento da máquina de Carnot, com a alteração de que a quantidade de calor total não é mais constante, mas uma parte vem consumida ao ser convertida em trabalho. Neste trabalho, a preocupação de Clausius não é construir uma teoria axiomatizada do poder motivo do calor. Ele, de fato, não chega a enunciar a segunda máxima,

apresentando uma sua versão do princípio de Carnot. No entanto, ao conciliar a máxima da conversibilidade com a teoria de Carnot, evitando conscientemente que esta última seja descartada, ele, implicitamente, funde dois campos do conhecimento e erige uma teoria cujos princípios são os mesmos das partes fundidas. O grau de complexidade desses princípios é grande, pois o número de conceitos envolvidos (calor, energia, máquinas térmicas, processos termodinâmicos, etc) é razoável, fazem referência a situações particulares e não universais (máquinas térmicas que produzem trabalho) sob condições de funcionamento específicas (processos reversíveis).

O trabalho de dezembro 1854 já corresponde a uma tentativa de axiomatização da teoria mecânica do calor. Os dois axiomas são assumidos como leis e postos explicitamente. O primeiro é: “trabalho mecânico pode ser transformado em calor, e, viceversa, calor em trabalho, sendo a magnitude de um sempre proporcional a do outro” (*Idem*, p. 112). O segundo vem inicialmente apresentado em uma forma mais extensa: “em todos os casos onde uma quantidade de calor é convertida em trabalho, e onde o corpo que efetuou essa transformação retorna por fim a sua condição original, outra quantidade de calor deve necessariamente ser transferida de um corpo quente para um frio; e a magnitude da última quantidade de calor, em relação à primeira, depende somente das temperaturas dos corpos entre os quais passa calor, e não depende da natureza dos corpos que efetuam a transformação” (*Idem*, p. 116). Em seguida, ele o reelabora em uma forma breve: “Calor nunca pode passar de um corpo frio para um quente sem que outra mudança, conectada àquela, ocorra ao mesmo tempo” (*Idem*, p. 117). A primeira forma do segundo axioma não é mais que a explicitação do teorema de Carnot reformulado à luz da conversibilidade entre calor e trabalho, implícita no trabalho de 1850. A segunda forma do segundo axioma representa a primeira contribuição de Clausius à elucidação da segunda lei da Termodinâmica. A brevidade, nesse caso, é fruto da simplificação operada pela assimilação de trabalho a calor e da universalização decorrente da abstração em relação a mecanismos e processos. A simplificação operada baseia-se em compreender o calor como a medida da *vis viva* das partículas constituintes dos corpos, estratégia que lhe permite interpretar tanto o trabalho externo como o interno como formas de calor. Desse modo, o segundo axioma não precisa se referir mais que a calor. A universalização, por sua vez, consiste somente em adaptar o contexto da segunda lei à redução operada na primeira lei, isto é, basta se referir a um fato da fenomenologia do calor.

Nos trabalhos de janeiro de 1862 e agosto 1863, Clausius mantém praticamente

inalterada a forma dos dois axiomas, mas a partir deles desenvolve o chamado teorema da equivalência das transformações. Este último lhe permite analisar os fenômenos térmicos em termos da ideia de degradação que lhe serve, no trabalho de abril de 1865, para introduzir o conceito de entropia após postular a equivalência de trabalho e calor como formas de energia. Ele começa este último artigo dizendo que “toda a teoria mecânica do calor repousa sobre dois teoremas fundamentais, – o da equivalência de calor e trabalho, e o da equivalência das transformações” (CLAUSIUS 1868, p. 327). A equivalência das transformações corresponde à formulação alternativa de Thomson da segunda lei da Termodinâmica. A versão clausiana desse teorema será esboçada mais adiante. Seja como for, a primeira equivalência é visualizável e compreensível, pois pertence ou pode vir a pertencer facilmente ao universo experimental, entendido em sentido amplo. O mesmo não ocorre com a segunda equivalência. Esta resta obscura e sua ilustração requer a descrição pormenorizada de processos termodinâmicos exemplares. Parece que aqui Clausius andou na contramão da simplificação, mas se o fez, foi apenas por uma breve distância e com o objetivo de percorrer o terreno perdido com vantagem. Nas últimas linhas do trabalho de 1865, ele aplica os dois teoremas ao universo, extraindo daí duas leis que são absolutamente equivalentes aos dois teoremas da teoria mecânica do calor: “1. A energia do universo é constante; 2. A entropia do universo tende a um máximo” (*Idem*, p. 365). Pode-se objetar que o conceito de entropia é tão obscuro quanto o teorema da equivalência das transformações. No entanto, compreendê-lo no contexto da ideia de degradação, como fez Clausius, ajuda a dissipar parte dessas trevas. Assim, vem restabelecida a simplicidade e universalidade dos princípios com a vantagem de que assim são mais facilmente interpretados como condições que vinculam todos os fenômenos físicos do universo. Não será por acaso que Josiah Williard Gibbs iniciará seu famoso trabalho *On the equilibrium of heterogeneous substances*, de 1878, com esta mesma citação do trabalho de 1865 de Clausius.

Se, em Clausius, há uma evolução na forma e nos termos empregados nos axiomas da Termodinâmica – mecanismos dão lugar a processos universais e calor e trabalho convergem para a energia –, esta não se faz sentir nas formas em que a teoria mecânica do calor vem matematizada, a qual permanece semelhante à do trabalho de 1850. Por esta razão, a matematização dos axiomas da teoria de Clausius e suas consequências serão apresentadas de modo a dar uma ideia da natureza e poder da mesma como teoria monolítica, sem dar muita atenção aos aspectos acréscidos, em relação ao trabalho de 1850, ao longo dos posteriores 15

anos, até 1865. Em Clausius, como também em Thomson e Rankine, a ambição de compreensão dos fenômenos térmicos vai muito além da mera solução de problemas gerais como o da máxima eficiência das máquinas térmicas. A solução do problema de Carnot, ainda que inspirador, reduz-se a apenas uma das consequências derivadas dos axiomas da teoria mecânica (Clausius) ou do poder motivo (Thomson) do calor. O método científico de S. Carnot, que, segundo Drago, espelha aquele de Leibniz e de Lazare Carnot, caracteriza-se pela opção por uma matemática não infinitesimal ou apenas infinito em potência, que renuncia ao uso de equações diferenciais em prol de outros recursos mais adequados a cada problema, como as simetrias no problema das órbitas de Kepler e como a caracterização do calórico por uma função de estado no problema da máquina térmica perfeita de S. Carnot.

Problema e organização se reclamam reciprocamente: identificado o problema, o recurso matemático a ser escolhido depende de como o próprio problema vem organizado, e viceversa, ou seja, o problema vem organizado de modo a que o recurso matemático a ser empregado seja simples e até intuitivo, diferentemente das equações diferenciais. Nessa linha, comparativamente a S. Carnot, as opções metodológicas de Thomson e Clausius vão em sentido oposto. A organização problemática dá lugar à organização axiomático-dedutiva e a matematização é, sobretudo em Clausius, via equações diferenciais. Drago provavelmente discordaria da última afirmação referente à matematização da Termodinâmica em Thomson e Clausius e (na minha opinião) é possível lhe dar certa razão no caso dos trabalhos de Thomson, onde as equações diferenciais comparecem muitas vezes de modo acessório, mas nem sempre, como mostram as equações (3.7) a (3.10) (DRAGO 2004, p. 209). No de Clausius, não! O cálculo diferencial constitui parte essencial da teoria mecânica do calor.

Não se trata de uma mera questão representativa. A primeira lei, envolvendo quantidades finitas de calor (Q), trabalho interno (U) e externo (W), $Q=U+AW$, onde A , uma constante, é o calor equivalente de uma unidade de trabalho, pode ser expressa também para quantidades muito pequenas, infinitesimais, representadas por dQ , dU e dW : $dQ=dU+AdW$. Atribuir à primeira lei uma forma finita ou infinitesimal é questão secundária, pois em ambas formulações o conteúdo é idêntico: o calor se divide em três partes, do qual a primeira é empregada para incrementar o calor atualmente existente no corpo (Q ou dQ), a segunda corresponde à produção de trabalho interno (U ou dU) e a terceira redundando na produção de trabalho externo (W ou dW). O trabalho interno, como já havia esclarecido Clausius em 1850, é independente do processo entre os estado inicial e final. No caso de um percurso cíclico, $U=0$ ou $dU=0$, a

primeira lei se reduz a $Q=AW$ ou $dQ=AdW$. Semelhantemente, a segunda lei também pode ser apresentada em ambas as formas. Vejamos como esta última é matematicamente estabelecida por Clausius.

A enunciação clássica da segunda lei segundo Clausius é: “calor não pode por si mesmo passar de um corpo frio para outro quente”. A naturalidade da passagem de calor nesse sentido e

a artificialidade da passagem em sentido contrário, sugere caracterizar como positivas as passagens de calor que se dão em sentido natural e como negativas as que se dão em sentido inverso ao natural. É arbitrária esta atribuição de sinais, mas, uma vez adotada, deve ser mantida coerentemente. Por outro lado, as conversões de trabalho em calor e viceversa também devem ser

Figura 3.3

especificadas como positivas ou negativas. A escolha é condizente com a anterior. Em um máquina térmica, a passagem de calor se dá da fornalha para o refrigerador, sentido natural, enquanto calor é convertido em trabalho. Se aquela é positiva, esta é negativa. Portanto, a conversão de trabalho em calor é que é considerada uma transformação positiva. Esta convenção de sinais serve para caracterizar processos envolvendo trocas de calor, conversões e valores equivalentes de transformações. Este último conceito é introduzido por Clausius como meio para reformular e matematizar a segunda lei. A ideia é expressar as quantidades de calor trocadas nas várias transformações pelas quais o fluído de trabalho pode passar em termos do valor equivalente de trabalho. Por isso, este é geralmente determinado pelo produto entre a quantidade de calor despendido e uma função – a mesma para quaisquer substâncias e processos termodinâmicos – a ser especificada. Como se trata de expressar a segunda lei através dos valores equivalentes das transformações, o melhor é transportar a discussão para o contexto das máquinas térmicas, sendo a mais simples delas, a de Carnot, a ideal para a presente análise. Na verdade, a máquina proposta por Clausius é uma máquina de Carnot cujo mecanismo, no entanto, é ligeiramente alterado em relação àquela. O objetivo, com a alteração, é poder comparar mais facilmente o calor fornecido pela fonte com o calor transferido para o

reservatório. Para tanto, uma segunda fonte é acrescentada. A descrição dos processos é a seguinte: um fluido de trabalho contido em um recipiente a uma temperatura inicial t e volume V , dado pela abscissa oh , expande sem trocas de calor até o volume alcançar o valor dado pela abscissa oi e a pressão diminuir de ah para bi quando a temperatura se reduz a t_1 . Este processo é representado pela curva ab da figura (3.3).

O recipiente com o fluido é então posto em contato com uma fonte de calor a temperatura t_1 , expandindo de oi para ok sempre à mesma temperatura, enquanto recebe uma quantidade Q_1 de calor. Após, o recipiente é afastado da fonte, dilatando ulteriormente de ok para oj com diminuição da pressão e da temperatura que varia de t_1 para t_2 . A esta última temperatura, o recipiente é posto em contato com o reservatório a temperatura t_2 , contraindo devido à perda de calor. Em vez de impor como marco o volume, como faz Carnot, Clausius impõe como limite da contração a transferência de calor, a qual deve ser igual à cedida pela fonte, isto é, Q_1 . Desse modo, o calor recebido da fonte no processo representado pelo trecho de hipérbole bc é integralmente transferido para o reservatório, representado pelo trecho de hipérbole de . O recipiente é então separado do reservatório, costraindo até o volume on e pressão fn , onde a temperatura é t , idêntica à inicial. As coordenadas do ponto f não são idênticas a do ponto inicial a . Como, no entanto, as temperaturas, sim, são idênticas, é possível levar o fluido de trabalho de f a a pondo o recipiente que o contém em contato com uma segunda fonte a temperatura t . O calor Q transferido nesse processo faz com que o volume se dilate para oh e a pressão diminua para ah .

As semelhanças e diferenças em relação à máquina de Carnot são visíveis. As primeiras consistem na efetuação da expansão e da contração por meio de processos isotérmicos e adiabáticos; as segundas, por sua vez, consistem na incorporação de uma segunda fonte de calor, a qual permite assim comparar diretamente o valor equivalente do calor transferido pela fonte ao reservatório através do fluido de trabalho e o valor equivalente do calor convertido em trabalho no ciclo. Do calor total transferido pelas fontes ao fluido, $Q+Q_1$, uma parte é convertida em trabalho e outra é transferida para o reservatório. Como Q_1 corresponde ao calor despendido, o calor convertido em trabalho é simplesmente Q . Este é o objetivo da alteração proposta por Clausius.

O valor equivalente de uma transformação pode ser entendido como expressão da primeira lei, que afirma, mais que a simples possibilidade de conversão entre calor e trabalho,

que a magnitude de um deve ser sempre proporcional a do outro – “trabalho mecânico pode ser transformado em calor, e inversamente, calor em trabalho, sendo que a magnitude de um é sempre proporcional a do outro” (CLAUSIUS 1868, p. 112). A proporção, no entanto, é dependente da temperatura, de tal modo que o valor equivalente da transformação é representado de modo geral por $Q \cdot f(t)$, onde $f(t)$ é uma função da temperatura, que é a mesma para todos os casos, e Q é a quantidade de calor despendida. No caso de uma máquina térmica, da quantidade de calor fornecida pelas fontes, uma parte é convertida em trabalho enquanto a outra é despendida para o reservatório. O valor equivalente da parte convertida em trabalho é dada pela expressão acima. Para a parte despendida, o valor equivalente também é o produto do calor transferido com uma função da temperatura. Acontece, porém, que a transferência de calor nessas circunstâncias se dá conformemente à diferença de temperaturas entre a fonte e o reservatório. A função que comparece no valor equivalente deve manifestar a natureza do fenômeno de transferência de calor entre duas temperaturas. Por isso, o valor equivalente é proposto como $Q_1 \cdot F(t_1, t_2)$, sendo que a função deve mudar de sinal quando as duas temperaturas são trocadas: $F(t_2, t_1) = -F(t_1, t_2)$. A ideia de Clausius é pôr as duas funções introduzidas em relação. Para tanto, ele impõe a condição que “em todos processos cíclicos reversíveis, as duas transformações envolvidas devem ser iguais em magnitude, mas de sinais opostos, de modo que a soma algébrica delas seja zero” (*Idem*, p. 123).

$$-Q \cdot f(t) + Q_1 \cdot F(t_1, t_2) = 0 \quad (3.17)$$

A mesma máquina pode então ser operada inversamente fazendo com que a mesma quantidade de calor Q_1 seja transferida de t_2 para t_1 . Neste caso, trabalho externo é empregado para realizar a passagem de calor do corpo frio para o quente. De modo geral, o valor equivalente dessa transformação é $Q' \cdot f(t')$, onde t' corresponde à temperatura da nova fonte de calor geradora do trabalho. Como trabalho é convertido em calor, o sinal de $Q' \cdot f(t')$ é positivo, diferentemente do observado no caso do funcionamento direto da máquina. Montando a relação equivalente a (3.17) para o funcionamento inverso da máquina, obtém-se:

$$Q' \cdot f(t') + Q_1 \cdot F(t_2, t_1) = 0 \quad (3.18)$$

Somando (3.17) e (3.18), a quantidade de calor Q_1 e a função F desaparecem. A equação resultante expressa a igualdade entre os valores equivalentes das transformações associadas à mesma passagem de calor, mas em sentidos opostos:

$$-Q \cdot f(t) + Q' \cdot f(t') = 0 \quad (3.19)$$

O ciclo proposto na figura (3.3) é distinto de um ciclo de Carnot. Contudo, uma mudança de variáveis, referentes às temperaturas, é suficiente para reconduzir o primeiro ao segundo. Com as atribuições $t_1 \rightarrow t'$ e $t_2 \rightarrow t$, o ciclo da figura (3.3) vem reduzido a um ciclo de Carnot, ou seja, uma máquina com apenas uma fonte e um reservatório, em que a última contração termina com o sistema readquirindo os mesmos valores iniciais da temperatura, volume e pressão. Supondo t' como a temperatura da fonte e t a temperatura do reservatório – poderia igualmente ser feita a escolha contrária –, isto é, $t' > t$, a quantidade de calor fornecida pela fonte corresponde a Q' , que vem dividida em uma parte que é convertida em trabalho e outra que é transferida para o reservatório. Como a temperatura deste último é t , a quantidade de calor que este recebe do fluido é, em correspondência à situação inicial da figura (3.3), Q . Portanto, a quantidade de calor convertida em trabalho é a subtração $Q' - Q$. Montando a equação equivalente a (3.17) para esta nova situação, obtém-se:

$$(Q' - Q) \cdot f(t') + Q \cdot F(t, t') = 0 \quad (3.20)$$

Eliminando Q' de (3.20) com a ajuda de (3.19), encontra-se a relação entre os dois tipos de funções dos valores equivalentes: $F(t, t') = f(t') - f(t)$. Voltando então a (3.20), a relação entre as funções $f(t)$ e $F(t, t')$ implica imediatamente que:

$$Q' \cdot f(t') - Q \cdot f(t) = 0 \quad (3.21)$$

que é uma equação que envolve produtos da quantidade de calor transferida e da função da temperatura sempre da mesma fonte de calor. Por uma razão de simplicidade, a função $f(t)$ é substituída por $1/T$, sendo T uma função da temperatura. Com este instrumental, Clausius propõe reformular e comutar o segundo teorema fundamental da teoria mecânica do calor pelo teorema da equivalência das transformações: “Se duas transformações, sem necessidade de outra mudança permanente, podem se substituir mutuamente, elas são chamadas equivalentes. Desse modo, a geração da quantidade de calor Q da temperatura t a partir de trabalho, possui o valor equivalente Q/T e a passagem da quantidade de calor Q da temperatura t_1 para a temperatura t_2 , tem o valor equivalente $Q(1/T_2 - 1/T_1)$, onde T é uma função da temperatura, independente da natureza do processo pelo qual a transformação é efetuada” (*Idem*, p. 125-126). Introduzindo a mudança $f(t) \rightarrow 1/T$, onde se deve entender que $T = T(t)$, e incorporando o sinal negativo da segunda parcela do lado esquerdo de (3.21) como o ganho de uma quantidade negativa de calor (calor perdido para o reservatório é negativo), esta vem reescrita como:

$Q'/T' + Q/T = 0$. A generalização para qualquer ciclo reversível é simples: a soma das parcelas Q/T referentes a cada fonte em um ciclo reversível é identicamente nulo, sendo que estas parcelas comparecem com sinal positivo se calor é proveniente da fonte para o fluido de trabalho e negativo se o calor é perdido do fluido de trabalho para o reservatório. Matematicamente, o teorema da equivalência das transformações é $\sum Q/T = 0$. Este, como o primeiro teorema da teoria mecânica do calor, pode igualmente ser apresentado para quantidades muito pequenas de calor trocadas. Nesse caso, a quantidade finita Q dá lugar a dQ enquanto o sinal de somatória é substituído por uma integral sobre um circuito fechado:

$$\oint \frac{dQ}{T} = 0 \quad (3.22)$$

Como no caso do primeiro teorema, a escolha entre a forma finita ou infinitesimal do segundo teorema é uma questão de conveniência em relação à aplicação desejada. Não somente! O segundo teorema é matematicamente estabelecido, pelo menos na sua forma finita, sem a necessidade de recorrer ao cálculo diferencial. Nesse sentido, no que diz respeito aos teoremas fundamentais, a termodinâmica de Clausius é realmente uma teoria matemática não infinitesimal essencialmente. Uma teoria axiomático dedutiva, porém, resta inútil se dos teoremas não são extraídas consequências, conclusões empiricamente testáveis. Aqui, a anterior avaliação deve ser alterada, pois as técnicas do cálculo diferencial tornam-se imprescindíveis.

3.6 Clausius e a termodinâmica como ciência da energia e da entropia

A forma da função T , associada à função de Carnot, havia sido explicitada pelo próprio Clausius, mas não de forma dedutiva a partir dos dois teoremas fundamentais. Os argumentos e cálculos envolvidos nessa demonstração foram apresentados anteriormente e pertencem ao trabalho de 1850. Ao reapresentar o mesmo problema, no trabalho de 1854, a ideia de Clausius é resolvê-lo destacando o aspecto dedutivo da solução. É conhecida a natureza das funções dQ , dW e dU : a variação das duas primeiras depende do caminho percorrido entre os pontos extremos, enquanto a variação da última é dependente apenas dos pontos ou estados inicial e final. Em particular, isso diz que as derivadas em relação à temperatura e ao volume não podem ser permutadas no caso da derivada segunda da quantidade de calor ou do trabalho externo. Para a função trabalho interno, tal permutação é possível. A partir desse fato, Clausius vê a expressão do primeiro teorema como uma equação diferencial cuja solução é viável caso se

saiba exprimir a temperatura como uma função do volume (cf. *Idem*, p. 115). Tal condição, no entanto, é satisfeita apenas em casos particulares. A generalidade da solução pretendida requer que outra via seja encontrada para a determinação da função T . Esta consiste em combinar os dois teoremas fundamentais. Antes de mais nada, o trabalho dW é explicitamente substituído por $p dV$ na expressão do primeiro teorema, tornando-se $dQ = dU + A p dV$. As diferenciais dQ e dU podem ser expandidas em função das variáveis t e V como diferenciais totais:

$$\begin{aligned} dQ &= \frac{dQ}{dt} dt + \frac{dQ}{dV} dV \\ dU &= \frac{dU}{dt} dt + \frac{dU}{dV} dV \end{aligned}$$

A diferencial total de uma função é a expansão desta em termos das potências das diferenciais das coordenadas. Em princípio, portanto, nas duas fórmulas acima, potências de segunda ordem como dt^2 , dV^2 , $dtdV$, de terceira ordem como dt^3 , dV^3 , $dt^2 dV$, $dtdV^2$ e assim por diante, deveriam ser incluídas nas expressões das diferenciais. As potências superiores são desconsideradas justamente porque as variações envolvidas são infinitesimais: a contribuição das potências quadráticas, cúbicas, etc para as diferenciais é desprezível. Para variações finitas das funções ou variáveis esta simplificação não é matematicamente aceitável. Este simples fato revela que o cálculo diferencial passa a fazer parte do raciocínio dedutivo em operação. O próximo passo, é introduzir as expressões das diferenciais no primeiro teorema:

$$\left(\frac{dQ}{dt} - \frac{dU}{dt} \right) dt + \left(\frac{dQ}{dV} - \frac{dU}{dV} - A p \right) dV = 0$$

Como t e V são variáveis independentes, cada termo entre parêntese deve ser identicamente nulo, de onde se extraem as relações:

$$\begin{aligned} \frac{dQ}{dt} &= \frac{dU}{dt} \\ \frac{dQ}{dV} &= \frac{dU}{dV} + A p \end{aligned} \tag{3.23}$$

Derivando então a primeira equação de (3.23) em relação ao volume, a segunda em relação à temperatura e subtraindo uma da outra, lembrando que $d^2 U / dtdV = d^2 U / dVdt$, obtém-se:

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{dQ}{dV} \right) - \frac{d}{dV} \left(\frac{dQ}{dt} \right) = A \frac{dp}{dt} \tag{3.24}$$

A dependência do caminho da variação de uma função é manifestada igualmente pela

desigualdade das derivadas segundas realizadas de modo alternado em relação às coordenadas. É isso o que se observa em (3.24): a diferença entre as derivadas segundas realizadas de modo alternado não é nula, mas Adp/dt . Neste ponto, deve-se passar para o segundo teorema, mas na forma do teorema da equivalência das transformações (3.22). Novamente, dQ pode ser substituído pela diferencial total em termos da temperatura e do volume. Procedendo dessa forma, alcança-se o resultado:

$$\oint \left(\frac{1}{T} \frac{dQ}{dt} dt + \frac{1}{T} \frac{dQ}{dV} dV \right) = 0$$

Sendo nula a integral, o termo entre parêntese deve corresponder à diferencial total de uma função cujas variações são independentes do caminho, que, integrada em um circuito fechado, é sempre zero. Esta condição equivale à igualdade entre a derivada em relação ao volume da primeira parcela do integrando e a derivada em relação a T da segunda parcela do integrando, ou seja:

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{1}{T} \frac{dQ}{dV} \right) = \frac{d}{dV} \left(\frac{1}{T} \frac{dQ}{dt} \right)$$

este passo é extremamente relevante no processo de derivação da forma geral da função T , o qual é possível ser dado somente com o recurso a um teorema específico do cálculo diferencial. E não se trata de um teorema qualquer. Este está muito próximo do teorema fundamental do cálculo, que afirma que a derivada da primitiva de uma função é igual à função dada. Na verdade, o teorema mencionado não é mais que o próprio teorema fundamental do cálculo aplicado à integração de funções de várias variáveis indepententes entre sí. Desenvolvendo, então, as derivadas indicadas acima, encontra-se novamente a diferença entre a derivadas segundas da quantidade de calor realizadas de modo alternado em relação às coordenadas temperatura e volume. Recorrendo, por fim, a (3.24), obtém-se:

$$\frac{dQ}{dV} \frac{dT}{dt} = AT \frac{dp}{dt} \quad (3.25)$$

A derivada dT/dt pode ser extirpada da equação acima se a pressão p é vista também como uma função de T : $p=p(T(t))$. A explicitação da função intermediária faz com que $dp/dt=(dp/dT)(dT/dt)$. Por outro lado, com o auxílio do argumento utilizado para exprimir a equação (3.5), a quantidade de calor dQ vem associada à produção do trabalho externo pdV . Portanto, por meio de um artifício matemático, a derivada da quantidade de calor em relação ao volume vem

descrita como: $dQ/dV=Ap$. Assumindo, por fim, que o fluido de trabalho comporta-se como um gás permanente, a equação (3.25) transforma-se em:

$$\frac{dT}{T} = \frac{dt}{a+t}$$

Integrando esta última equação, obtém-se $T=(a+t) \cdot cont$. A constante que multiplica o termo entre parêntese pode ser omitido, o que equivale a escolhê-lo como igual a 1, pois as diferenças na escala termométrica t são perfeitamente reproduzidas na escala absoluta ou termodinâmica T . O resultado final é portanto $T=a+t$, sendo $a=273^\circ$. A investigação apresentada resumidamente aqui ocupa boa parte do artigo de 1854. Em outro lugar, Clausius obtém uma segunda conclusão testável a partir dos dois teoremas fundamentais: trata-se da diferença entre as capacidades de calor a pressão e a volume constantes. O caminho a ser percorrido não pode ser dito breve. Em primeiro lugar, uma redefinição do trabalho externo como $w=AW$ permite que o primeiro teorema seja expresso como: $dQ=dU+dw$. Q , U e w são funções de duas variáveis, podendo ser a temperatura e o volume, ou a temperatura e a pressão, ou, por fim, o volume e a pressão. A escolha do par de variáveis independentes responde basicamente a critérios de conveniência, mas, uma vez determinado, a terceira variável, seja qual for em cada caso, passa a ser uma variável dependente daquelas. Obviamente, a forma das equações derivadas dos dois teoremas depende dessa escolha. Nesse sentido, é interessante, para evitar uma multiplicação desnecessária destas, assumir que as condições termodinâmicas são definidas por duas magnitudes independentes, mas gerais, como x e y , que, posteriormente, podem ser especificadas. Com isso, as diferenciais totais do calor e do trabalho externo, desconsiderando as contribuições de ordens superiores, são:

$$dw = \frac{dw}{dx} dx + \frac{dw}{dy} dy$$

$$dQ = \frac{dQ}{dx} dx + \frac{dQ}{dy} dy$$

Estas equações não podem ser integradas enquanto as variáveis x e y são consideradas independentes, pois as funções que são os coeficientes das diferenciais não satisfazem as condições: $d^2w/dydx=d^2w/dxdy$ e $d^2Q/dydx=d^2Q/dxdy$. O único modo de integrá-las é conhecendo o caminho termodinâmico entre os estados inicial e final e com este a relação de dependência entre x e y , o que equivale à redução a um problema de uma só variável. Introduzir esta dependência significa, no entanto, perder em generalidade. Para contornar esta dificuldade,

a ideia é manipular matematicamente os dois teoremas fundamentais de modo semelhante a como feito no caso da determinação da função T . Nesse sentido, a substituição das diferenciais totais de Q , U e w no primeiro teorema, coletando em seguida os termos proporcionais a cada uma das diferenciais, rende duas equações:

$$\begin{aligned}\frac{dQ}{dx} &= \frac{dU}{dx} + \frac{dw}{dx} \\ \frac{dQ}{dy} &= \frac{dU}{dy} + \frac{dw}{dy}\end{aligned}$$

Derivando então a primeira das equações acima em relação a y e a segunda em relação a x , o sistema se transforma em:

$$\begin{aligned}\frac{d^2Q}{dydx} &= \frac{d^2U}{dydx} + \frac{d^2w}{dydx} \\ \frac{d^2Q}{dxdy} &= \frac{d^2U}{dxdy} + \frac{d^2w}{dxdy}\end{aligned}$$

A função U não é caminho dependente, mas ponto dependente, ou seja, ela satisfaz a condição: $d^2U/dxdy = d^2U/dydx$. Portanto, ao subtrair as duas equações acima, o trabalho interno não deve comparecer no resultado final. De fato, este é:

$$\frac{d^2Q}{dydx} - \frac{d^2Q}{dxdy} = \frac{d^2w}{dydx} - \frac{d^2w}{dxdy} \quad (3.26)$$

As derivadas do trabalho externo desaparecem da expressão acima se a definição do mesmo vem utilizada: $dw = ApdV$. A própria diferencial do volume pode ser escrita como uma diferencial total em relação às variáveis x e y , isto é, $dw = Ap[(dV/dx)dx + (dV/dy)dy]$, de onde seguem duas equações referentes às derivadas do trabalho externo em relação às variáveis independentes: $dw/dx = Ap(dV/dx)$ e $dw/dy = Ap(dV/dy)$. Derivando então a primeira destas em relação à variável y e a segunda em relação a x e substituindo em (3.26), a função w desaparece. Sendo mais específicos, as derivadas indicadas são $d^2w/dydx = A(dp/dy)(dV/dx) + Ap(d^2V/dydx)$ e $d^2w/dxdy = A(dp/dx)(dV/dy) + Ap(d^2V/dxdy)$. Ao subtraí-las, como assinala o lado esquerdo de (3.26), os termos $Ap(d^2V/dydx)$ e $Ap(d^2V/dxdy)$ se cancelam, pois $(d^2V/dydx) = (d^2V/dxdy)$, dando lugar a:

$$\frac{d^2Q}{dydx} - \frac{d^2Q}{dxdy} = A \left(\frac{dp}{dy} \frac{dV}{dx} - \frac{dp}{dx} \frac{dV}{dy} \right) \quad (3.27)$$

Uma equação semelhante a (3.27) é derivável do segundo teorema fundamental, no qual,

conforme (3.22), pode ser inserido a expressão para a diferencial total da quantidade de calor, sem alterar o fato de que, para um ciclo reversível, a integral é nula. O integrando, neste caso, é um exemplo de uma perfeita diferencial de uma função de x e y , que satisfaz a condição de integrabilidade. A integral e a condição são, respectivamente:

$$\oint \left(\frac{1}{T} \frac{dQ}{dx} dx + \frac{1}{T} \frac{dQ}{dy} dy \right) = 0$$

$$\frac{d}{dy} \left(\frac{1}{T} \frac{dQ}{dx} \right) = \frac{d}{dx} \left(\frac{1}{T} \frac{dQ}{dy} \right)$$

Desenvolvendo as derivadas indicadas na segunda equação, a expressão final relaciona somente derivadas da quantidade de calor Q e da temperatura absoluta T em termos das variáveis independentes. Melhor ainda, em um dos lados da equação podem ser agrupados os termos referentes às derivações de segunda ordem enquanto, no outro, somente aqueles referentes às derivações de primeira ordem. Procedendo dessa forma, encontra-se:

$$\frac{d^2 Q}{dy dx} - \frac{d^2 Q}{dx dy} = \frac{1}{T} \left(\frac{dQ}{dx} \frac{dT}{dy} - \frac{dQ}{dy} \frac{dT}{dx} \right) \quad (3.28)$$

Como os lados esquerdos de (3.27) e (3.28) são iguais, os lados direitos destas mesmas equações podem ser identificados, gerando uma nova equação:

$$AT \left(\frac{dp}{dy} \frac{dV}{dx} - \frac{dp}{dx} \frac{dV}{dy} \right) = \left(\frac{dQ}{dx} \frac{dT}{dy} - \frac{dQ}{dy} \frac{dT}{dx} \right) \quad (3.29)$$

As três equações – (3.27), (3.28) e (3.29) – são gerais em sentido duplo. Elas decorrem dos dois teoremas sem nenhuma outra especificação que a reversibilidade e se referem a duas variáveis independentes não especificadas. Estas equações, na verdade, aguardam uma primeira especificação para adquirirem sentido físico. Atribuir-lhes sentido físico significa definir se a variável x corresponde a p , V ou T e o mesmo para y . Obviamente, esta escolha depende não apenas do fenômeno em análise, mas também das condições empíricas do mesmo, de tal modo que cada uma das três equações pode ser especificada, sem perda de generalidade, de três diferentes formas. Cada uma das três equações pode ser representada de três formas diferentes. Como a presente teoria não é, em *stricto sensu*, uma teoria dos potenciais termodinâmicos como é aquela de Gibbs, pois, entre outros motivos, permanece muito ligada à fenomenologia do calor, Clausius não consegue perceber que à diversidade de descrição em termos das variáveis independentes dos fenômenos corresponde uma diversidade de representação analítica dos mesmos em função de potenciais, que caracterizam e definem os sistemas termodinâmicos.

Retomando o fio do discurso, as capacidades de calor a volume e a pressão constantes são definidas como $C_p = (dQ/dT)_p$ e $C_v = (dQ/dT)_v$, onde o índice inferior indica que os processos são tais que a quantidade de calor produz uma variação da temperatura do sistema a pressão e a volume constantes, respectivamente. Há, como as expressões de C_p e C_v testemunham, necessidade de um pequeno aperfeiçoamento na notação, pois o índice inferior é o modo de distinguir se a derivada da quantidade de calor em relação à temperatura constitui o calor específico a pressão ou a volume constantes. Esta notação é a que se tornará mais usual, acrescentando ainda a mudança do símbolo de derivada d pelo de derivada parcial ∂ . A forma da diferencial total da quantidade de calor depende da escolha das variáveis independentes. Das três escolhas possíveis, duas servem para introduzir diretamente as capacidades de calor nas expressões das diferenciais totais. A primeira é $x \rightarrow T$ e $y \rightarrow p$, de onde segue a diferencial total da quantidade de calor:

$$\begin{aligned} dQ &= \left(\frac{dQ}{dT} \right)_p dT + \left(\frac{dQ}{dp} \right)_T dp \\ dQ &= C_p dT - AT \left(\frac{dV}{dT} \right)_p dp \end{aligned} \quad (3.30)$$

Da primeira para a segunda linha de (3.30) foi simplesmente introduzida a capacidade de calor a pressão constante, conforme a definição dada mais acima, e realizada a substituição $(dQ/dp)_T = -AT(dV/dT)_p$, conforme a equação (3.29) para o presente par de variáveis independentes. Procedendo semelhantemente para a segunda escolha de variáveis $x \rightarrow T$ e $y \rightarrow V$, obtém-se:

$$\begin{aligned} dQ &= \left(\frac{dQ}{dT} \right)_v dT + \left(\frac{dQ}{dV} \right)_T dV \\ dQ &= C_v dT + AT \left(\frac{dp}{dT} \right)_v dV \end{aligned} \quad (3.31)$$

A diferencial dp da segunda equação de (3.30) pode ser igualmente escrita como uma diferencial total em termos de T e de V , ou seja, $dp = (dp/dT)_v dT + (dp/dV)_T dV$. Introduzindo, então, este último resultado em (3.30) e reordenando os termos, obtém-se:

$$dQ = \left[C_p - AT \left(\frac{dV}{dT} \right)_p \left(\frac{dp}{dT} \right)_v \right] dT - AT \left(\frac{dV}{dT} \right)_p \left(\frac{dp}{dV} \right)_T dV \quad (3.32)$$

Ao comparar (3.32) com a segunda equação de (3.31), os coeficientes de dT devem corresponder em ambas, ou seja, $C_p - C_v = AT(dV/dT)_p(dp/dT)_v$, que é o resultado desejado. Por

outro lado, os coeficientes de dV também devem corresponder. Esta segunda comparação pode parecer uma dificuldade, pois não há razões, a partir dos dois teoremas fundamentais, pelas quais se poderia afirmar que $(dp/dT)_V = -(dV/dT)_p(dp/dV)_T$. De fato é assim, mas, ao mesmo tempo, esta aparente dificuldade se dissolve diante do cálculo diferencial. A escolha de qualquer par de variáveis independentes entre p , V e T deixa uma delas como uma função dependente das outras duas. Todos os possíveis coeficientes das diferenciais são:

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_V; \left(\frac{dp}{dV}\right)_T; \left(\frac{dV}{dT}\right)_p; \left(\frac{dV}{dp}\right)_T; \left(\frac{dT}{dV}\right)_p; \left(\frac{dT}{dp}\right)_V$$

Entre estas seis derivadas, há três pares de coeficientes recíprocos: $(dp/dT)_V = 1/(dT/dp)_V$, $(dV/dT)_p = 1/(dT/dV)_p$, $(dV/dp)_T = 1/(dp/dV)_T$. Assumindo, por exemplo, a pressão como a variável dependente – poderia ser qualquer uma das outras duas –, a diferencial total desta em função das variáveis independentes é $dp = (dp/dT)_V dT + (dp/dV)_T dV$. Ao aplicar esta equação ao caso onde a pressão é constante, segue que $dp = 0$ e $dV = [(dp/dT)_V / (dp/dV)_T] dT = (dV/dT)_p dT$. Com estes últimos resultados, a diferencial total da pressão torna-se $0 = (dp/dT)_V dT + (dp/dV)_T (dV/dT)_p dT$. Por fim, removendo a diferencial dT e substituindo $(dp/dT)_V$ por sua expressão recíproca, encontra-se:

$$\left(\frac{dp}{dV}\right)_T \left(\frac{dV}{dT}\right)_p \left(\frac{dT}{dp}\right)_V = -1 \quad (3.33)$$

com a qual a anterior dificuldade relacionada à identificação entre os coeficientes da diferencial dV de (3.32) e (3.31) é desfeita e o resultado almejado, a relação entre as capacidades de calor a pressão e a volume constantes, é estabelecido integralmente. Além disso, (3.33) também serve para alterar os coeficientes que comparecem na diferença entre as capacidades de calor a pressão e a volume constantes para uma forma segundo a qual se vê claramente que C_p é sempre maior que C_V .

Os dois exemplos considerados, a determinação da forma da função T e da relação entre as capacidades de calor a pressão e a volume constantes, ilustram bem a natureza matemática da teoria mecânica do calor. Esta, tomando em empréstimo a terminologia de Drago, é caracterizada pela opção por infinitos em ato, em que quantidades infinitesimais se relacionam por meio de equações diferenciais regidas pelas regras do cálculo diferencial. É verdade que, aqui, a forma das equações diferenciais distingue-se daquelas das primitivas teorias (da difusão) do calórico em sólidos, devidas a Laplace e a Poisson. Mas isso, longe de afirmar que a opção

matemática de Clausius seja por uma teoria de infinitos potenciais, ressalta a riqueza de abordagens que o cálculo diferencial permite.

É verdade também que a teoria mecânica do calor é uma teoria sem métrica, sem uma geometria; nem o tempo é uma grandeza fundante desta. Estas objeções, porém, não levantam interrogantes sobre a opção matemática feita por Clausius, mas sobre o aspecto modelar da dinâmica newtoniana. A ausência de uma métrica (e do tempo) na maioria das formulações da termodinâmica do século XIX atesta, sim, o compromisso de edificar um campo da filosofia da natureza sem reduzi-lo, mesmo potencialmente, à Mecânica. Tal compromisso, como é de se esperar quando um grande número de pessoas está envolvido, não é compartilhado por todos. O espaço e o tempo são conceitos primitivos da teoria cinética dos gases, os quais, porém, não constam das equações matemáticas finais, pois desaparecem quando são tomadas as respectivas médias. Mesmo a ausência de uma métrica, entendida como uma propriedade geométrica das teorias termodinâmicas, não pode ser tomada em sentido absoluto. De fato, cerca de um século mais tarde, formulações alternativas da Termodinâmica foram construídas através da geometrização de seu espaço de fase (ver os trabalhos de Hermann e Mrugała na bibliografia). Desse modo, a presença ou ausência de uma métrica na termodinâmica passa a depender do ângulo desde o qual a questão é encarada.

A termodinâmica de Clausius, e a reboque também aquela de Thomson, é uma teoria de infinitos em ato, onde as grandezas físicas ou as variáveis dos problemas são relacionadas por meio de equações diferenciais. Eles não renunciaram à análise infinitesimal! Curiosamente, a resolução daquelas é quase sempre impossível sem que sejam dadas as circunstâncias concretas dos processos termodinâmicos aos quais o fluido em análise é submetido. Mas isso não reduz o papel das equações diferenciais a mero simbolismo representativo. Estas mesmas equações podem ser manipuladas de tal modo a incorporar conceitos empíricos, como os calores específicos, coeficientes de dilatação ou compressão, etc, e assim dão origem a leis que são experimentalmente testáveis, como bem exemplifica a obtenção da relação entre as capacidades de calor a pressão e a volume constantes. Este é, na verdade, um expediente recorrente na Termodinâmica e nos depararemos com ele frequentemente ao investigar e comparar o poder explicativo das abordagens de ciclos e de potenciais.

A organização axiomática e a dedução matemática (via a análise matemática) da forma da função T são apresentadas por Clausius em *On a modified form of the second fundamental*

theorem in the mechanical theory of heat, de 1854. Idêntica estrutura ele ofecere em *On the application of the theorem of the equivalence of transformations to interior work*, de 1862. Em ambos, a atenção de Clausius concentra-se sobre processos (ciclos) reversíveis, condição que lhe possibilitou derivar a forma de T a partir dos axiomas da teoria. Mas também em ambos, ele adequa o segundo teorema para a condição de ciclos irreversíveis, apesar de não explorá-lo em suas consequências. A alteração é implementada de modo simples a partir do teorema da equivalência das transformações. Em um ciclo reversível, as transformações positivas e negativas são tantas e tais que a soma algébrica delas é nula. Nos ciclos irreversíveis, não ocorre esse cancelamento das partes, pois nesses os valores equivalentes positivos não são completamente compensados pelos valores equivalentes negativos. Em uma máquina térmica perfeita, o valor equivalente referente à transferência de calor é cancelado pelo valor equivalente referente à conversão de calor em trabalho, sendo o primeiro positivo e o segundo negativo. Nas máquinas térmicas reais, irreversíveis, o valor equivalente referente à transferência é maior que o referente à conversão. Resultado, “a soma algébrica de todas as transformações que ocorrem em um processo cíclico pode ser somente positivo, ou, como em um caso extremo, igual a zero” (CLAUSIUS 1868, p. 218), sendo matematicamente representado por:

$$\oint \frac{dQ}{T} \geq 0$$

O sinal $>$ é decorrente da especificação como positiva da transferência de calor em sentido natural. Caso esta seja adotada como negativa, o sinal deverá ser o oposto. O próprio Clausius, no trabalho de 1865, *On several convenient forms of the fundamental equations of the mechanical theory of heat*, opta por esta mudança, bem consciente de se tratar de uma convenção, passando a exprimir o segundo teorema como:

$$\oint \frac{dQ}{T} \leq 0$$

Esta última é a formulação, estendida a processos irreversíveis, que acaba por se tornar clássica, pois é esta que permite enunciar o segundo teorema, através do conceito de entropia, como um princípio de maximização: “a entropia do universo tende a um máximo” (*Idem*, p. 365). Tanto um como o outro são resultados alcançados e demonstrados por Clausius em seu artigo de 1865, o qual representa a consumação e o ápice de sua teoria mecânica do calor. Muitos conceitos centrais, no entanto, permanecem invariantes nos 15 anos entre *On the*

moving force of heat and the laws of heat which may be deduced therefrom e *On several convenient forms of the fundamental equations of the mechanical theory of heat*. Entre eles destacam-se os de conversão entre calor e efeito mecânico e o de reversibilidade como condição para a maior produção de trabalho, os quais são conceitos chave para a elaboração axiomática da teoria a partir da constituição dos dois teoremas fundamentais. Nesse sentido, o primeiro teorema não é mais que a enunciação da conversibilidade, enquanto o segundo corresponde à idealização de máquinas térmicas segundo o critério da reversibilidade. Mesmo quando o segundo teorema dá lugar ao teorema da equivalência das transformações, o conceito de reversibilidade continua presente dando suporte lógico e metafísico (físico) para a série de raciocínios matemáticos até a expressão daquele segundo a equação (3.22). A partir daí, há uma sutil mudança, perceptível mais claramente desde uma perspectiva histórica mais ampla. A instituição do teorema da equivalência das transformações permite a Clausius certo controle matemático também sobre os processos irreversíveis através da introdução do sinal $\geq$, conforme a convenção de sinais dos trabalhos de 1854 e 1862. Com isso, a soma das razões dQ/T em um processo cíclico, estabelecida para exprimir matematicamente o segundo teorema, adquire certa precedência e autonomia em relação ao conceito de reversibilidade, o qual passa a ser contemplado como um caso limite pelo referido teorema em sua forma extendida. A reversibilidade, em outras palavras, deixa de ser imprescindível.

E ela foi sim imprescindível. O teorema de Carnot e a matematização deste segundo Clapeyron, Thomson e Clausius são formuláveis somente sob a custódia do conceito de reversibilidade. Ao mesmo tempo, Clausius percebeu que o teorema da equivalência das transformações abria-lhe possibilidades. A ideia de degradação, do trabalho de 1863, culmina no conceito de entropia, do trabalho de 1865. O trecho em que é introduzido este último é paradigmático da mudança de rumo do que se pode chamar o modo de se entender e explicar uma ciência. Após mostrar que o valor da integral $\int dQ/T$ depende apenas dos estados inicial e final, equivalentes aos extremos de integração, designando-o como $\int dQ/T = S - S_0$, Clausius diz: “Podemos chamar S do conteúdo transformacional do corpo, tal como a magnitude U foi denominada conteúdo térmico e ergonal. Mas, para magnitudes tão importantes, eu prefiro tomar emprestado um termo das línguas antigas, que possa ser adotado sem mudanças em todas as línguas modernas. Eu proponho chamar a magnitude S de entropia do corpo, da palavra grega *τροπή*, transformação. Formei intencionalmente a palavra entropia para que fosse o mais similar possível da palavra energia, pelo fato das duas magnitudes denotadas por estas palavras

serem tão intimamente ligadas em seus significados físicos, que uma certa similaridade na designação parece ser desejável” (*Idem*, p. 357).

Até então, a termodinâmica era explicada sobretudo em termos de quantidade de calor transferida e efeito mecânico produzido, sendo a relação entre os dois, a máxima produção de trabalho para uma dada quantidade de calor, o problema que definia e organizava a teoria de Carnot, a qual apoiava suas conclusões sobre a ideia do calórico como uma substância indestrutível e na impossibilidade de geração ilimitada de força motriz. O lugar do conceito da conversão era ocupado pelo de conservação (do calórico), enquanto o de reversibilidade, juntamente com o princípio da impossibilidade de geração ilimitada de força motriz, fornecia a resposta ao problema em xeque, o da máquina térmica (ideal) de maior eficiência. Sem contar os primeiros artigos de Thomson e de Clausius, os seguintes trabalhos destes autores abandonam a organização problemática em prol de uma organização axiomática, onde os axiomas contatam os conceitos de conversão e de reversibilidade às grandezas quantidade de calor, trabalho e temperatura, como foi dito antes. Nos últimos trabalhos destes mesmos autores, quantidade de calor e trabalho cedem posto à energia, articulado não mais através do conceito de conversão, mas novamente pelo de conservação: “a energia do universo é conservada”. As máquinas com seus mecanismos e transformações cíclicas são deixadas de lado para que os processos possam ser caracterizados pela razão dQ/T , fazendo com que o conceito de reversibilidade seja posto sob a sombra daquele mais geral de entropia: “a entropia do universo tende a um máximo”. Reformulados os teoremas fundamentais através dos conceitos de energia e entropia, não há mais necessidade premente dos conceitos de calor (quantidade de), reversibilidade, ou do de mecanismos e de máquinas térmicas. Tudo passa a ser compreendido e explicado em termos de energia e de entropia regidos, respectivamente, pelos princípios da conservação e da maximização.

No entanto, Clausius não edifica a teoria mecânica do calor sobre os dois teoremas assim reformulados. Esta tarefa caberá a outro, a Gibbs. Antes, porém, de prosseguir nesta direção, convém dedicar umas palavras à relação entre organização e matemática na termodinâmica clausiana. O perfilamento axiomático da teoria mecânica do calor é completado e operante a partir do trabalho de 1854. A matematização do primeiro teorema é imediata e segue da conversão de calor em duas formas de trabalho, o interno e o externo. O caso do segundo teorema é menos simples. Como a forma do teorema herdada de Carnot refere-se a máquinas térmicas, Clausius deve recorrer a um ciclo termodinâmico para poder extrair uma

relação entre calor despendido e trabalho produzido para proceder com a matematização desse teorema. O ciclo é aquele representado na figura 3. Apesar de Clausius afirmar que as consequências extraídas de sua análise são válidas para quaisquer ciclos reversíveis, a matematização do segundo teorema vem extremamente facilitada quando o ciclo é composto somente por isotérmicas e adiabáticas, ou seja, a derivação das equações (3.21) e (3.22), expressão do teorema da equivalência das transformações, continua vinculada ao ciclo de Carnot. Uma vez estabelecido o segundo teorema na forma (3.22), então a teoria mecânica do calor abre-se completamente à análise infinitesimal. Por isso, o *status* metodológico da teoria de Clausius é duplo.

No que diz respeito à matematização dos axiomas, mais especificamente do segundo teorema, o método empregado é o sintético através da representação diagramática (figura 3.3) de uma particular sequência de processos, de onde vem inferida uma lei geral. Segundo a terminologia de Drago, as opções que caracterizam este método são a organização problemática e a matemática infinita potencialmente, ambas perfeitamente reconhecíveis na teoria de Clausius, as quais demarcam uma região, aquela que está em função da matematização dos axiomas, que será designada por parte justificativa da teoria (justificativa da matematização dos axiomas). Tendo em mãos os dois teoremas na forma matemática, a aplicação se dá, sendo intencionalmente redundantes, aplicando-os por meio da análise infinitesimal. As opções, agora, são outras: a organização é axiomática e a matemática é a análise infinitesimal ou cálculo diferencial. Nesse sentido, a análise matemática é o que confere ou intensifica o poder ou alcance aplicativo da teoria. A extensão da teoria à prática se faz por meio de uma matemática que é atualmente infinita. Esta parte da teoria será chamada, por motivos óbvios, aplicativa.

Tal composição metodológica, heterogênea, vicia a teoria em continuar consumindo e vivendo de suas ideias primordiais, fenomenológicas, como o confuso conceito de calor, condicionando-a, de certo modo, a permanecer fiel àquelas ideias e limitando-a, em sua parte aplicativa, a explorar todo o potencial da análise infinitesimal. Clausius, por exemplo, insiste em explorar as consequências dos axiomas da teoria em função da quantidade de calor. É visível esta disposição quando ele desenvolve duas identidades em que consta a diferença $d^2Q/dxdy - d^2Q/dydx$ a partir de cada um dos dois teoremas da teoria mecânica do calor. Estas identidades são as equações (3.27) e (3.28). A partir destas últimas, ele obtém a identidade (3.29), que envolve apenas coeficientes que correspondem às derivadas de primeira ordem das coordenadas termodinâmicas p , V , T e da quantidade de calor Q em relação às variáveis

independentes x e y . Como há três possibilidades para o par de variáveis independentes, (3.29) vem especificada também de três formas diferentes. Este conjunto de identidades vamos chamá-las relações de Clausius. Estas relações são de grande utilidade, pois, segundo (3.29), a derivada da quantidade de calor em relação a uma das variáveis independentes é expressa, em geral, como a derivada da variável dependente (a terceira) em relação à outra variável independente. Por exemplo, na derivação da forma da função T e da diferença entre as capacidades térmicas a pressão e a volume constantes elas intervieram e sem estas intervenções, o resultado desejado não poderia ser obtido. A função quantidade de calor serve para determinar uma relação entre a própria quantidade de calor e as coordenadas termodinâmicas. A atenção está como que obsecada por esta função. Ao contrário, em caso de maior desprendimento, a atenção torna-se como que mais livre para perceber que a função trabalho interno, segundo o primeiro teorema, comparada com a expressão da diferencial total desta, dá origem a um conjunto de relações que se depreendem da condição $d^2U/dxdy=d^2U/dydx$. Estas identidades são conhecidas como relações de Maxwell, portadoras de boa parte do poder explicativo da termodinâmica segundo a abordagem de potenciais.

Obviamente, não se está aqui afirmando nada como uma necessidade. Os compromissos com a concepção fenomenológica da ciência assumidos na parte justificativa afetam, mas não determinam univocamente, os rumos tomados pela investigação na parte aplicativa da teoria mecânica do calor. Tanto é assim que o próprio Clausius foi quem primeiro formulou os axiomas da termodinâmica privilegiando funções como a energia (interna) e a entropia. Não há determinismo aqui. O que há, pelo contrário, são simples influências reforçadas ou atenuadas de acordo com os compromissos assumidos e os objetivos pretendidos. Nesse sentido, a organização problemática, seja de cunho fenomenológico ou não, implica uma adequação assaz estreita da razão ao problema motivador, resultando em uma racionalidade igualmente particularizada, exemplificada na identificação ou escolha de elementos ou estruturas, que, combinados, resolvem o problema. No caso da parte justificativa da teoria de Clausius, os elementos identificados são as grandezas físicas quantidade de calor (trabalho equivale a calor) e temperatura; as estruturas são os ciclos termodinâmicos. Combinados os elementos segundo a regra da conversibilidade e da eficiência das máquinas reversíveis, encontra-se que o segundo teorema equivale matematicamente a (3.22).

Drago tem razão quando afirma, em relação à teoria de Carnot, que o método sintético viabiliza a solução de problemas de modo originário: “Mas S. Carnot havia estabelecido uma

física teórica que seguia justamente o percurso lógico inverso: das máquinas induzia proposições universais; e raciocinando assim, ele conseguiu elaborar uma teoria tão geral, que acabou esta se tornando uma alternativa à secularíssima, generalíssima teoria de Newton” (DRAGO 2004, p. 221)⁴³, mas, ao mesmo tempo, parece não perceber que tal teoria, devido à restrição própria da organização problemática, contém não mais que ela mesma: é uma teoria sobretudo justificativa, aplicável a situações semelhantes ou análogas. Sejam as simetrias, sejam os ciclos, as técnicas desenvolvidas para resolver o problema de Kepler das órbitas planetárias e de Carnot das máquinas térmicas, respectivamente, são aplicáveis a outros sistemas planetários e a outras máquinas que não sejam a de Carnot. Cabe ainda a possibilidade de uma aplicação por analogia, como quando se pensa, por exemplo, o modelo atômico a partir das leis (de simetria) das órbitas planetárias; e as reações químicas (e os modelos moleculares), a lógica computacional e a produção econômica a partir de ciclos ou estruturas cíclicas. A amplidão de aplicação não é tanto da teoria, mas da técnica entendida como um instrumento de raciocínio. De fato, as simetrias e os ciclos são instrumentos de análise e racionalização de problemas em diversas áreas do saber, das ciências exatas às ciências sociais, passando pelas ciências da vida (cf. DRAGO 1990, pp. 352-353).

Mas estes e outros instrumentos concebidos para solucionar problemas gerais não constituem teorias, mas sim, nos casos mais fecundos, métodos. Pode-se, certamente, designar a mecânica que utiliza reiteradamente os métodos das simetrias como uma mecânica de simetrias, como a de Lazare Carnot. O mesmo cabendo para uma termodinâmica de ciclos. Neste último caso, o método de ciclos justifica a proposição universal de que nenhuma máquina trabalhando entre uma fonte e um reservatório de calor pode ter uma eficiência superior à da máquina de Carnot, limite posteriormente ocupado, em Thomson e Clausius, por qualquer máquina reversível. Juntamente com a conversibilidade, o método de ciclos se traduz matematicamente, na teoria mecânica do calor, nos teoremas fundamentais, os quais, uma vez estabelecidos, perdem tanto a referência à reversibilidade quanto aos próprios ciclos. Isso vale igualmente para o primeiro teorema, $dQ = dU + dw$, e para o segundo teorema, $\int dQ/T = S - S_0$. A aplicação que Clausius faz dos teoremas, pelos menos nos trabalhos aqui estudados, é recorrendo à análise

43 Drago, somente para esclarecer, não está dizendo que de enunciados particulares seja possível deduzir, validamente, enunciados universais. As proposições universais citadas referem-se também à geral particularidade das máquinas térmicas e nem abrange todo o universo destas, mas restringe-se ao âmbito das máquinas térmicas reversíveis. Posteriormente, como discutido, a reversibilidade pode ser substituída pela soma das razões dQ/T como fator de universalização, tornando matematicamente definível a irreversibilidade e alargando assim o espaço de universalidade das proposições conclusivas.

infinitesimal e às equações diferenciais. Em sentido estrito, o segundo teorema da termodinâmica de Clausius é justificado ciclicamente (sinteticamente=geometricamente) enquanto suas aplicações são realizadas através da análise matemática (algebricamente). A pergunta que se impõe agora é se é possível construir uma teoria termodinâmica que seja inteiramente sintética ou que prescindia completamente deste recurso. A resposta é positiva. A termodinâmica de ciclos é idêntica à teoria de Clausius em sua parte justificativa, mas, ao aplicar os teoremas, recorre uma e outra vez a ciclos, o que seja mais adequado em cada caso. A termodinâmica de Gibbs, simplificada e ampliada na referida obra de Hebert Callen, é um exemplo de teoria organizada sem recorrer a ciclos, é uma teoria analítica.

A análise de Drago, nesse sentido, parece necessitar de uma precisão. O que Carnot desenvolveu, capaz de rivalizar com a proposta newtoniana, não foi bem uma teoria, mas um método. O método infinitesimal geométrico, em Newton, algébrico, em Euler, é preterido em prol de um método sintético fundado sobre a análise cíclica dos fenômenos termodinâmicos, utilizado seja para justificar e organizar a resposta ao problema geral, seja para, a partir da resposta formulada, derivar outros resultados. Enquanto “corpo de técnicas de investigação dos fenômenos para adquirir novos conhecimentos ou conectar e integrar conhecimentos prévios” (GOLDHAVER 2010, p. 939), é o método a conferir racionalidade à teoria, como é de se esperar de um instrumento de raciocínio. Efetivamente, a configuração a ciclos permite conceber as máquinas térmicas que funcionam entre uma fonte e um reservatório e identificar a condição de máxima produção de efeito mecânico como aquela segundo a qual o calor transferido acarreta apenas variação do volume do líquido ou gás e não aumento de sua temperatura. Que tal máquina é também a mais eficiente segue da impossibilidade da geração ilimitada de potência motriz. A teoria se estrutura assim em torno e a partir da ideia de ciclo, como “uma explanação bem fundamentada de algum aspecto do mundo natural [fenômenos térmicos] que é adquirida através de um método científico [técnica de ciclos] e repetidamente confirmada pela observação e experimentação” (definição da American Association for the Advancement of Science).

Apesar das definições de método e teoria encadeadas acima evitarem muitos desdobramentos que o tema mereceria, o fato de maior interesse é que a teoria é uma estrutura explanativa complexa resultado da articulação de três componentes. Assim, pelo menos, pensa Nagel, que as elucida como, “[primeiro] um conjunto abstrato de postulados que implicitamente definem os termos básicos da teoria, [segundo] um modelo ou interpretação para os postulados,

e [terceiro] regras de correspondência para os termos nos postulados ou nos teoremas deles derivados” (NAGEL 1961, p. 106). O ciclo comparece na teoria de Carnot como um modo, um modelo, de relacionar calor e força motriz segundo os postulados da indestrutibilidade do calórico e da impossibilidade de geração ilimitada de potência motriz, ou seja, o ciclo articula as grandezas físicas características dos fenômenos térmicos entre si e com os postulados da teoria. No que concerne a terceira componente, a teoria de Carnot não necessita, explicitamente, de regras de correspondência visto que as próprias grandezas físicas, calor e força motriz, possuem significado e medida experimental por si mesmas. Também aqui se observa que os ciclos, enquanto instrumento de raciocínio, compõem a teoria, mas como uma de suas componentes e não como a única. Não há identidade. Brevemente, a teoria (de Carnot) abarca como estrutura explanativa o método (de ciclos).

Nesse sentido, o método de ciclos não rivaliza com a teoria de Newton, mas sim com o método de análise infinitesimal, com o método das equações diferenciais. Mesmo assim, esta rivalidade não significa mútua exclusão. Como resultou da análise da teoria de Clausius, esta é justificada ciclicamente enquanto aplicada algebricamente: uma vez que os resultados da justificação sintética podem ser expressos por meio de símbolos próprios de uma matemática potencialmente infinita ou infinita em ato, graças à ideia rudimentar de limite, os desenvolvimentos na aplicação podem se dar numa ou na outra direção, tendo Clausius optado pelas equações diferenciais. Uma teoria termodinâmica homogênea, metodologicamente falando, resultaria tanto da decisão de utilizar os ciclos também nas aplicações dos teoremas, constituindo uma teoria completamente sintética, quanto da extirpação da parte justificativa, elevando os teoremas à categoria de axiomas e construindo, a partir deles, uma teoria axiomática analítica. No primeiro caso, o resultado é a termodinâmica de ciclos que será apresentada e aplicada à exaustão no próximo capítulo. No segundo, os teoremas precisam ser reelaborados para que ocupem e desempenhem a função dos axiomas da teoria. O resultado, em todo o caso, é a termodinâmica de potenciais.

CAPÍTULO 4

Uma breve história da termodinâmica: a analitização de Gibbs

Dando continuidade à história da Termodinâmica, os trabalhos de William Thomson e Clausius conferiram à antiga ciência do calor uma certa aparência axiomática, fundada nos teoremas ou (duas) leis fundamentais da termodinâmica, com uma roupagem matemática da análise infinitesimal. Neste ponto, na verdade, nas três décadas seguintes, a termodinâmica se ramifica em três grandes linhas de pesquisa, que pressupõem diferentes compromissos. A primeira destas é a inaugurada pelos próprios Thomson e Clausius, cujos trabalhos foram brilhantemente continuados por Maxwell e Boltzmann, e consiste em buscar um fundamento mecânico para os fenômenos termodinâmicos através do tratamento estatístico do comportamento de gases. A segunda corresponde ao anseio de reproduzir na termodinâmica quanto havia sido feito na Mecânica e na Óptica geométrica: formulá-la analiticamente. O maior expoente nesta linha foi Gibbs. A terceira, e mais tardia, consiste em estabelecer a termodinâmica como uma teoria axiomática baseada no compromisso fenomenológico de definir operacionalmente os conceitos. O primeiro e maior contribuidor nesta linha de pesquisa foi Carathéodory. Os compromissos que caracterizam preferencialmente cada uma destas linhas são, respectivamente, metafísico, metodológico e epistemológico. Este nos parece um interessante quadro de estudo da termodinâmica por Thomson e Clausius. Contudo, dado o objetivo e limitações do presente trabalho, propomo-nos discorrer somente sobre a segunda destas linhas de pesquisas.

4.1 Os primeiros trabalhos de Gibbs

Gibbs foi o primeiro a perceber que o refinamento dos teoremas da teoria mecânica do calor, segundo os conceitos de energia e entropia, abria as portas para um novo modo de organizar a termodinâmica. A implementação dessa percepção não se deu, porém, imediatamente. Ele precisou, de certo modo, avaliar o potencial do método sintético, o qual vem normalmente efetuado através da representação geométrica do(s) fenômeno(s) termodinâmico(s) em estudo. O primeiro trabalho de Gibbs neste campo, *Graphical methods in the thermodynamics of fluids*, datado de abril-maio de 1873, explora a demonstração de teoremas gerais e a solução numérica de problemas particulares em processos reversíveis através de diagramas cujas coordenadas retangulares não sejam as clássicas pressão por volume. Para tanto, ele divide as quantidades representáveis diagramaticamente em dois grupos. O primeiro é composto por V , p , T , U e S , que são funções de estado de um corpo; o segundo grupo contém o trabalho realizado W e o calor recebido Q , “que não são funções de estado, e, portanto, não podem ser escritas como funções de quantidades pertencentes ao primeiro grupo, mas são determinadas pela sequência de estados pelos quais o corpo é compelido a passar” (GIBBS 1931, p. 3)⁴⁴. Gibbs, explicitando algo que era velado em Clausius, afirma que trabalho e calor não podem ser considerados funções de quaisquer duas das variáveis V , p , T , U e S . Como consequência, as diferenciais dQ e dW cedem lugar a dS e dV através das relações $dQ=TdS$ (para processos reversíveis) e $dW=pdV$ no primeiro teorema, que, então, assume a forma:

$$dU = TdS - pdV \quad (4.1)$$

que significa, quando dU é expressa como uma diferencial total em termos das variáveis S e V , nesta ordem, que os coeficientes desta são, respectivamente, iguais a T e $-p$. Estas relações originadas da confluência da física – na forma do primeiro teorema e das expressões do trabalho e da quantidade de calor – com a análise matemática são extremamente frutuosas, pois, entre outras coisas, permitem conceder conteúdo físico às condições de integrabilidade de funções. Contudo, Gibbs não dedica muita atenção a este tema. Preocupa-lhe mais as ideias fundamentais e as propriedades gerais dos diagramas, começando pelo diagrama

⁴⁴ Gibbs utiliza ϵ em vez do símbolo U para a energia e η em vez de S para a entropia. Optamos por manter a notação de Clausius para dar mais fluidez ao presente texto, mas sobretudo porque esta é a mais usual ainda hoje.

pressão×volume, como a relação, tradução da expressão $W=\int pdV$, entre área sob a curva $p=p(V)$ e trabalho produzido. Para um circuito, a área não é idêntica somente ao trabalho, mas também à quantidade de calor despendida, visto que, segundo o primeiro teorema, $Q=W$.

Estas propriedades podem ser extendidas a outro diagrama. Nas equações $dU=dQ-dW$, $dW=pdV$ e $dQ=TdS$, as variáveis V , $-p$ e $-W$ podem ser intercambiadas respectivamente por S , T e Q sem que as equações, em seu conjunto, sejam alteradas. A primeira permanece inalterada enquanto a segunda transforma-se na terceira e a terceira na segunda. Esta simetria sugere que o diagrama pressão×volume pode ser transformado em temperatura×entropia sem alteração das propriedades mencionadas no parágrafo precedente. Gibbs mostra, então, que esta transformação redonda em simplificações em alguns casos, como, por exemplo, o dos gases perfeitos. Para estes, as isotérmicas e as isentrópicas em um diagrama pressão×volume correspondem a $pV=const$ e $p^a V^{a+c}=const$, sendo a e c constantes, enquanto em um diagrama temperatura×entropia, os mesmos processos são representados, respectivamente, por retas horizontais e verticais. Antes, ele precisou determinar a relação analítica entre entropia e temperatura para os gases perfeitos, procedimento levado a cabo através da solução de uma equação diferencial que resulta em $S=(a+c)\log T+const$. O cálculo do trabalho produzido e da quantidade de calor despendida em um ciclo vem assim consideravelmente simplificado. É ele, portanto, quem introduz o diagrama temperatura×entropia como ferramenta de análise na termodinâmica.

Após considerar, muito brevemente, diagramas, nos quais as isométricas, as isobáricas, as isotérmicas, isodinâmicas (energia constante) e as isentrópicas de um gás perfeito são linhas retas, Gibbs se concentra sobre outro diagrama de maior interesse no presente contexto. Trata-se do diagrama entropia×volume que possui grande relevância na representação de processos em que coexistem duas ou três fases de uma mesma substância. Nesses casos, todos os processos são tais que a temperatura e a pressão permanecem constantes como condição da coexistência das diferentes fases, mudando apenas a entropia do conjunto e o volume das

partes. Qualquer sequência cíclica de processos, desde que limitada a variações muito pequenas, pode ser aproximada da representada no diagrama entropia×volume, ao lado, onde nos vértices são indicadas as energias do sistema. Em um processo isentrópico, como o que faz a energia do sistema variar de U_1 para U_2 , o mesmo vale para o processo representado pelo

segmento que liga U_3 a U_4 , a quantidade de calor trocada é nula (as transformações isentrópicas são também adiabáticas, mas o inverso nem sempre é verdadeiro). Desse modo, segundo a equação (4.1), o trabalho produzido é igual à variação da energia. O trabalho produzido em cada processo do circuito retangular é, portanto, U_2-U_1 , 0, U_4-U_3 , 0, e a soma $U_2-U_1+U_4-U_3$, equivale ao trabalho total produzido. Como o retângulo é infinitamente pequeno, os lados horizontais e verticais podem ser designados, respectivamente, por dV e dS . Este limite autoriza escrever a expressão do trabalho total em termos da energia como uma subtração da forma $\{[d(U_2-U_1)/dV-d(U_4-U_3)/dV]/dS\}dVdS$, que não é mais que a derivada em relação à entropia da derivada em relação ao volume, ou seja, é uma derivada segunda. O trabalho total vem assim expresso por $-(d^2U/dVdS)dVdS$. Este argumento pode ser tudo menos óbvio. Seja como for, é este que vem operado por Gibbs para estabelecer a escala de trabalho e calor em um diagrama entropia×volume como $-d^2U/dVdS$. A comparação entre o primeiro teorema e a diferencial total da energia conduz a duas relações $p=-dU/dV$ e $T=dU/dS$, que, inseridas na fórmula da escala, acarretam a simplificação da mesma para:

$$-\frac{d^2U}{dVdS} = \frac{dp}{dS} = -\frac{dT}{dV}$$

que possibilita a análise do comportamento da substância nos processos de mudança de fase de modo simples e visual através da representação gráfica do coeficiente dp/dS (cf. GIBBS 1931, pp. 22-31). O que nos tange aqui é notar que Gibbs se beneficia da mencionada confluência entre física e análise matemática para simplificar e investigar as propriedades de substâncias em processos de mudança de fase. Este ganho em poder explicativo, além do próprio método diagramático, é um efeito do abandono do trabalho e do calor como funções descritivas dos fenômenos térmicos, preteridos à energia e à entropia do sistema.

Com isso, sobre o artigo *Graphical methods in the thermodynamics of fluids*, pode-se afirmar que o objetivo de Gibbs não era o de construir uma teoria justificada e aplicada através do método sintético (ciclos representados graficamente), mas elencar as propriedades de diagramas que poderiam ser ferramentas de análise úteis em Termodinâmica, sendo que, durante a investigação, ele traz à luz e acomoda, para alcançar os resultados almejados, algumas propriedades analíticas poderosas das funções de estado. O foco, contudo, não repousa sobre estas propriedades, mas sobre o método gráfico ampliado com os novos diagramas ponderados por Gibbs. Apesar do estudo não possuir a extensão desejada para tal afirmação, Gibbs não esita em dizer que “seria fácil, partindo da primeira e da segunda leis da termodinâmica, como

usualmente enunciadas, obter os mesmos resultados sem a ajuda de fórmulas analíticas; conceber, por exemplo, energia, entropia, temperatura absoluta, na construção de diagramas sem a definição analítica dessas quantidades e derivar as propriedades dos diagramas sem a expressão analítica das propriedades termodinâmicas que elas envolvem. Tal linha de pesquisa foi adaptada para mostrar a independência e suficiência do método gráfico, sendo o mesmo menos adequado para examinar as vantagens e desvantagens comparativas dos diferentes métodos gráficos”. Ele, portanto, não só atesta que o método gráfico pode ser de ajuda para a descrição e compreensão de alguns fenômenos térmicos, mas assevera que uma teoria termodinâmica pode ser construída independente e suficientemente por meio deste método sem a necessidade de definições ou fórmulas analíticas. Como já dito, Gibbs não se presta a este empreendimento no presente trabalho, mas identifica a razão de sua possibilidade: “a possibilidade de tratamento da termodinâmica de fluídos pelo método gráfico, como foi descrito, origina-se evidentemente do fato que o estado de um corpo considerado, como a posição de um ponto em um plano, é capaz de duas e somente duas variações independentes” (*Idem*, p. 32). Parte central do método gráfico é, portanto, identificar as variações mais apropriadas para constituir-las nas coordenadas do diagrama descritivo do fenômeno, o qual é otimamente representado por um determinado par de variáveis independentes como ilustrou o exemplo do estudo de uma substância em mudança de estado físico através do diagrama entropia×volume. Neste caso, outros diagramas como pressão×temperatura ou pressão×volume, ou são inócuos pelo sistema não apresentar variações nestas variáveis ou obscurem sobremaneira o exame.

Segundo Gibbs, o ponto de contato entre o método gráfico e o analítico se dá pela dupla possibilidade de representação de processos bidimensionais, os quais podem ser retratados sobre um plano cartesiano com a adequada atribuição das coordenadas ou sobre uma superfície bidimensional parametrada pela entropia e pelo volume conforme indica a equação (4.1). Apesar do anterior exemplo assinalar para o diagrama entropia×volume como o melhor adaptado, a descrição gráfica de um mesmo fenômenos termodinâmicos, incluindo os cíclicos, é múltipla e a escolha do melhor adaptado depende não apenas da natureza do fenômeno, mas também dos dados disponíveis e dos objetivos pretendidos. Outro exemplo pode nos oferecer a ocasião para a análise das

Figura 4.1

contingências relacionadas às representações gráficas. O ciclo de Carnot é um ciclo composto por duas isotérmicas e duas adiabáticas. Como as transformações isentrópicas incluem as adiabáticas, o referido ciclo pode ser representado tanto através de um diagrama pressão×volume quanto através de um diagrama temperatura×entropia. Veja a figura ao lado.

A determinação, por exemplo, do trabalho produzido parece ser mais fácil através do gráfico temperatura×entropia, mas o mesmo exige que a variação da entropia seja conhecida. Esta, no entanto, não corresponde a uma quantidade cuja leitura seja direta, como é a temperatura, ou a partir somente de outras variáveis macroscópicas como a pressão e o volume, como é o trabalho. Outra via é por meio da própria definição $\Delta Q = T\Delta S$, mas então é preciso conhecer as quantidades de calor trocadas com o ambiente. Isso, contudo, exige alargar o cenário do problema para além do fluido de trabalho, uma vez que esta informação requer o conhecimento da relação ambiente-sistema (máquina térmica=fonte+reservatório+fluido de trabalho, onde fonte e reservatório constituem o ambiente ou entorno enquanto o fluido de trabalho é o sistema que se dilata ou se comprime) pelo fato do calor não constituir uma propriedade do sistema como o é a entropia. Esta ampliação do cenário não é do todo desejável, apesar de inevitável. De fato, também o método gráfico implica assumir o propósito de analisar os fenômenos termodinâmicos através das variáveis que constituam propriedades do sistema. Não faz sentido, por exemplo, um diagrama temperatura×calor (quantidade de calor), pois esta última não é uma função de estado, e assim, ao tentar se representar um ciclo no qual o estado termodinâmico final é idêntico ao inicial, graficamente os dois pontos não coincidiriam. O mesmo cálculo, através do gráfico pressão×volume, exige a integração de todas as quatro curvas do ciclo, o que, por sua vez, requer que as formas analíticas destas sejam conhecidas. Assumindo que se trata de um gás perfeito ou similares, isso é possível, senão, deve-se determinar o trabalho através das trocas de calor pela primeira lei. Novamente, ocorre a ampliação do cenário de sistema para ambiente-sistema. Se for para proceder conforme a ampliação, é mais fácil calcular o trabalho através do gráfico (4.1b). Se, pelo contrário, é exequível a restrição ao sistema e as formas analíticas das curvas $p=p(V)$, durante transformações isotérmicas e adiabáticas, são conhecidas, então é mais conveniente calcular o trabalho pelo gráfico (4.2).

A variedade de representações – gráficas ou analíticas – de um mesmo fenômeno é uma propriedade peculiar da termodinâmica, que dimana da diversidade de possibilidades de escolha das duas variáveis independentes entre um grupo de cinco quantidades, V , p , T , U e S . No

método gráfico, os processos são representados sempre como uma curva na forma $y=y(x)$, onde y e x equivalem a quaisquer duas das cinco variáveis termodinâmicas. Obviamente, as variáveis independentes y e x deixam de ser independentes durante o processo descrito por $y=y(x)$, pois o grau de liberdade do sistema diminui para um, justamente como uma curva sobre um plano. No entanto, enquanto em um plano cartesiano as outras variáveis são parâmetros considerados constantes para cada curva $y=y(x)$, como as isotérmicas são hipérboles da forma $pV=RT$ para cada valor de T em um diagrama pressão×volume, em uma superfície, as outras variáveis constituem matematicamente o plano tangente a cada ponto, instaurando por si mesma a possibilidade de uma variedade de descrições dos fenômenos seja pelas variáveis da superfície, seja pelas variáveis do plano tangentes, seja por combinações em par de uma variável da superfície e uma do plano tangente.

Se Gibbs, no primeiro artigo, põe em foco o método gráfico, no segundo, como que dando continuidade à pesquisa, ele dedica-se a desenvolver o método analítico sem chamá-lo assim. Em *A method of geometrical representation of the thermodynamic properties of substances by means of surfaces*, como o próprio título indica, ele traduz as leis da termodinâmica em termos de geometria, de geometria analítica, inaugurando os trabalhos para a construção de uma teoria termodinâmica analítica axiomáticamente organizada. A primeira frase deste trabalho traz à luz um conceito que era implícito em Clausius e que acompanha a termodinâmica desde então: “as principais propriedades termodinâmicas de um fluido são determinadas pelas relações que existem entre o volume, pressão, temperatura, energia e entropia de uma massa de fluido em um estado de equilíbrio termodinâmico” (*Idem*, p. 33).

Segundo Gibbs, as variáveis termodinâmicas são definidas somente em um estado de equilíbrio. Fora deste, não há termodinâmica em sentido gibbsiano. Tal conjectura suscita uma questão de extrema relevância: se as variáveis termodinâmicas são definidas nos estados de equilíbrio, o que dizer a respeito delas quando o sistema está sofrendo uma transformação que leva de um estado de equilíbrio a outro diferente? A resposta é embaraçante: nada, não se pode afirmar nada de um sistema durante semelhante processo. Trata-se de um autêntico empecilho! Mas deixemo-lo momentaneamente de lado para voltar o olhar para atrás. Clausius não fez uso do termo equilíbrio no sentido e com o alcance empregado por Gibbs, embora, na teoria mecânica do calor, este conceito compareça implicitamente como parte da definição de pressão. O artigo é *On modified form of the second fundamental theorem in the mechanical theory of heat* (IV Memoir), de 1854, e o contexto é o da análise do primeiro teorema, que, para ciclos,

vem reduzido a $Q=W$: “Para atribuir formas especiais à equação (I) [$Q=W$], nas quais possam ser expressas definidas propriedades dos corpos, nós devemos fazer especiais suposições a respeito das influências externas às quais o corpo está exposto. Por exemplo, assumimos que a única força exterior, ou pelo menos a única que requer alguma consideração na determinação do trabalho, é uma pressão exterior que é normal à superfície em todas as partes, e igualmente intensa em todos os pontos. Assumimos também que a pressão mude sempre muito gradualmente, de modo que em cada momento ela diferencie muito pouco da força expansiva oposta do corpo e ambas possam ser consideradas iguais. Assim, a pressão constitui uma propriedade do próprio corpo, que pode ser determinada de suas outras propriedades contemporâneas” (CLAUSIUS 1968, p. 114). Segundo o texto, a condição para poder se atribuir ao corpo, como um fluido, uma medida de pressão obtida a partir de medidas externas, como as feitas sobre o recipiente que contém o fluido, é que as forças internas exercidas pelo corpo sejam contrabalançadas pelas forças externas mensuráveis exercidas sobre o recipiente. A pressão interna não é diretamente mensurável; o efeito externo, sim. Tal medida é realizada, no entanto, exercendo uma pressão mensurável contrária sobre o recipiente que seja igual, ou muito aproximada em módulo, à pressão interna. A igualdade entre a pressão interna e externa faz com que a expansão ou contração do fluido ocorra gradual e uniformemente. Em uma palavra, em equilíbrio. A condição de equilíbrio é, portanto, implicitamente presente em Clausius e define a mensurabilidade da pressão do fluido.

A descrição oferecida se encaixa à perfeição na lógica do princípio de d'Alembert. Há muitas páginas atrás, mostramos como a segunda lei de Newton foi manejada por d'Alembert para formular o princípio das velocidades virtuais, o qual permite estender o precioso conceito de equilíbrio de sistemas estáticos para sistemas dinâmicos. Esta extensão proporcionou a organização da mecânica conforme o formalismo analítico de Lagrange. Algo semelhante ocorre com a Termodinâmica, quando as propriedades do fluido passam a ser determinadas pelas variáveis em um estado de equilíbrio, o qual possui três projeções: uma mecânica, uma térmica e uma química. Clausius, segundo o texto acima, restringe o equilíbrio somente à projeção mecânica em que a pressão do fluido é auferida por medidas externas do recipiente. As outras duas permanecem-lhe alheias. É Gibbs quem as integra em um trabalho posterior, reproduzindo o mesmo procedimento adotado por Clausius em que a mensurabilidade de uma variável é parte integrante da definição de estado de equilíbrio e viceversa. Dessa forma, as quantidades V , p , T , U e S tornam-se também propriedades dos corpos.

No estado de equilíbrio, a ação externa é ajustada propositalmente para contrabalançar a ação interna e assim servir como instrumento de medida. A consequência é que o sistema evolui gradual e uniformemente, como um corpo, sobre o qual o somatório das forças é nulo, que progride lentamente com velocidade constante. A isso parece se referir Clausius quando diz que a pressão deve mudar sempre muito gradualmente, e com a pressão, todos os processos devem ser tais que a mudança dos valores das quantidades ocorra lenta e gradualmente. No contexto da teoria de Carnot, tais processos foram designados como quase-estáticos ou de quase-equilíbrio. A ideia é que entre dois estados separados por uma diferença finita nos valores das quantidades termodinâmicas sejam introduzidos uma série de estados também de equilíbrio cuja diferença nos valores das mesmas quantidades entre estados vizinhos seja infinitesimal.

Este expediente foi adotado por Carnot para fazer com que sua máquina térmica funcionasse também de modo inverso. Vejamos: “para produzir força motriz pela passagem de calórico do corpo A para o corpo Z, sendo a temperatura do último corpo muito diferente daquela do anterior, nós devemos imaginar uma série de corpos B, C, D... de temperaturas intermediárias entre aquelas de A e Z, e selecionar as diferenças de A para B, de B para C, etc, como indefinidamente pequenas. O calórico vindo de A chegaria a Z somente após passar por B, C, D, etc, e depois de desenvolver em cada estágio a máxima força motriz. As operações inversas seriam então inteiramente possíveis...” (CARNOT 2005, p. 27). Não é que, simplesmente, o calórico passe por corpos com temperaturas intermediárias como ocorre na condução. Entre A e B há uma diferença muito pequena de temperatura de onde decorre a produção de força motriz devido à passagem do calórico. Cada par de pontos vizinhos funciona como uma máquina que produz sempre a máxima quantidade de efeito mecânico. A série de pontos entre A e Z constitui uma associação em série de máquinas, onde ciclos de Carnot vão se completando à medida que o calórico passa de um ponto a outro, mas estes ciclos são todos independentes entre si, completando-se autonomamente a despeito dos pares de pontos vizinhos. Algo análogo acontece com os processos quase-estáticos. Cada estado intermediário é um estado de equilíbrio independentemente de seus vizinhos.

Portanto, seja a ideia de equilíbrio como parte da definição das quantidades termodinâmicas, seja a ideia de equilíbrio associada aos processos quase-estáticos, encontram-se ambas ecoadas em autores anteriores a Gibbs. A novidade que o conceito de equilíbrio traz à teoria de Gibbs vai além de uma simples compilação e explicitação de ideias esboçadas em tempos passados; a novidade é a concatenação das leis fundamentais da termodinâmica com o

cálculo variacional, repercutindo sobre a natureza matemática da teoria. Esta dimensão própria que o conceito de equilíbrio assume em Gibbs é, contudo, de difícil explicitação, pois exige a dissecação das partes e da comparação com o análogo em Mecânica. *Alea iacta est!*

Dando continuidade ao estudo do segundo artigo de Gibbs, ainda na primeira página, há outra passagem de enorme importância para a compreensão do carácter geométrico da teoria: “Mas todas as relações que existem entre estas cinco quantidades para cada substância (três relações independentes) podem ser deduzidas de uma única relação existente entre o volume, a energia e a entropia” (GIBBS 1931, p. 33). Esta ‘única relação’ possui valor de princípio, pois todas as outras relações entre as quantidades podem ser deduzidas dela. Não se trata de nenhuma novidade. A relação fundamental é a primeira lei escrita em termos da energia, da entropia e do volume, como já indicado na equação (4.1), onde o primeiro termo à direita da igualdade corresponde à definição de entropia para processos reversíveis $dQ = TdS$ e o segundo termo ao trabalho mecânico $dW = -pdV$. Por outro lado, a comparação entre a diferencial total da energia com (4.1) conduz diretamente às identidades:

$$T = \left(\frac{dU}{dS} \right)_V \quad p = - \left(\frac{dU}{dV} \right)_S \quad (4.2)$$

Estas são as três relações independentes, onde a variável subscrita indica que a derivada entre parênteses é determinada durante um processo em que esta variável permanece constante. Fica claro, portanto, que o objetivo não é mais matematizar os teoremas fundamentais da termodinâmica. Estes são dados e há o potencial de, a partir deles, derivar outras relações entre as quantidades termodinâmicas na condição de equilíbrio, em um movimento descendente de dedução da variedade das relações empíricas da unicidade de um princípio. Entra em cena, então, a geometria através da representação da relação entre energia, entropia e volume por uma superfície: “agora, a relação entre volume, entropia e energia pode ser representada por uma superfície” (*Idem*, p. 33). As coordenadas V , S e U ocupam, respectivamente, os lugares dos eixos x , y e z . Com isso, “a temperatura e a pressão do estado representado por cada ponto da superfície são iguais, respectivamente, às tangentes da inclinação da superfície em relação ao plano horizontal (plano $V \times S$) do ponto”, como medidas em planos perpendiculares aos eixos V e S . Então, as derivadas (4.2) definem o plano tangente a cada ponto da superfície: “O plano tangente a cada ponto indica a temperatura e a pressão do estado representado” (*Idem*, p. 34).

Os planos são ferramentas indispensáveis para a análise de superfícies. Por exemplo, na

superfície representada pela equação (4.1), o plano $V=0$ não é arbitrário enquanto os planos $S=0$ e $U=0$ são, sim, arbitrários, pelo fato da entropia e da energia serem definidos a mesmos de uma constante. Isso faz com que a superfície possua propriedades concernentes ao plano $V=0$, como localizar-se completamente na parte positiva deste, enquanto inexistem propriedades associadas aos planos $S=0$ e $U=0$. Os planos não necessitam ser secantes para revelar algo sobre a superfície. Os planos tangentes são igualmente relevantes. Quando uma substância se encontra, por exemplo, em um estado heterogêneo, ela pode ser entendida como composta por partes homogêneas, como um corpo em que as fases sólida, líquida e gasosa coexistem em equilíbrio termodinâmico. Nesta situação, as partes homogêneas correspondem a superfícies primitivas que combinadas constituem a superfície derivada ou estado heterogêneo da substância. A cada fase corresponde uma parte (ou região) da superfície, caracterizada por um domínio ou conjunto de valores do volume e da entropia que definem o respectivo estado. Com esta escolha de variáveis independentes, a energia é determinada a partir do volume e da entropia através de (4.1). Obviamente, poderia ser diferente. Cada superfície primitiva (cada região homogênea) possui um vértice que corresponde a toda a substância naquela fase. São portanto pontos de completa solidez, liquidez ou vaporização da substância, que, dispostos paralelamente ao eixo U , indicam os pontos de extrema energia, os quais apresentam diferentes alturas visto que o estado de agregação das moléculas altera a energia da substância.

Enquanto, o volume, a entropia e a energia total da substância são dados, respectivamente, pela soma do volume, da entropia e da energia das partes, a temperatura e a pressão das partes e do todo são definidas somente no equilíbrio, entendido explicitamente como equilíbrio que é ao mesmo tempo térmico, igualdade entre as temperaturas das partes, e mecânico, a substância encontra-se sob uma mesma pressão. Esta situação sugere que o estado de coexistência das três fases pode também ser representado por uma superfície derivada, obtida a partir das superfícies primitivas. A técnica é intuitiva. Os três vértices das superfícies primitivas, correspondentes aos estados de completa solidez, liquidez e vapor da substância, podem ser ligados por três segmentos de reta, formando um triângulo, que pertence ao plano tangente comum aos três vértices, ou seja, indicam uma região de mesma temperatura e pressão com os valores do volume, entropia e energia do todo equivalente à soma dos respectivos valores das partes. Este triângulo é a superfície derivada referente à substância composta por uma parte líquida, uma sólida e uma gasosa em equilíbrio termodinâmico.

Agora é fácil julgar sobre a natureza do equilíbrio termodinâmico. Para tanto, é preciso

relacionar geometria e física através de uma configuração experimental, sendo que a proposta por Gibbs é de não equilíbrio inicial, onde um corpo, a uma temperatura e pressão iniciais diferentes da temperatura e da pressão, supostas constantes, do meio onde aquele se localiza, termina por adquirir a temperatura e a pressão do meio. O estado de um corpo em equilíbrio, e somente em equilíbrio, é representado por um ponto na superfície termodinâmica. Como a temperatura e a pressão finais deste são as mesmas do meio circundante – situação de equilíbrio –, o plano tangente e a posição relativa da superfície tornam-se as variáveis para a avaliação da estabilidade do sistema. Por exemplo, “se a forma da superfície é tal que ela esteja toda acima do plano tangente exceto por um único ponto de contato, o equilíbrio é necessariamente estável” (*Idem*, p. 42). As razões geométricas da estabilidade são nítidas e acabam por informar os outros tipos de equilíbrio: se a superfície tem uma forma tal que toda ela se encontra abaixo do plano tangente, o equilíbrio é instável. Quando, por fim, a superfície corta o plano tangente em mais de um ponto, geralmente uma curva sobre a superfície, o equilíbrio é neutral.

Estas técnicas, aplicadas ao caso de uma substância em parte sólida, em parte líquida e em parte vapor, permitem uma representação geométrica minuciosa das fases através dos limites de estabilidade absoluta e de uma caracterização clara e breve dos pontos críticos. A superfície primitiva, neste caso, possui um plano tangente triplo que a toca nos três pontos que representam os estados que podem existir em contato. Estes são pontos de equilíbrio estável. Portanto, a superfície, à exceção dos referidos pontos, encontra-se toda acima desse plano tangente, a partir do qual os limites de absoluta estabilidade são traçados, fazendo-o desconectar-se de um dos pontos tangentes e arrastando-o para cima mantendo o contato tangente com os outros dois pontos. O resultado desse transporte do plano tangente sobre a superfície é que esta é marcada por curvas que indicam os limites de absoluta estabilidade entre as fases referentes aos pontos a partir dos quais o plano tangente foi arrastado. Aproveitando-se de outros estudos, Gibbs afirma que “o deslocamento do plano tangente duplo sobre a superfície tem necessariamente um fim. O local onde os dois pontos de contato se encontram é o ponto crítico” (*Idem*, p. 45). O movimento do plano duplamente tangente em direção ao ponto crítico mostra que o valor da curvatura da superfície diminui, mudando de sinal no ponto crítico, o que equivale a dizer que a posição relativa do plano tangente em relação à superfície é trocada: esta passa a se encontrar abaixo daquele, indicando a passagem de uma região, no que diz respeito ao equilíbrio, de estabilidade para instabilidade. Outros dados e técnicas podem ser agregados à presente discussão, como o limite de instabilidade essencial, para ilustrar que a “superfície é

contínua, em todas as partes côncava para cima exceto onde ela é plana, e possui um único valor de U para cada par V e S ” (*Idem*, p. 48).

Apesar de breve e, em alguns pontos, pouco claro, *A method of geometrical representation of the thermodynamic properties of substances by means of surfaces* constitui um autêntico marco na história da termodinâmica, cuja relevância não se firma sobre inovações conteudísticas concernentes novos conceitos ou novas leis, mas à novidade da linguagem segundo a qual a teoria vem representada, a saber, geometricamente. A geometria constitui a linguagem da modificada teoria. O termo ‘modificada’ serve para sublinhar as características específicas da teoria de Gibbs em relação à de Clausius. Estas características, apesar de encoadas na teoria mecânica do calor, podem ser ditas pertencer mais propriamente à versão gibbsiana da termodinâmica, pois é esta que vem organizada a partir dos princípios relacionados aos conceitos de energia e entropia. De fato, os termos calor e ciclos (máquinas) estão praticamente ausentes no presente trabalho, caracterizando a teoria de Gibbs como uma formulação alternativa da termodinâmica. A presença de um par ou outro, como conceitos fundamentais, está mais relacionado com o modo como se quer organizar e representar a teoria termodinâmica, decisão que atende a critérios racionais e heurísticos. Há sim, aqui, uma modificação, mas uma sutil modificação, cujas repercussões serão sentidas vivamente no seguinte trabalho de Gibbs.

A formulação de Gibbs da termodinâmica emprega como linguagem a geometria, a qual, como qualquer linguagem, possui tanto um aspecto sintático quanto um aspecto semântico. Sintaticamente, a teoria e os fenômenos explicados à luz desta são representados por elementos geométricos como pontos, retas, curvas, planos e superfícies. Com a manipulação destes, especialmente dos planos que servem para marcar pontos ou traçar curvas sobre a superfície, são indicadas as curvas com planos tangentes comuns, as regiões de diferentes tipos de equilíbrio e os pontos críticos. Em outras palavras, estes são os parâmetros para descrição e investigação das propriedades das superfícies. Semanticamente, a linguagem geométrica remete, graças à analogia entre a primeira lei de acordo com a equação (4.1) e a forma analítica geral das superfícies, para outros significados, para um particular subconjunto dos fenômenos físicos, para conceitos e princípios que proporcionam a descrição e investigação das propriedades termodinâmicas dos corpos. Obviamente, quando se fala da formulação de Gibbs da termodinâmica, sublinhando a palavra termodinâmica, a linguagem geométrica adquire automaticamente uma conotação física específica, que faz com que a teoria de Gibbs seja mais

que uma concreta recompilação da teoria das superfícies, que seja uma teoria termodinâmica. Contudo, é conveniente pensá-la como composta em uma linguagem cuja sintática é geométrica e a semântica é física, pois assim se torna natural a abordagem do próximo trabalho de Gibbs.

4.2 A termodinâmica analítica de Gibbs

Desde o século XVII, o método cartesiano havia duplicado o modo de representar os elementos da geometria pura. Pontos, retas e curvas sobre um plano, por exemplo, além da representação gráfica típica, passam a ser também descritos analiticamente como (x,y) , $y=ax+b$ e $y=y(x)$. As técnicas da geometria analítica possibilitaram representar algebricamente os problemas da geometria de modo rápido e simples. O que faz Gibbs em seu terceiro trabalho é passar a termodinâmica de uma representação geométrica para uma representação analítica. Tal passagem, no entanto, não é explícita, tampouco mencionada em *On the equilibrium of heterogeneous substances*. A transição da sintaxe geométrica para a analítica é constatada pelo leitor de *The collected works of J. Willard Gibbs* ao passar do segundo para o terceiro trabalho do primeiro volume dessa obra. Sem a leitura dos dois trabalhos, a termodinâmica de Gibbs vem associada a somente uma das referidas representações. Do ponto de vista histórico, isto significa que a Gibbs deve ser atribuída a primeira versão de uma termodinâmica geométrica, rudimentar, é verdade, em relação às técnicas mais modernas, mas patente enquanto projeto. Cerca de um século depois, autores como Robert Hermann e Robert Mrugała executaram o projeto de Gibbs, com a segunda lei exibida segundo a caracterização de Carathéodory, construindo a termodinâmica através de formas diferenciais exteriores sobre estruturas matemáticas do tipo *contact manifold*. Na verdade, Mrugała parece desconhecer a dupla representação da termodinâmica de Gibbs quando afirma que sua geometrização “fornece um claro significado geométrico aos parâmetros intensivos, ou seja, estes representam as variáveis conjugadas às extensivas com respeito à forma de contato” (MRUGAŁA 1978, p. 424). Em outras palavras, o que ele vem a dizer é que a temperatura e a pressão definem o plano tangente a cada ponto da superfície termodinâmica. Como foi mostrado, esta é uma das ideias basilares de *A method of geometrical representation of the thermodynamic properties of substances by means of surfaces*.

Formalmente, a termodinâmica vem assimilada à geometria, melhor, reduzida ao caso particular de um C^∞ submanifold mapping $\varphi: R^2 \rightarrow R^5$, tal que $\varphi^*(\theta)=0$, sendo a forma linear um

operador diferencial $\theta = dU - TdS - pdV$. Se assim a termodinâmica vem rigorosamente axiomatizada, em compensação, ela passa a requerer o domínio de uma avançada linguagem matemática, mais especializada, mais abstrata, mais restrita. A consequência é que a termodinâmica torna-se uma matéria de especialistas, menos acessível nessa formulação a estudantes universitários e profissionais menos afeitos à linguagem da teoria de *manifold* e dos operadores diferenciais. Como exposta, a questão pode assumir a forma de um embate interno à comunidade científica e como esta justifica sua própria atividade diante da sociedade. Aqueles que privilegiam os valores cognitivos, para usar uma terminologia cara a Lacey, defenderiam e louvariam os artífices de semelhantes formalizações como promotores da autêntica atividade científica entendida como classificação do conhecimento em estruturas cada vez mais gerais e abstratas. Ao contrário, os que favorecem os valores sociais, também atinentes à atividade científica, tenderiam a criticar este tipo de conquista na medida em que representam um encerramento da ciência e dos cientistas sobre si mesmos. Esta questão parece ser interessante, sobretudo se se tem em conta que o estudo da ciência exige sempre certa especialização, mas que a compreensão de certos fenômenos pode demandar diferentes graus de especialização de acordo com uma teoria ou outra, apresentando-se, desse modo, como duas propostas pedagógicas. Na primeira, aproveitando-se do atual exemplo, o estudante se especializaria em geometria; os outros saberes seriam agregados como casos particulares interpretados de forma mecânica, ou termodinâmica, ou eletromagnética, ou outra qualquer. Na segunda, o percurso seria o contrário. O estudante entraria em contato com as teorias mais simples e, em alguns casos, intermediárias de vários ou todos os campos da Física, adquirindo uma visão geral e equilibrada da mesma. O ensino superior de Física, no Brasil, é organizado de acordo com a segunda proposta. No entanto, se a atividade científica é entendida cada vez mais como ampliação das estruturas de classificação e compreensão dos fenômenos físicos, não é descabida uma mudança de paradigma pedagógico da segunda para a primeira proposta. Sem dúvida, ambas possuem pros e contras, mas com isso já fomos longe demais nesse pequeno desvio de rota. É preciso voltar!

Após asseverar que a compreensão das leis que governam os sistemas materiais é em muito facilitada pela consideração da energia e da entropia, Gibbs acrescenta que isso se dá tanto pelas relações externas do sistema com o ambiente – as trocas de calor e de trabalho com o ambiente redundam equivalentemente em variação da energia –, quanto pelas relações internas. Para ilustrar a natureza das relações internas, Gibbs acude a uma analogia que passa

quase inadvertida. Melhor ir direto ao texto: “Como no caso de sistemas mecânicos simples que são capazes de uma única classe de ação sobre o ambiente, a saber, a realização de trabalho mecânico, a função que expressa a capacidade do sistema para esta classe de ação também assume a parte principal na teoria de equilíbrio, a condição de equilíbrio sendo aquela que a variação desta função é nula; então, em um sistema termodinâmico que é capaz de duas classes diferentes de ação sobre o ambiente, as duas funções que expressam a dupla capacidade do sistema proporcionam um critério quase igual de equilíbrio” (GIBBS 1931, p. 55). Os sistemas termodinâmicos, tal como os mecânicos, são capazes de ação sobre o ambiente, mas, enquanto os mecânicos são capazes de uma única ação, a realização de trabalho sobre o ambiente, os termodinâmicos são capazes de uma dupla ação, a realização de trabalho e despendimento de calor. A capacidade do sistema de agir sobre o ambiente é expressa funcionalmente: uma função se a classe de ação é única, duas se a classe de ação é dupla. Então entra em jogo a analogia com a mecânica, mas a mecânica analítica.

O que segue em *Equilibrium of heterogeneous substances* é um desdobramento da analogia dinâmica, a saber, caracterização dos sistemas por funções, condição de equilíbrio e multiplicidade de representações por meio das transformações de Legendre. Antes de tudo, aos sistemas termodinâmicos são atribuídas duas classes de efeitos, trabalho e calor, correspondendo cada uma a uma função característica, as quais são, respectivamente, a energia U e a entropia S . A segunda é dada pela expressão $dS=dQ/T$, para processos reversíveis, enquanto a primeira, para sistemas homogêneos, é fornecida pela primeira lei $dU=TdS-pdV$, a qual desvela ao mesmo tempo que ambas não são independentes uma da outra. A energia pode ser escrita como uma função $U(S,V)$ ou a entropia como uma função $S(U,V)$, representando ambas perfeita e completamente o sistema. Seja uma ou outra, a que é escolhida como função característica do sistema é dependente da outra como uma variável independente, juntamente com o volume. Portanto, apesar dos sistemas termodinâmicos possuírem duas classes de efeitos, onde cada classe é expressa por uma função, cada função caracteriza perfeita e completamente o sistema, obviamente de formas diferentes.

A duplicidade das classes de efeito e a equivalência representativa das funções características introduz uma ligeira alteração, em relação à mecânica analítica, na formulação e no significado da condição de equilíbrio. Para começar, a energia e a entropia não precisam ser integradas no tempo, como ocorre com a lagrangiana e a hamiltoniana, para constituir a ação da qual são derivadas as equações de movimento através da imposição da estacionariedade. O

princípio variacional é aplicado diretamente sobre a energia e a entropia. Para prosseguir, a ideia de equilíbrio na mecânica analítica está associada à ideia de convergência das infinitas trajetórias virtuais no intervalo de integração para a trajetória física real, que coincide com os valores estacionários da ação, enquanto a ideia de equilíbrio na termodinâmica expressa a condição de igualdade entre os valores das variáveis intensivas das partes constituintes do sistema. Para rematar, a condição de equilíbrio, falando estritamente, é descrita como a condição de estacionariedade dos valores da ação, na mecânica analítica, e como a condição de estabilidade dos valores da energia e da entropia, na teoria de Gibbs. Não é por nada que Gibbs a chama de critério de equilíbrio e estabilidade (cf. *Idem*, p. 56). Este complemento, [critério de equilíbrio] ‘e estabilidade’, que passa quase despercebido, é de extrema relevância para a compreensão dos próprios critérios e para marcar que as ideias do anterior trabalho de Gibbs continuam a inspirá-lo no atual.

Em *A method of geometrical representation of the thermodynamic properties of substances by means of surfaces*, Gibbs afirmara que todos os pontos da superfície $dU=TdS-pdV$ são pontos de equilíbrio, os quais podem ser ulteriormente classificados como estáveis, instáveis ou neutros – os pontos críticos são também pontos de equilíbrio estável –, dependendo da posição relativa entre a superfície e o plano tangente. Portanto, pensando geometricamente, o referido critério não serve para identificar os pontos de equilíbrio termodinâmico, pois todos ali são pontos de equilíbrio – a termodinâmica de Gibbs é em sentido pleno uma *Equilibrium thermodynamics*, título empregado por de C. J. Adkins para seu livro; serve, sim, para definir as regiões de equilíbrio estável. Nesse sentido, o que o critério de Gibbs define especificamente são as regiões de estabilidade da superfície, representada seja por $S(U,V)$ seja por $U(S,V)$, sendo que para cada representação o critério é descrito de modo a evidenciar a dependência funcional entre a energia e a entropia, como segue: “Para o equilíbrio de qualquer sistema isolado é necessário e suficiente, para todas as possíveis variações de estado do sistema que não alteram sua energia, que a variação de sua entropia seja zero ou negativa”, quando o sistema é representado pela entropia, ou, “para o equilíbrio de qualquer sistema isolado é necessário e suficiente, para todas as possíveis variações de estado do sistema que não alteram sua entropia, que a variação de sua energia seja zero ou positiva” (*Idem*, p. 56), quando o sistema é representado pela energia. Como as representações, os critérios também são absolutamente equivalentes.

O presente esclarecimento presta a evitar o erro de interpretar como equilíbrio somente

os pontos de extremos dos processos representados sobre superfícies $S(U, V)$ ou $U(S, V)$. Tudo sobre elas está definido como estando em equilíbrio, diferenciando-se somente no que diz respeito à estabilidade, à instabilidade e à neutralidade do equilíbrio. Reforçando, os citados critérios estabelecem a condição de estabilidade, que, como tal, caracteriza as regiões em torno de um ponto de mínimo de uma superfície $U(S, V)$. Para uma superfície $S(U, V)$, o ponto em torno do qual o equilíbrio é estável não é de mínimo, mas de máximo. Isso parece contradizer a caracterização dos equilíbrios feita em *A method of geometrical representation*, onde os pontos de máximo definem regiões de equilíbrio instável e não estável. A aparente contradição não passa de uma confusão de fácil dissolução. Toda a análise de *A method of geometrical representation* se concentra sobre superfícies $U(S, V)$, cujas regiões são classificadas em relação ao equilíbrio por razões físicas e não geométricas. De fato, equilíbrio é um conceito físico, analogamente transferido à geometria. Por exemplo, uma esfera, sujeita à gravidade, cujo movimento é circunscrito a um poço parabólicoide (elíptico), encontra-se em equilíbrio no vértice inferior ou altura mínima do poço. Nos outros pontos a esfera não se encontra em equilíbrio, atuando sempre sobre ela uma força resultante que tende a restituí-la à posição de equilíbrio. Se não há forças dissipativas, a esfera continuará a se mover em torno do ponto de equilíbrio, como que aprisionada no poço. Se há forças dissipativas, a esfera irá perdendo energia até repousar sobre o ponto de equilíbrio. Este ponto é chamado ponto de equilíbrio estável, pois a esfera está estavelmente ligada a este ponto graças à força da gravidade que funciona como uma força restauradora. Pelo contrário, quando a esfera está equilibrada, literalmente, sobre o vértice de um parabólicoide (elíptico) com a concavidade voltada para baixo, o pico é também um ponto de equilíbrio, mas de equilíbrio instável, pois a força da gravidade não atua mais como uma força restauradora. A esfera, uma vez apartada do pico, afasta-se sem cessar deste movida pela força da gravidade. Há ainda a possibilidade da esfera mover-se sobre um plano horizontal. Este tipo de equilíbrio é denominado neutro, pois a força da gravidade não influencia o estado de movimento da esfera, no caso de não existirem forças dissipativas. As superfícies sobre as quais a esfera se move, aqui apontadas, são físicas (terrestres) e não correspondem às superfícies $U(S, V)$ da teoria de Gibbs. Sobre aquelas, somente alguns pontos ou regiões correspondem ao estado de equilíbrio, onde a força resultante sobre a esfera é zero. Sobre estas, todos os pontos são de equilíbrio. Sobre aquelas, os picos e os vales correspondem respectivamente aos pontos de equilíbrio instável e estável. Sobre estas, os picos e os vales definem respectivamente regiões de equilíbrio instável e estável. Sobre aquelas, a atuação da força da gravidade como força

restauradora ou não, com a consequente caracterização da região como pico ou poço, se reflete sobre a forma da energia potencial gravitacional. Sobre estas, cada ponto é definido pela energia do sistema $U(S,V)$. A continuação desta sequência de comparações conduziria, corretamente, que, para a analogia entre a física e a geometria, a superfície deve representar a energia do sistema. Caso a superfície represente outra função física, como a entropia, a analogia deve ser alterada. A intuição para a nova analogia vem da própria termodinâmica, da tendência à dissipação da energia mecânica, e do conceito de entropia, que tende a um máximo. A intuição remonta então a William Thomson e a Clausius. O critério de estabilidade de Gibbs para a entropia não faz mais que reconhecer esta realidade: as regiões de estabilidade das superfícies $S(U,V)$ se dão nas proximidades dos pontos de máximo.

Como ilustração, em processos nos quais a energia se mantém constante, a variação da entropia pode ser zero ou negativa, isto é, se em um processo a variação da energia é zero, $\Delta U=0$, então $\Delta S \leq 0$, sendo esta situação perfeitamente inversível, ou seja, se $\Delta S=0$, então $\Delta U \geq 0$. Os dois critérios são perfeitamente equivalentes e a aplicação de um ou de outro responde apenas a uma questão de conveniência em relação à especificidade do fenômeno analisado. Há, aqui, certa liberdade de representação dos processos, a escolha da qual depende somente de razões de conveniência. Após a demonstração de seu critério de equilíbrio, Gibbs inicia a construção matemática de um novo edifício. Do mesmo modo como a superação da barreira ontológica que separava calor e trabalho possibilitou o estabelecimento e a matematização do princípio da conservação da energia, o estabelecimento do critério de equilíbrio possibilitou a unificação e concomitante matematização das duas leis da termodinâmica. Semelhante avanço, porém, é possível graças à opção de se tentar descrever o sistema por meio das propriedades das substâncias de trabalho. Energia, entropia e outras grandezas descrevem, agora, propriedades do vapor, gás ou líquido de trabalho e não mais de reservatórios, ou de recipientes, ou regeneradores. Na verdade, Gibbs fala apenas de matéria homogênea ou heterogênea, sem se referir a outros dispositivos (cf. *Idem*, p. 63). Isso não significa que ele prescinda de parâmetros extensivos – parâmetros macroscópicas que se compõem através da soma das partes, como é o caso do volume, da massa de uma substância –, mas sim que estes confluem para a definição da energia e da entropia.

Os critérios de equilíbrio de Gibbs são princípios de extremização. Dizer que um sistema isolado alcança o estado de equilíbrio estável em processos nos quais a entropia permanece constante quando a variação de sua energia seja zero ou positiva, significa que a

energia também não mudou ou que aumentou em relação ao estado de equilíbrio anterior: $\delta U \geq 0$. Se o estado de equilíbrio anterior não é aquele cuja energia é a mínima, então o processo, a entropia constante, pode levar o sistema a um estado cuja energia seja menor que a anterior, fazendo com que $\delta U < 0$, o que o critério de Gibbs proíbe (cf. *Idem*, pp. 56-57). Portanto, o critério de equilíbrio e estabilidade aplicado à energia é um princípio de mínima energia, segundo o qual, os valores de equilíbrio estável dos vários parâmetros internos sem vínculos é tal que minimizam a energia para um certo valor da entropia (cf. CALLEN 1985, p. 133). O mesmo raciocínio pode ser reproduzido em relação à entropia, resultando no princípio de máxima entropia. Dessa forma, os critérios de equilíbrio e estabilidade operam como o princípio de Hamilton para a mecânica analítica, ou seja, operam como um princípio variacional. No entanto, à diferença da mecânica, a operação de variação é realizada diretamente sobre as funções energia e entropia. Como os critérios são equivalentes, basta mostrar para um deles como o equilíbrio deriva da variação da energia. Gibbs o faz realçando ainda mais a complexidade dos sistemas termodinâmicos. Ele aplica o princípio variacional para sistemas heterogêneos compostos por n partes, cada uma com uma massa m_i . Esta ampliação representa uma inovação na medida em que a termodinâmica passa a ser também uma termodinâmica química, caracterizada pela condição de equilíbrio químico, além do térmico e mecânico como já ocorria para os sistemas homogêneos descritos por $dU = TdS - pdV$. A partir de então, os sistemas são descritos por:

$$dU = TdS - pdV + \mu_1 dm_1 + \mu_2 dm_2 + \dots + \mu_n dm_n \quad (4.3)$$

onde os coeficientes μ_i são as derivadas parciais da energia em relação a m_i , à semelhança da temperatura e da pressão. O comportamento do sistema passa a ser descrito pelo conjunto de variáveis independentes $S, V, m_1, m_2, \dots, m_n$. Com isso, a representação geométrica do mesmo não se faz mais por uma superfície, mas por uma hipersuperfície $U(S, V, m_1, m_2, \dots, m_n)$. A alteração do espaço de configuração não afeta em nada a forma dos critérios de equilíbrio e estabilidade, pois o aumento das dimensões do espaço é feito preservando a natureza das variáveis independentes, isto é, $m_1, m_2, \dots, m_n$ são também variáveis extensivas. O resultado, como é necessário para a própria consistência interpretativa do sistema, é que a energia continua sendo uma função extensiva, ou seja, a energia de um sistema heterogêneo é a soma da energia dos subsistemas constituintes. Esta propriedade, designada de aditividade, impõe que as funções energia e entropia devem ser de primeira ordem homogêneas nas variáveis extensivas. Tal afirmação implica que a dependência da energia em relação à entropia não é modificada

com o aumento do conjunto de variáveis extensivas de (S, V) para $(S, V, m_1, m_2, \dots, m_n)$. Em outras palavras, os critérios de Gibbs, como proposições que envolvem a variação da energia/entropia ao longo de uma curva isentrópica/isodinâmica não são afetados pela expansão do espaço de configuração a um hiperespaço.

Com esta adaptação, a aplicação do princípio variacional para a determinação dos valores de equilíbrio (estável) das variáveis intensivas se faz diretamente sobre a energia. Para facilitar a visualização do sistema e dos cálculos empregados, vamos considerar um sistema heterogêneo composto por três substâncias homogêneas, designadas pelas respectivas massas m_1, m_2 e m_3 , combinadas diferentemente em três subsistemas representados pelas energias U', U'', U''' , em equilíbrio termodinâmico, confinados em um recipiente com volume fixo. O critério de equilíbrio estabelece que $\delta U' + \delta U'' + \delta U''' \geq 0$. Foi comentado anteriormente a respeito do processo virtual δ e do processo atual d , suas diferenças e equivalências. Agora, o que importa recordar sem muito dispêndio de tempo, é que o processo d é cancelado pelo processo $\int$ (integração). Desse modo, a equação (4.3) pode ser integrada para o presente exemplo, resultando em algo como $U = TS - pV + \mu_1 m_1 + \mu_2 m_2 + \mu_3 m_3$, e em seguida submetida ao processo δ , considerando $T, p, \mu_1, \mu_2, \mu_3$ como constantes, que fornece uma expressão para δU , a qual vem utilizada para escrever a condição $\delta U' + \delta U'' + \delta U''' \geq 0$ como segue:

$$\begin{aligned} & T' \delta S' - p' \delta V' + \mu_1' \delta m_1' + \mu_2' \delta m_2' + \mu_3' \delta m_3' \\ & + T'' \delta S'' - p'' \delta V'' + \mu_1'' \delta m_1'' + \mu_2'' \delta m_2'' + \mu_3'' \delta m_3'' \\ & + T''' \delta S''' - p''' \delta V''' + \mu_1''' \delta m_1''' + \mu_2''' \delta m_2''' + \mu_3''' \delta m_3''' \geq 0 \end{aligned} \quad (4.4)$$

O símbolo de variação incide sempre sobre variáveis extensivas em (4.4). Há uma razão para tanto. As variações das variáveis extensivas para sistemas isolados estão submetidas a fortes vínculos. O acréscimo de qualquer uma delas em um dos subsistemas deve ser compensado com a diminuição da mesma em um ou nos outros dois subsistemas. Por exemplo, dado que o critério em operação é aquele de $\delta U \geq 0$ durante um processo isentrópico, a entropia do sistema mantém-se invariante, ou seja, em termos dos subsistemas, a soma da variação da entropia das partes é nula, $\delta S' + \delta S'' + \delta S''' = 0$. Para as outras variáveis, o raciocínio é ainda mais simples. Como o volume total do sistema é inalterado, a soma da variação do volume dos subsistemas é zero, $\delta V' + \delta V'' + \delta V''' = 0$. Por fim, o isolamento do sistema proíbe que a quantidade total de qualquer substâncias seja modificada. Portanto, a variação de m_1, m_2 ou m_3 em um dos subsistemas deve ser compensada pela variação da mesma substância nos outros subsistemas, de tal modo que $\delta m_i' + \delta m_i'' + \delta m_i''' = 0$, onde i pode assumir os valores 1, 2 ou 3. A introdução

destes vínculos em (4.4) é feita pela substituição, por exemplo, das variações referentes ao terceiro subsistema pelas variações das variáveis extensivas referentes aos dois primeiros subsistemas. Com isso, a equação (4.4) vem escrita somente em termos das variações das variáveis linha e duas linhas. No caso da entropia, a equação (4.4), mais o vínculo $\delta S' + \delta S'' + \delta S''' = 0$, induz que:

$$(T' - T''')\delta S' + (T'' - T''')\delta S'' \geq 0 \quad (4.5)$$

No entanto, pelo equivalente critério de equilíbrio e estabilidade $\delta S \leq 0$, a única possibilidade para que (4.5) seja sempre observada é que os coeficientes das variações sejam eles mesmo identicamente nulos, ou seja, $T' = T'' = T'''$. Aqui interveio a condição $\delta S \leq 0$ que encurtou a necessidade de argumentação. Não é assim para as demais variáveis extensivas. No caso do volume, a equação (4.4), mais o respectivo vínculo, redundam em: ""

$$(p''' - p')\delta V' + (p''' - p'')\delta V'' \geq 0 \quad (4.6)$$

onde os valores que $\delta V'$ e $\delta V''$ podem assumir são quaisquer dentro dos limites do vínculo. Há então três cenários a considerar. O primeiro, o mais simples, é quando $\delta V' \leq 0$ e $\delta V'' \leq 0$. A simplicidade repousa no fato deste cenário corresponder ao caso da entropia, a pouco explorado. Sendo assim, segue que (4.6) é satisfeita se $p' = p'' = p'''$. O segundo cenário é quando $\delta V' \geq 0$ e $\delta V'' \leq 0$. Esta condição sobre as variações do volume implica que $p''' \geq p'$ e $p''' \leq p''$. O terceiro cenário é $\delta V' \geq 0$ e $\delta V'' \geq 0$, de onde os valores da pressão são condicionados por $p''' \geq p'$ e $p''' \geq p''$. Uma rápida olhada pelos resultados originados de cada cenário identifica que o único conjunto de valores válido sempre é $p' = p'' = p'''$ (cf. *Idem*, p. 65). Pode-se aplicar, de modo semelhante, a análise por cenários no caso da massa das substâncias em cada um dos subsistemas, obtendo-se $\mu_1' = \mu_1'' = \mu_1'''$, $\mu_2' = \mu_2'' = \mu_2'''$ e $\mu_3' = \mu_3'' = \mu_3'''$. O equilíbrio químico, portanto, é indicado pela igualdade dos potenciais químicos dos diversos subsistemas para cada substância. Desse modo, o princípio variacional aplicado à energia gera equações variacionais relativas a cada variável extensiva das quais são obtidas relações para cada variável intensiva, que correspondem à condição de equilíbrio e estabilidade do sistema, sendo que da equação variacional para a entropia é derivada da condição de equilíbrio térmico; da equação variacional para o volume se depreende a condição de equilíbrio mecânico; e da equação variacional para as massas dos componentes segue a condição de equilíbrio químico.

O princípio variacional desagua na condição de equilíbrio por meio do vínculo inerente às variáveis extensivas. Tal processo ocorre envolvendo sempre um par de variáveis, sendo uma

extensiva e a outra intensiva, a saber, entropia e temperatura, volume e pressão, massa e potencial químico. As segundas são também chamadas de variáveis conjugadas às respectivas variáveis extensivas. Esta nomenclatura possui uma razão clássica. Na mecânica analítica, o momento generalizado, definido em termos da lagrangiana, é também chamado momento conjugado, isto é, associado à velocidade generalizada através da lagrangiana. Na verdade, a definição do momento conjugado responde à pergunta sobre formulações alternativas da mecânica, sobre a transformada de Legendre da lagrangiana, sobre a mudança de variável que possibilita representar o sistema por meio de equações de movimento de primeira ordem. Esta é:

$$p_i = \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} \quad (4.7)$$

A lagrangiana é função das coordenadas e das velocidades generalizadas. O i -ésimo componente do momento generalizado é portanto a derivada parcial da lagrangiana em relação à i -ésima componente da velocidade generalizada. Não é gratuita esta definição. O momento generalizado é concebido para ser, juntamente com as coordenadas generalizadas, a outra variável da qual depende a função hamiltoniana, a qual se relaciona com a lagrangiana através de uma transformação de Legendre. Nesta, o produto da velocidade pelo momento generalizado, indica o par de variáveis conjugadas ou trocadas quando se passa de uma representação para a outra. Por exemplo, ao se passar da representação lagrangiana de um sistema, a velocidade generalizada cede lugar ao momento generalizado como variável independente da representação hamiltoniana do mesmo. E viceversa. Com isso, deixamos para trás a caracterização do critério de equilíbrio e estabilidade de Gibbs como um princípio variacional e entramos na diversidade de representações dos sistemas termodinâmicos. É este último quem confere operacionalidade à teoria de Gibbs. O critério de equilíbrio e estabilidade, tal como os princípios variacionais na mecânica, atende a uma demanda por rigor lógico. Na mecânica, especialmente na formulação de Hamilton, o princípio variacional desemboca nas equações de movimento. Se a fórmula geral destas, em termos de uma ou outra função, é conhecida, trata-se apenas de determiná-las e resolvê-las para cada caso. Na teoria de Gibbs ocorre algo semelhante. A condição de equilíbrio e estabilidade é conhecida em seus desdobramentos térmicos, mecânicos e químicos, os quais, uma vez conhecidos, bastam ser aplicados. Não é necessário, diante de cada novo problema, derivá-los e depois aplicá-los. No entanto, na mecânica, do princípio variacional são deduzidas equações de movimento,

enquanto, na termodinâmica, do critério de equilíbrio são definidas as condições de equilíbrio do sistema. As equações de movimento contêm toda a informação sobre o sistema. E as condições de equilíbrio? À resposta a esta pergunta, se contestada positivamente – sim, as condições de equilíbrio contêm toda a informação sobre o sistema –, deve ser acrescentado um questionamento sobre a relevância de tal informação diante de boa parte dos problemas de termodinâmica. As informações mais relevantes que sistemas termodinâmicos, segundo a formulação de Gibbs, podem fornecer são as diversas identidades entre as variáveis extensivas e intensivas, na forma das relações de Maxwell, oriundas das condições de integrabilidade da função energia e as equivalentes obtidas por transformações de Legendre.

Avançamos assim para o terceiro e último termo que compõe a analogia dinâmica. Após caracterizar os sistemas pelas funções energia e entropia, exprimir o equilíbrio pelos critérios de Gibbs, que não são outra coisa que princípios variacionais, é hora de examinar a multiplicidade de representações cabíveis a sistemas termodinâmicos, descritos inicialmente em termos da energia, por meio das transformações de Legendre. De acordo com a equação (4.3), os sistemas possuem $n+3$ variáveis extensivas ($U, S, V, m_1, m_2, \dots, m_n$), $n+2$ variáveis intensivas ($T, p, \mu_1, \mu_2, \dots, \mu_n$). Entre as variáveis extensivas, a energia é uma função apropriada para representar o sistema (homogêneo) como um todo; a entropia também o é, mas basta analisar o caso da energia para compreender a lógica em operação. A energia é uma função da entropia, do volume e das quantidades das substâncias componentes. Se, por exemplo, não se dispõe da informação a respeito da entropia, esta pode ser substituída, como variável independente, pela temperatura e somente pela temperatura. A transformação $S \rightarrow T$ altera, o que era alíase de se esperar, como o sistema é representado em seu conteúdo energético, ou seja, a representação do sistema pelo conjunto de variáveis ($S, V, m_1, m_2, \dots, m_n$) não é idêntica àquela feita através do conjunto ($T, V, m_1, m_2, \dots, m_n$). Não é idêntica, mas equivalente. Tal equivalência determina que a transformação $S \rightarrow T$ se faz acompanhar por $U \rightarrow F$, que é um novo modo de representar o sistema. Recorrendo à analogia com a mecânica analítica, S e T são as variáveis conjugadas e F a transformada de Legendre de U . Matematicamente, isso significa que $F = U - TS$. A nova representação F é construída sobre o conjunto de variáveis ($T, V, m_1, m_2, \dots, m_n$), sendo que a variável conjugada T é definida como $T = \partial U / \partial S$, que, à semelhança da mecânica analítica, é a derivada da antiga representação em relação à variável substituída. Com isso, por meio das relações $F = U - TS$ e $T = \partial U / \partial S$, é possível eliminar U e S , obtendo $F(T, V, m_1, m_2, \dots, m_n)$. A transformação de Legendre é perfeitamente inversível, ou seja, a função U é derivável de F por

meio das relações $U=F+TS$ e $-S=\partial F/\partial T$.

Um rápido parênteses para recordar alguns aspectos geométricos das transformações de Legendre. O termo $T=\partial U/\partial S$ corresponde ao coeficiente angular da reta tangente à curva intersecção da superfície com o plano $V=const.$, enquanto F indica onde esta reta corta o eixo das ordenadas U . O significado geométrico da transformação de Legendre, como explicado anteriormente, é parametrizar esta curva pelo conjunto ou envoltória destas retas tangentes, sendo completamente equivalentes a representação pela curva ou pelo envelope de retas tangentes. Para facilitar a visualização, as outras variáveis ($m_1, m_2, \dots, m_n$) podem ser desconsideradas. A transformação de Legendre exige que a função energia seja contínua, diferenciável e monótona em relação à entropia. Ela é uma função ou variável aditiva ou extensiva, como já foi justificado fisicamente. Além disso, se a função energia é contínua, diferenciável e monótona em relação à entropia, então ela pode ser invertida com respeito à entropia, ou seja, é possível também escrever $S=S(U, V, m_1, \dots, m_n)$, o que era de se esperar dada a ambivalência do critério de equilíbrio e estabilidade de Gibbs (cf. CALLEN 1985, pp. 28-29). Na verdade, não era de se esperar, como se tal resultado fosse fruto das belas coincidências da natureza. As funções energia e entropia são forjadas matemática e fisicamente para tanto. As consequências que se originam desse trabalho de forja é que merecem ser chamadas de belas! Avancemos na direção delas. O primeiro é que os coeficientes da diferencial total de $U(S, V, m_1, \dots, m_n)$ desempenham um papel central na teoria das transformações de Legendre. Do ponto de vista da Física, estes mesmos coeficientes são interpretados como as variáveis intensivas do sistema, o que, por si só, já justifica a imposição das condições de continuidade e diferenciabilidade sobre U . Falta justificar a monotonia! O carácter monótono da energia em relação à entropia faz com que a derivada parcial daquela em relação a esta seja sempre maior que zero, $\partial U/\partial S > 0$, portanto, a variável T é positiva como convém a uma escala termodinâmica ou absoluta.

Vale dizer, portanto, que a unificação consistente das leis da termodinâmica no critério de equilíbrio e estabilidade de Gibbs requer a assunção de certo rigor matemático. O resultado, em compensação, é que a termodinâmica torna-se uma teoria analítica e adquire uma dimensão físico-química, expressa pelos termos μdm . Contudo, o comportamento monotônico da função energia contribui com outro elemento mais à teoria, e com isso voltamos ao ponto de onde partimos. Funções monótonas são funções convexas, as quais podem ser expressas de modos alternativos através das transformações de Legendre (cf. ZIA; REDISH; MCKAY 2007, pp. 2-

3). A mesma função, assim, adquire representações alternativas, mas equivalentes, possibilidade, por sinal, muito conveniente à termodinâmica. A convexidade das funções energia e entropia permite incorporar uma teoria geral das transformações entre representações equivalentes como um aspecto fundamental da teoria termodinâmica (cf. CALLEN 1985, p.131). A mesma condição que permite erigir a termodinâmica de Gibbs como uma teoria de máximos e mínimos, a convexidade das funções energia e entropia, confere-lhe também a maleabilidade representativa das transformações de Legendre.

Fechado o parênteses, a transformação de Legendre pode ser utilizada também para eliminar outras variáveis extensivas. A energia e o volume são suprimidos através das relações $H=U+pV$ e $-p=\partial U/\partial V$, redendo a função $H(S, p, m_1, m_2, \dots, m_n)$, inversível em direção a $U(S, V, m_1, m_2, \dots, m_n)$, por $U=H-pV$ e $V=\partial H/\partial p$. Duas transformações podem ser aplicadas simultaneamente. As relações $G=U-TS+pV$, $T=\partial U/\partial S$ e $-p=\partial U/\partial V$, aplicadas ao mesmo tempo sobre $U(S, V, m_1, m_2, \dots, m_n)$, geram a função $G(T, p, m_1, m_2, \dots, m_n)$, mudança inversível pelas relações $U=G+TS-pV$, $-S=\partial G/\partial T$ e $V=\partial G/\partial p$ (cf. GIBBS 1931, pp. 86-88). Outras transformações de Legendre são possíveis, como aquelas envolvendo a(s) massa(s) do(s) composto(s) ou aquelas simultâneas da massa e de outra variável extensiva, como é o potencial grande canônico, que consiste na eliminação de U , S e m por $U[T, \mu]$, T e μ , muito útil na mecânica estatística. As mais comuns, contudo, são as que foram apresentadas com certo detalhe: U , F , H e G .

A equivalência entre as funções U , F , H e G remete à clássica discussão que levou do calórico à visão do calor e do trabalho como formas de energia. U , F , H e G não passam de formas alternativas de se representar a energia do sistema. Por isso são chamadas também de potenciais termodinâmicos, inclusive, dada a relevância dos mesmos, com nomes próprios: F é denominado o potencial ou energia livre de Helmholtz, H é chamado de potencial entálpico ou entalpia e G é designado por potencial ou energia livre de Gibbs. A referência a Gibbs é porque a equação $U-TS+pV=0$, representa um plano no espaço de configuração definido pelas variáveis extensivas, onde as substâncias são geometricamente representadas, conforme *A method of geometrical representation*. “Se dois estados diferentes da substância podem existir permanentemente em contato um com o outro, os pontos que representam estes estados na superfície termodinâmica possuem um plano tangente comum” (*Idem*, p. 37), ou seja, se os planos no espaço de configuração das variáveis extensivas são definidos por uma função $G=U-TS+pV$, então, a condição de existência contemporânea e permanente de dois estados diferentes

é expresso por $G=G'$ ou $U-TS+pV=U'-T'S'+p'V'$, com $T=T'$ e $p=p'$; para três estados, $G=G'=G''$ ou $U-TS+pV=U'-T'S'+p'V'=U''-T''S''+p''V''$, com $T=T'=T''$ e $p=p'=p''$, e assim sucessivamente. Tal como U , os outros potenciais também são funções cuja variação é independente do caminho entre os extremos fixos. Este fato é para nada desmerecedor de atenção. Como funções independentes do caminho, Q e W não o são, elas satisfazem a condição de integrabilidade $\partial^2 g / \partial x \partial y = \partial^2 g / \partial y \partial x$, onde g pode ser qualquer um dos potenciais termodinâmicos e x e y qualquer par de variáveis extensivas ou intensivas. Esta terminologia é mais típica de Callen (cf. CALLEN 1985, pp. 181-185). No caso da energia, a sobredita condição, para sistemas homogêneos, é expressa por três equações envolvendo, cada uma, um par das variáveis extensivas: $\partial^2 U / \partial S \partial V = \partial^2 U / \partial V \partial S$, $\partial^2 U / \partial S \partial m = \partial^2 U / \partial m \partial S$ e $\partial^2 U / \partial V \partial m = \partial^2 U / \partial m \partial V$. Por outro lado, tanto por meio da comparação da diferencial total de U com a versão estendida da primeira lei da termodinâmica que é (4.3) quanto pelas transformações de Legendre, valem as identidades $T = \partial U / \partial S$, $-p = \partial U / \partial V$ e $\mu = \partial U / \partial m$. Substituindo-as então nas três condições de integrabilidade para U , obtém-se três equações que são chamadas as relações de Maxwell para a energia.

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_{S,m} = - \left(\frac{\partial p}{\partial S} \right)_{V,m} \quad \left(\frac{\partial T}{\partial m} \right)_{S,V} = - \left(\frac{\partial \mu}{\partial S} \right)_{V,m} \quad - \left(\frac{\partial p}{\partial m} \right)_{S,V} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial V} \right)_{S,m} \quad (4.8)$$

O mesmo pode ser feito para os potenciais F , H , G e para os outros não explicitados, logrando sempre três relações para cada potencial. Veremos no próximo capítulo que as relações de Maxwell detêm boa parte do poder explicativo da teoria. Falando estritamente, as relações de Maxwell são equações que correspondem às condições de integrabilidade transfiguradas pelas identidades oriundas das transformações de Legendre. Estas podem ser aproximadas das equações de movimento, mas não mais que aproximadas. As identidades $T = \partial U / \partial S$ e $-S = \partial F / \partial T$, por exemplo, correspondem à definição das variáveis conjugadas e Gibbs se refere a elas como equações de estado. No contexto da mecânica, os momentos conjugados correspondem a uma das identidades que permitem a transformação da representação de Lagrange para a de Hamilton. Em termos matemáticos, permitem transformar a equação de Euler-Lagrange nas equações canônicas. Inversamente, a identidade que permite a transformação das equações canônicas para a equação de Euler-Lagrange é:

$$\dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i} \quad (4.9)$$

Ambas, (4.7) e (4.9), são identidades oriundas das transformações de Legendre. Nesse sentido,

a teoria de Gibbs é termo-dinâmica, pois descreve os fenômenos por meio de equações semelhantes às equações de movimento segundo o formalismo de Hamilton. Contudo, em Gibbs, estas não são interpretadas como movimento de corpos de um lugar do espaço para outro, e sim como equações de estado. De fato, as identidades $T=\partial U/\partial S$, $-p=\partial U/\partial V$ e $\mu=\partial U/\partial m$ constituem as equações de estado do sistema, onde as variáveis intensivas são dadas em termos das variáveis extensivas ($S, V, m_1 \dots m_n$). Uma equação de estado relaciona pontualmente, não como processo, uma variável com as que definem certo potencial em um mesmo estado termodinâmico. O conhecimento de uma única equação de estado não constitui o conhecimento completo das propriedades termodinâmicas do sistema. São necessárias todas, o que equivale a conhecer a equação fundamental do sistema (cf. CALLEN 1985, p. 37)⁴⁵. Este é muitas vezes o maior desafio e, na maioria dos casos, insuperável. São poucos os sistemas para os quais é possível determinar todas as equações de estado e, com elas, a energia como equação fundamental do sistema. Do ponto de vista experimental, as medidas típicas sobre sistemas termodinâmicos, além das medidas diretas, são aquelas que relacionam a variação de duas variáveis enquanto as demais são mantidas constantes. Muitas vezes, tanto na natureza quando em laboratório, é isso o que ocorre. As equações de estado não assimilam diretamente este tipo de informação. Aqui é que entram em jogo as relações de Maxwell. Nesse sentido, as equações de estado da termodinâmica de Gibbs não estão tão bem adaptadas ao mundo da empiria quando as relações de Maxwell. Portanto, o estratagema de reduzir a ordem das derivadas das condições de integrabilidade através das equações de estado, entendidas como a definição das variáveis conjugadas das transformações de Legendre, responde a uma demanda vinda do mundo da empiria.

Esta nota das relações de Maxwell, não as torna um corpo estranho ou artificial à teoria de Gibbs. Na verdade, a teoria que melhor incorpora e expressa as relações de Maxwell é a de Gibbs, pois é ali onde a teoria das transformações de Legendre encontra sua melhor cabida, consequência do fato do sistema ser descrito por funções integráveis, como são os potenciais termodinâmicos. Nas teorias de William Thomson e Clausius, as funções mais representativas não são todas integráveis, como a quantidade de calor e o trabalho produzido. Nestas teorias, e

45 Conhecer a equação fundamental é conhecer a equação diferencial referente à energia; não é conhecer a forma analítica da própria função, geralmente, de difícil obtenção. Como me sugeriu Chiappin, nem é preciso conhecer todas as equações de estado. O papel da relação Duhem-Gibbs é exatamente esse: não se necessita exatamente de todas as equações de estado. Dado algumas, por meio desta relação, pode-se encontrar as outras. Além do mais, aqui está o elemento atrativo da termodinâmica. Com as relações empíricas pode-se construir a teoria, diretamente dos dados sem especulação ou hipóteses. A termodinâmica de potenciais seria a verdadeira representante do *Hypotheses non fingo* de Newton).

nas teorias que recorrem a descrições cíclicas dos fenômenos termodinâmicos, que descrevem as trocas de calor por meio de $mc\Delta T$ (calor sensível), ou mL (calor latente) ou $T\Delta S$ (isotérmicas) e o trabalho pela área circunscrita pelo ciclo, é que as relações de Maxwell podem ser comparadas a apêndices estranhos ou artificiais. Pelo contrário, na teoria de Gibbs, as relações de Maxwell são integradas ao corpo da teoria, aparecendo como a própria condição de integrabilidade escrita pela definição das variáveis conjugadas, ou como a equação de movimento do sistema reparametrizada pela condição de integrabilidade. De acordo com esta segunda visão, as próprias relações de Maxwell corresponderiam às equações de movimento, estabelecendo uma simetria com a mecânica analítica: o conhecimento das propriedades dos sistemas termodinâmicos também se daria pela solução das equações de movimento.

As relações de Maxwell serão aplicadas à resolução de problemas somente no próximo capítulo. No entanto, como em previsão de alguns resultados que serão obtidos, contextualizar as relações de Maxwell no corpo da teoria de Gibbs fazia-se necessário, sobretudo porque aquelas não são objeto da atenção de Gibbs em *Equilibrium of heterogeneous substances*. Ele indubitavelmente as conhecia, e no seu devido contexto, isto é, aquele das condições de integrabilidade, como atesta a sequência de cálculos $\partial^2 U / \partial V \partial S = \partial p / \partial S = -\partial T / \partial V$, presente ainda no primeiro trabalho (cf. GIBBS 1931, p. 23), opinião também compartilhada pelo comentarista Edwin B. Wilson (cf. WILSON 1936, pp. 26-27). Não deixa de levantar dúvidas sobre a consciência de Gibbs a respeito do alcance da própria teoria a pouca atenção dedicada a este tema. No entanto, tais dúvidas devem ser simplesmente rejeitadas, como que incompatíveis com a envergadura de tal personagem, e varrido o tema das relações de Maxwell para debaixo do tapete dos pressupostos e subentendidos da teoria. Outro tema, não tão relevante à primeira vista, e que também permanece sob o mesmo tapete, é o do carácter analítico da teoria dos potenciais. Afirmar a analiticidade de uma teoria significava dizer que todas as propriedades do sistema poderiam ser deduzidas de uma única função ou relação, a função característica do sistema, como havia feito Hamilton para a óptica geométrica e para a mecânica, até antes da primeira metade do século XIX, e como fez M. Massieu para a termodinâmica, na segunda metade do mesmo século, em 1869. Gibbs, no caso da analiticidade, cita este último trabalho, expondo brevemente parte do que havia debaixo do tapete (cf. GIBBS 1931, p. 86-87), mostrando-se devedor a Massieu no que diz respeito à formulação analítica da termodinâmica. A descrição por funções características é aparentemente menos relevante que o das relações de Maxwell. Aparentemente apenas, porque estas funções são, entre outras coisas, integráveis.

Voltamos ao ponto de onde partimos.

4.3 Maxwell e suas relações

Cabe então a singela pergunta sobre se Maxwell, a quem se atribui as homônimas relações, procedeu desta mesma forma? A resposta é negativa. Ele não faz uso de transformações de Legendre e nem das condições de integrabilidade de funções características: o artifício empregado por ele não necessita mais que do ciclo do Carnot, e de algumas propriedades de geometria plana. Como homem que mudou tudo, referência a uma biografia escrita por Mahon Basil, Maxwell contribuiu também com a edificação da termodinâmica clássica. Sua principal obra neste campo, *Theory of heat*, é de 1871, e se encontra no olho do furacão do debate sobre alguns aspectos da termodinâmica, como o conceito de entropia, o qual ele compreende como a energia disponível. Em edições seguintes de *Theory of heat*, ele corrige esta avaliação, passando a considerá-la como uma grandeza física dimensionalmente diferente da energia. Tal percurso conceitual, no entanto, não afeta em nada as muitas implicações apresentadas por Maxwell, derivadas das duas leis da termodinâmicas apresentadas, em ordem, como os princípios da conservação da energia e da impossibilidade de produção de trabalho mecânico a partir de calor senão pela passagem deste de um corpo para outro a temperatura mais baixa. Ele prefere, portanto, uma versão da segunda lei descrita em termos de calor e máquinas térmicas, como havia feito Thomson e Clausius.

Após ilustrar graficamente o conceito de temperatura absoluta através de curvas isotérmicas e adiabáticas, distantes sempre de uma mesma quantidade de calor, em um diagrama pressão por volume, Maxwell conclui que semelhante escala deve ser definida em termos da função de Carnot, levantando alguns problemas em torno da física no estado de zero absoluto. Isso vem, de certa forma, como preparação para o capítulo IX, *On the relations' between the physical properties of a substance*. Aí, as famosas relações são derivadas a partir das propriedades do ciclo de Carnot interpretadas geometricamente. Antes de tudo, os processos que compõe o ciclo são considerados infinitesimais, de tal modo a reproduzir o paralelograma atribuído a Clapeyron, representado na figura (3.1) do capítulo III. Maxwell encaixa, então, o ciclo em uma estrutura geométrica maior, onde o paralelograma de Clapeyron vem equiparado a retângulos. A equiparação significa que ambas figuras possuem áreas idênticas, conforme o esquema abaixo:

Figura 2

onde o ciclo

de

Carnot é representado pelo paralelograma de linhas mais encorpadas $ABCD$. As isotérmicas T_1 e T_2 são linhas paralelas, tal como as adiabáticas φ_1 e φ_2 , representadas pela letra φ em referência à função termodinâmica de Rankine, sinônimo da entropia de Clausius. Do esquema, pelo fato de possuírem a mesma base AK , o paralelograma $AKQD$ é idêntico – igualdade das áreas – ao retângulo $AKPk$, cuja área é dada por $AK \cdot Ak$. No entanto, o paralelograma $AKQD$ é idêntico ao paralelograma $ABCD$, por compartilharem o lado AD entre as isotérmicas paralelas. Desse modo, a área do ciclo de Carnot pode ser expressa pelo produto $AK \cdot Ak$. Esta, porém, não é a única. O mesmo ciclo também é idêntico ao retângulo de base AL e altura Al , cuja área é dada pelo produto $AL \cdot Al$. Semelhantemente, o retângulo dado pelo produto $AM \cdot Am$ também possui a mesma área que o ciclo. Por fim, através de um raciocínio congênere ao que produziu a primeira determinação da área do ciclo, o produto $AN \cdot Ak$, também representa a área do ciclo $ABCD$. Há, portanto, quatro formas idênticas de se calcular esta área: $AK \cdot Ak = AL \cdot Al = AM \cdot Am = AN \cdot Ak$.

Pouco antes, Maxwell havia afirmado que a área do paralelograma é igual à unidade (cf. MAXWELL 1902, p. 165), dando a entender que tal resultado havia sido demonstrado. Na verdade, tal resultado é assumido por motivos de conveniência através da imposição da quantidade de calor trocado em cada isotérmica ser algo como CT , onde C é a capacidade térmica da substância e T a temperatura absoluta, e as mesmas isotérmicas distanciarem uma da outra de uma unidade. A quantidade de calor que é transformada em trabalho é $W = Q_2 - Q_1 = C(T_2 - T_1) = C = 1$. Isso significa que a quantidade e/ou as propriedades térmicas da substância de trabalho não são quaisquer. Com isso, desapercivelmente, passamos da geometria para a

interpretação termodinâmica da figura (4.3), a qual deverá ser estendida a cada segmentos dos quatro produtos equivalentes à área do paralelograma $ABCD$:

$$AK \cdot Ak = AL \cdot Al = AM \cdot Am = AN \cdot An = 1 \quad (4.10)$$

Com palavras do próprio Maxwell, na primeira equação $AK \cdot Ak = 1$, “ AK representa o incremento do volume devido à elevação de um grau da temperatura, mantendo-se constante a pressão”, enquanto “ Ak representa a diminuição da pressão correspondente à adição de uma quantidade de calor representada numericamente por T , mantendo-se constante a temperatura”. Estas proposições não são expressas por Maxwell, ao longo do texto, na linguagem do cálculo diferencial. Ele se contenta com enunciá-las e compô-las como propriedades: “as substâncias, que se dilatam à medida que a temperatura sobe, liberam calor quando a pressão é aumentada, e as substâncias, que se contraem à medida que a temperatura sobe, absorvem calor quando a pressão é aumentada” (MAXWELL 1902, p. 165). Somente no final da presente seção, na forma de uma nota na página 167, é que ele diz ser possível expressá-las também como derivadas. Parece que Maxwell deseja mostrar que a linguagem geométrica – pensar em termos de figuras planas e de segmentos de reta – é apta a tal empreendimento, em despeito da linguagem analítica.

Vejamos se as coisas são realmente assim. Conforme a figura (4.3), AK é um segmento disposto paralelamente à abscissa (eixo do volume), que se estende ao longo da distância horizontal entre as duas isotérmicas, cuja diferença foi dita corresponder a uma unidade de temperatura. Portanto, inserido em um diagrama pressão-volume, AK representa a variação do volume em relação à temperatura, enquanto a pressão permanece constante, ou, em linguagem do cálculo diferencial, $(\partial V / \partial T)_p$. Semelhantemente, Ak é um segmento disposto paralelamente à ordenada (eixo da pressão), isto é, indica a variação negativa da pressão, dado o sentido do ponto A para o ponto k , a qual ocorre em decorrência da transferência de calor a temperatura constante. Tal medição é feita, portanto, durante a isotérmica AD , em que há transferência de calor da substância para o reservatório a menor temperatura. Matematicamente, a proposição vem a dizer que $-(\partial p / \partial S)_T$. A relação entre os dois segmentos é $AK \cdot Ak = 1$, a qual pode ser modificada para $AK = 1 / Ak$. Desse modo, as derivadas parciais estariam dispostas como $(\partial V / \partial T)_p = -[(\partial p / \partial S)_T]^{-1}$. O termo à direita pode ser escrito através da propriedade $(\partial x / \partial y)_z = [(\partial y / \partial x)_z]^{-1}$, com o qual obtém-se a primeira relação de Maxwell:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = -\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T$$

Confluem, para a derivação da relação acima, tanto razões geométricas – a identidade entre o paralelograma $ABCD$ e o retângulo $AKPk$ ser dada por $AK \cdot Ak = I$ –, quanto razões físicas – o segmento Ak estar associado ao processo termodinâmico AD do ciclo de Carnot, onde há troca de calor a temperatura constante, originando o termo $(\partial p / \partial S)_T$. De fato, Ak é como se fosse a projeção de AD na direção da pressão. Há aqui pelo menos duas abitraryidades. Se, em vez dos segmentos AK e Ak , fosse escolhido os segmentos kP e kA , o sinal negativo do lado direito da equação acima não apareceria. Depois, a razão geométrica para relacionar a variação do volume em AK com a variação da temperatura é que o referido segmento une as duas isotérmicas. Esta razão, contudo, é débil. Fisicamente, a variação do volume poderia também ser posta em relação com a variação da entropia, resultando, obviamente, em uma relação equivocada entre as variáveis termodinâmicas. No campo das hipóteses, é como se Maxwell soubesse de antemão onde desejava chegar, montando a figura (4.3) de tal modo a obter o que pretendia. Esta opinião vem de encontro ao que é a praxe mais comum na utilização do método sintético, o qual consiste em formular modelos para derivar leis ou dados experimentais a partir dos axiomas da teoria. Maxwell, no caso, utilizou-se do ciclo de Carnot, alterado segundo a proposta de Clapeyron, como meio para deduzir algumas leis empíricas contidas nas homônimas relações a partir das duas leis da termodinâmica. Isso não invalida nem reduz o peso do achado de Maxwell; apenas o contextualiza metodologicamente.

A segunda relação segue da identidade $AL \cdot Al = I$, onde “ AL representa o incremento do volume sob pressão constante enquanto uma quantidade de calor numericamente igual a T é comunicada à substância. Al representa o incremento da pressão necessário para fazer subir de um grau a temperatura da substância enquanto nenhum calor é transferido”. A relação é então expressa como: “A quantidade T/AL representa o calor que deve ser comunicado à substância de modo a aumentar seu volume de uma unidade, sendo a pressão constante. Esta é igual ao produto da temperatura absoluta pelo aumento da pressão requerida para fazer subir a temperatura de um grau quando não é permitido escapar nenhum calor” (MAXWELL 1902, pp. 165-166). A última citação confunde um pouco na medida em que utiliza a linguagem geométrica tão cara a Maxwell. Os termos T/AL e ‘igual ao produto da temperatura absoluta’ se correspondem, podendo ser retirados do texto. O que resta não é mais que as proposições relativas a AL e a Al , igualadas através de $AL \cdot Al = I$. Indo à figura (4.3), vemos que AL

representa a variação do volume em relação à entropia enquanto a pressão mantém-se constante. A entropia muda devido à transferência de uma quantidade de calor numericamente igual a T entre as duas adiabáticas. Ao mesmo tempo, Al é a projeção sobre o eixo da pressão (vertical) do processo adiabático AB . Como tal projeção, Al representa a variação da pressão em relação à temperatura a entropia constante, e, poderíamos acrescentar, a volume constante. Não é que o processo AB seja isométrico; a projeção deste sobre o eixo vertical é que é isométrico. Matematicamente, AL é $(\partial V/\partial S)_p$ e Al é $(\partial p/\partial T)_s$, os quais, combinados segundo $AL \cdot Al = 1$ e invertendo a derivada parcial relativa a Al do mesmo modo que no caso anterior, reduz na segunda relação de Maxwell:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_p = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_s$$

Continua havendo duas arbitrariedades. A primeira refere-se ao sinal algébrico, pois a área do paralelograma é igualmente determinada pelo produto $AL \cdot lA$ ou $LA \cdot Al$. A segunda concerne a qual variável vem relacionada a variação do volume relativa ao segmento AL : se à entropia, então obtém-se a relação acima, ou à temperatura, então obtém-se $(\partial V/\partial T)_p = (\partial T/\partial p)_s$, que é dimensionalmente inaceitável. Estas arbitrariedades são da mesma natureza daquelas pertinentes também à primeira relação. Pelo menos no que diz respeito ao sinal algébrico, Maxwell contorna esta dificuldade tornando o ponto A da figura (4.3) como o ponto central da estrutura geométrica. Todos os segmentos são tomados a partir dele: AK , AL , AM , AN , Ak , Al , Am e An . No entanto, tal remédio é apenas paliativo, pois as áreas dos retângulos equivalentes continuam podendo ser expressas de diferentes modos, alguns deles introduzindo sinais algébricos indesejados em relação às leis físicas. Conclui-se que não somente a posição do ponto A , mas também como as áreas dos retângulos equivalentes são construídas, fazem parte do modelo de Maxwell – a figura (4.3) – através do qual as homônimas relações são deduzidas. Sem estas precisões, que na ordem lógica funcionam como hipóteses *ad hoc*, o modelo gera uma multiplicidade de resultados nem todos de interesse físico. Já os resultados que se seguiriam sem a imposição relacionada ao segundo tipo de arbitrariedade, podem ser descartados por uma análise dimensional. Porém, tal procedimento é extrínseco ao modelo e à lógica de dedução das relações, o que onera todo o processo. Uma observação rápida sobre a figura (4.3) revela que os segmentos AK e AM conectam as duas isotérmicas, gerando, no contexto das relações de Maxwell, os termos $(\partial V/\partial T)_p$ e $(\partial p/\partial T)_v$, enquanto AL e AN ligam as duas adiabáticas, engendrando, respectivamente, os termos $(\partial V/\partial S)_p$ e $(\partial p/\partial S)_v$. Portanto, os

resultados indesejados relacionados com a segunda arbitrariedade poderiam ser eliminados por meio da imposição da hipótese que os segmentos que unem as isotérmicas representam a variação de uma variável (V ou p) em relação à temperatura, enquanto os segmentos que unem as adiabáticas representam a variação de uma variável (V ou p) em relação à entropia. Estas imposições, no entanto, não preservam o sistema contra certa corrosão lógica, pois são de natureza *ad hoc*, ou seja, visam salvar a teoria de seus resultados inconsistentes. Portanto, do ponto de vista lógico, as relações de Maxwell dependem do modelo representado pela figura (4.3) e mais das hipóteses acima detalhadas para serem deduzidas das duas leis da termodinâmica. Outro modelo e outras hipóteses auxiliares gerariam outras relações!

Por outro lado, o método de Maxwell, por ser gráfico, presta, mesmo com as hipóteses *ad hoc*, à visualização dos processos e variações em jogo e à construção de regras mnemônicas. Cada uma das quatro relações envolve um segmento horizontal e outro vertical, aos quais estão relacionados, respectivamente, variações do volume e da pressão. Contudo, como os segmentos se combinam conforme a regra $AX \cdot Ax = I$, onde X pode ser K, L, M, N e x as mesmas letras, mas minúsculas, enquanto a variação do volume aparece no numerador, a variação da pressão aparece no denominador da derivada parcial, ou viceversa. Os segmentos horizontais representam processos onde o volume varia em relação à temperatura ou à entropia, sempre a pressão constante. Com isso, as outras posições na equação da relação de Maxwell é preenchida alternando a temperatura com a entropia: se a temperatura está no denominador do lado esquerdo, então a entropia estará no numerador do lado direito em um processo a temperatura constante; paralelamente, se a entropia está no denominador do lado esquerdo, então a temperatura estará no numerado do lado direito em um processo a entropia constante, completando assim o quadro das relações.

O aspecto modelar da figura (4.3) no que diz respeito a dedução das relações de Maxwell pode abismar a alguns, mais acostumadas à aplicação do conceito de modelo a teorias de cunho mecânico. Contudo, do ponto de vista lógico, a figura (4.3) é um modelo, obviamente não mecânico, de um fenômeno termodinâmico cíclico; uma idealização para facilitar a aplicação das leis fundamentais da Termodinâmica, como ocorre na Mecânica com os pontos sem massa, movimento sem atrito, cordas inextensíveis, etc. Assim opina Zemansky (cf. ZEMANSKY 1966, p. 914). O uso de estruturas desse tipo na termodinâmica não se inicia com Maxwell. A segunda lei da termodinâmica foi formulada e aplicada em base à mesma estrutura: o ciclo de Carnot, entendido como o modelo de uma máquina térmica ideal (reversível). Outros

ciclos reversíveis também poderiam ser empregados, redundando na mesma lei fundamental, mas não de modo tão simples. A figura (4.3) talvez seja mais facilmente reconhecível como modelo, por sua estrutura geométrica anexa que suscita questões sobre a possibilidade de disposições alternativas da mesma, mas o ciclo de Carnot, em relação à segunda lei, ocupa o mesmo espaço lógico da figura (4.3) em relação às relações de Maxwell: o de modelo, que consiste, em analogia com a geometria, no construto, que permite o movimento da base axiomática à solução do problema. Maxwell era um especialista em explicar os fenômenos físicos segundo este método, o método sintético. Antes de *Theory of heat*, ele já havia logrado inscrever o próprio nome entre os maiores cientistas da história com a formulação do conceito de corrente de deslocamento e a caracterização da luz como um efeito eletromagnético, graças à modelação mecânica do éter luminoso, todas conquistas operadas através do método sintético.

O método sintético é indiscutivelmente fértil. A obra de Maxwell e de outros cientistas o demonstram. A própria Termodinâmica, dos primórdios com Carnot até antes de Massieu e Gibbs, organizou-se ao redor do modelo (máquina) de Carnot, o qual pode ser também adotado para descrição e obtenção de leis empíricas, como no caso da lei de expansão de uma película líquida. Nem todos fenômenos, contudo, são ajustáveis por meio de um ciclo de Carnot, devendo-se, então, recorrer a outros ciclos. Seja qual for, como diz Tisza, “os ciclos constituem o mais engenhoso dispositivo, que nos permitem auferir os conceitos de energia e de entropia sem necessidade de suposições injustificadas sobre a estrutura da matéria” (TISZA 1966, p. 37). A decisão de obter leis empíricas por meio desses dispositivos, e somente por meio desses dispositivos, constitui a chamada abordagem de ciclos da Termodinâmica, ou termodinâmica de ciclos. Metodologicamente, como uma teoria sintética, a termodinâmica de ciclos opõe-se à termodinâmica de Gibbs, uma teoria analítica, chamada também de termodinâmica de potenciais. Estudar o desempenho de cada uma destas teorias diante da resolução de problemas reflete, de certo modo, as propriedades e poder explicativo de cada um dos métodos associados, o sintético para a termodinâmica de ciclos e o analítico para a termodinâmica de potenciais. Este é o objetivo do próximo capítulo, que constitui o núcleo de nosso trabalho.

As outras duas relações não serão deduzidas aqui, pois, como a figura é (quase) simétrica, os procedimentos a seguir são idênticos aos anteriores, bastando ter em conta que o que valia para o volume, vale agora para a pressão e viceversa. A intenção com o retorno à formulação original das relações de Maxwell era mostrar que tais relações não são patrimônio exclusivo da abordagem analítica da Termodinâmica. Isso não significa que a termodinâmica de

ciclos e de potenciais sejam equivalentes. Metodologicamente, não o são! No que diz respeito à dedução das relações de Maxwell, o método sintético necessita de um modelo termodinâmico-geométrico e de algumas hipóteses *ad hoc*, fato que prejudica a racionalidade da própria dedução, especialmente se comparada com o método analítico que o faz através das condições de integrabilidade dos potenciais termodinâmicos. Além disso, a termodinâmica de potenciais incorpora a massa dos componentes e o potencial químico como elementos próprios da teoria, conferindo maior racionalidade aos fenômenos onde diferentes fases de uma substância coexistem e às reações químicas. Este aspecto, até onde sabemos, é ausente na abordagem de ciclos. Deixando de lado, até o próximo capítulo, a análise das duas abordagens da Termodinâmica, voltemos à teoria de Gibbs.

Insistiu-se que as funções U , F , H e G são representações alternativas e equivalentes do sistema. O que isso significa? A resposta dada salientava que elas possuem idêntico conteúdo, conteúdo físico, expresso geralmente como energia e particularizado como calor, trabalho, energia interna e outras formas mais. Cada uma das funções acima possui um conteúdo físico específico de energia interna, trabalho, calor, etc, que são todos equivalentes, pois são todas formas de energia. A primeira lei da termodinâmica, o princípio de conservação, permite relacionar uma forma de energia com outra. Nesse sentido, a própria Física anuncia que uma forma de energia possa ser transformada em outra sob certas condições. O potencial de Helmholtz, por exemplo, exprime o conteúdo de trabalho dos processos isotérmicos. A fórmula analítica da transformação de Legendre, $F=U-TS$, para este potencial, diz que tais processos se dão do seguinte modo: $F'-F''=U'-U''-T(S'-S'')$. O sentido físico desta relação é desvelado através das leis da termodinâmica, onde a primeira autoriza escrever $U'-U''=W-Q$ e a segunda admite, para processos reversíveis, a substituição $T(S''-S')=Q$. Introduzindo as duas leis, os processos isotérmicos na representação do potencial de Helmholtz se reduzem a $F'-F''=W$, revelando que o potencial de Helmholtz é um potencial para o trabalho. Na forma diferencial, $dF=dW$, que vem a dizer que a variação do potencial de Helmholtz durante os processos isotérmicos revela diretamente o conteúdo de trabalho mecânico produzido. A entalpia comporta-se de maneira análoga para sistemas com paredes adiabáticas e em contato com um reservatório de pressão. Assim, $U'-U''=H'-H''-p(V'-V'')$, onde basta substituir $U'-U''=W-Q$, que a última equação se reduz a $dH=dQ$, na forma diferencial, mostrando que a entalpia é um potencial para o calor, a qual vem utilizada especialmente para retratar as reações químicas que ocorrem geralmente sob as condições apenas especificadas.

A grosso modo, esta é a teoria de Gibbs, edificada sobre os critérios de equilíbrio e estabilidade, que se organiza em torno dos conceitos de energia e entropia, os quais, como funções, caracterizam completamente o sistema. A organização analítica permite que a teoria não só seja autônoma em relação a qualquer estrutura de natureza sintética, mas também que a aplicação da mesma ocorra sem o auxílio de modelos, como os ciclos. As propriedades das funções energia e entropia permitem que o sistema termodinâmico seja diversa e equivalentemente representável por outros potenciais e que as equações de estado, com o auxílio das condições de integrabilidade, se apresentem como as relações de Maxwell. A coesão, que a versão analítica da Termodinâmica demonstra, depende da concepção da energia e da entropia como funções e funções integráveis. Em termos das diferenciais, dU e dS são diferenciais exatas, enquanto dQ e dW são diferenciais inexatas⁴⁶. De outro modo, o edifício vem abaixo. Contudo, há aqui um detalhe delicado. A função entropia continua sendo definida em termos da quantidade de calor, que, como foi exaustivamente repetido, não corresponde a uma função integrável. De fato, como uma função integrável, a diferencial de U recobre a primeira lei $dU=dQ+dW$ quando tem lugar as correspondências $dQ=TdS$, $dW=-pdV$ e as definições dos coeficientes $T=(\partial U/\partial S)_V$ e $p=-(\partial U/\partial V)_S$. A igualdade $dQ=TdS$ é restrita a processos reversíveis; nos irreversíveis, vale a inequação da segunda lei. Desse modo, a entropia, uma função integrável, é definida em termos de uma função não integrável. Mesmo assim, embora dQ corresponda geralmente a uma diferencial inexata, dS é uma diferencial exata. Como isso é possível? Esta pergunta transcende as barreiras da qualificação matemática das funções entropia e calor, aludindo a uma forma alternativa de formular a segunda lei da Termodinâmica, a qual será brevemente apresentada a seguir.

4.4 Carathéodory e a axiomatização operacionalista

Nas ciências exatas, o final do século XIX e boa parte do século XX são marcados, profundamente, pelos trabalhos e pela pessoa de David Hilbert. Pelos trabalhos, porque, entre outros, a sua obra de 1899 sobre os fundamentos da geometria, *Die Grundlagen der Geometrie*, influenciaria enormemente o desenvolvimento da matemática do seguinte século. Pela pessoa, porque, consciente ou inconsciente, estabeleceu parte da pauta que deveria ocupar parte dos

46 Uma diferencial dF é exata se $\int dF = F_f - F_i$, onde F_f e F_i correspondem ao valor de F nos extremos do intervalo de integração. A inexatidão, por outro lado, significa que o resultado da integral não depende apenas dos extremos, mas do caminho que une os extremos do intervalo no qual F é integrado. Um excelente e breve texto sobre diferenciais exatas e suas aplicações encontra-se em (APOSTOL 1969, pp. 346-352).

matemáticos e físicos nas seguintes décadas, na ocasião do Segundo Congresso Internacional de Matemática (1900), em Paris. O sexto item da famosa lista, sugere que a análise axiomática realizada por Hilbert em sua obra sobre os fundamentos da geometria seja aplicada também às disciplinas físicas individuais. Este convite encontrou resposta, no caso da disciplina termodinâmica, em Carathéodory, brilhante matemático grego, radicado na Alemanha. Sua teoria, publicada em 1909 (*Math. Ann.* 67, pp. 355-386), é, na verdade, um tratamento matemático dos axiomas expressos pelas leis zero, primeira e segunda da termodinâmica. E por causa da sofisticada linguagem matemática envolvida nesse tratamento, a termodinâmica de Carathéodory não é acessível mesmo a muitos físicos ainda hoje, fato indiretamente testificado pela ausência dessa abordagem nos livros didáticos de termodinâmica de nível universitário, os quais apresentam o tema ou através da rota clássica fenomenológica, que vai de Carnot a Clausius, passando por Clapeyron, Joule, William Thomson e Rankine, ou através da rota estatística de Maxwell e Boltzmann. Nesse sentido, apesar do esforço de Carathéodory em atender ao apelo de Hilbert, um árduo trabalho precisou ser realizado durante as décadas seguintes para simplificar e traduzir a termos mais comuns, as demonstrações centrais de *Untersuchungen über die Grundlagen der Thermodynamik* (Estudos sobre os fundamentos da termodinâmica). Os principais artífices desse trabalho foram H.A. Buchdahl, L.A. Turner, F.W. Sears e P.T. Landsberg. A versão que será oferecida aqui corresponde a uma ulterior simplificação mesmo em relação aos trabalhos desses autores.

Em sintonia com o sistema axiomático construído por Hilbert para a geometria de Euclides, baseado em três noções primitivas (ponto, linha e plano) e em três relações primitivas (intermediação (betweenness), contenção e congruência), Carathéodory se vê impelido a expurgar do conjunto de noções primitivas da termodinâmica noções obscuras como a de fluxo de calor, juntamente com as de máquinas e substâncias imaginárias como são a máquina de Carnot e o gás ideal. Parte da rejeição em relação ao calor é que o mesmo não é acessível e mensurável à direta percepção, mas inferido, enquanto uma quantidade física, de outras, estas sim diretamente acessíveis à percepção, como a temperatura, a pressão e o volume. O calor não deve constar, portanto, como uma noção primitiva da teoria. A acessibilidade perceptiva caracteriza as noções primitivas da termodinâmica, pois é (a própria termodinâmica) uma teoria dos sistemas macroscópicos. Não há nisso tanta discrepância em relação à atitude adotada por Gibbs de fundar a termodinâmica de potenciais sobre o critério de equilíbrio e estabilidade, no qual é ausente a noção de calor. A discrepância surge quando é explicitado o substrato

operacionalista ao qual as noções primitivas devem se adequar na termodinâmica de Carathéodory. Tal compromisso é revelado e assumido por Buchdahl: “uma quantidade física é definida por um consistente conjunto de operações não ambiquamente prescritas” (BUCHDAHL 1966, p. 2). Embora saiba que tal postura suscite objeções filosóficas intratáveis, isso não lhe impede de aderir ao princípio operacionalista: “mesmo se usado apenas heurísticamente, tal princípio é de inestimável ajuda para estabelecer um claro curso por uma teoria, evitando as aparências de tautologias, definições vazias, argumentos circulares, etc” (*Idem*, p. 3), ou seja, a adesão ao operacionalismo atende tanto a uma exigência epistemológica – sobre a natureza dos conceitos e quais, entre esses, podem ser definidos como quantidades físicas – quanto uma exigência lógica, pois é um dos modos de se evitar que uma teoria caia em vícios como tautologias, definições vazias e circularidades. O método, no entanto, parece ficar de fora da zona de influência do posicionamento operacionalista, pois, enquanto Carathéodory tenta construir uma teoria axiomática, Buchdahl diz claramente que seu objetivo em *Concepts of classical thermodynamics* não é este, mas somente o de propor uma abordagem simples e clara da termodinâmica (cf. *Idem*, p. ix, Preface). Mesmo do flanco inimigo, dos pouco ou nada simpatizantes em relação à proposta de Carathéodory, este exame é confirmado. Mario Bunge, um crítico mordaz do operacionalismo como filosofia da Física é, contemporaneamente, um grande promotor da causa hilbertiana (emprego da axiomática) na Física (cf. BUNGE 1982, pp. 182-213). Justamente por causa do posicionamento operacionalista, segundo ele, a formulação axiomática da termodinâmica de Carathéodory é incompleta, pois comete o erro, habitual entre os operacionalistas, de procurar ou derivar significado físico nos/dos experimentos: “o primeiro ensaio de Carathéodory na axiomática física era aparentada com a insustentável filosofia do operacionalismo” (BUNGE 1982, p. 160).

Tanto Buchdahl quanto Bunge identificam o mesmo substrato filosófico na teoria de Carathéodory. Sem analisar o trabalho deste último, é difícil saber se tal substrato é implícito ou explícito, se é imprescindível ou prescindível, se pertence à estrutura matemática ou às regras de interpretação da teoria, segundo a visão geral que “uma teoria física deve consistir idealmente de uma estrutura matemática juntamente com certas regras de interpretação, que descrevem o significado das quantidades matemáticas em termos da experiência” (GILES 1964, p. 9)⁴⁷. Apesar dessa dificuldade, uma olhada para os axiomas da termodinâmica de

47 Idênticos termos da definição de teoria física são encontrados em Bunge: “em física, uma teoria não é outra coisa que um formalismo matemático dotado de interpretação física e capaz de coexistir com outras teorias físicas e ao mesmo de ser confrontada com o experimento” (BUNGE 1982, p. 42).

Carathéodory na versão de Buchdahl pode ser de ajuda para nos aproximarmos do núcleo operacionalista da teoria. Um dos conceitos básicos da teoria é o de estado, que consiste em um conjunto de números caracterizantes do sistema sempre que em equilíbrio (cf. BUCHDAHL 1960, p. 197). Este conjunto de números pode ser, no caso de um fluido encerrado em um recipiente, o volume e a pressão – as variáveis de estado –, que são definidos por uma série de operações e cálculos (cujos resultados são os conceitos e/ou as quantidades volume e pressão). O estado não é uma coisa a ser descrita; o sistema, sim, é uma coisa a ser descrita, e descrita por um conjunto de números que é o estado.

As leis zero, primeira e segunda da termodinâmica – acompanhadas pelos conceitos que lhes são próprios, que são, respectivamente, a temperatura, a energia e a entropia –, são classicamente apresentadas como generalizações da experiência. Uma obra que ilustra, talvez como nenhuma outra, este aspecto seja *Treatise on thermodynamics*, de Max Planck, cuja primeira edição é de 1922. A axiomática deve ir, de certa forma, na direção inversa, pois exige um trabalho metateórico como o de revisar as principais formulações existentes, dispondo os enunciados destas em ordem de generalidade; individualizar os principais conceitos, reformulando os enunciados da teoria em termos desses conceitos. Entre os enunciados assim reformulados, alguns desempenharão um papel de premissa, enquanto outros de conclusão de um silogismo lógico dedutivo, ou seja, o segundo grupo de enunciados é provado a partir do primeiro grupo, o qual, por isso, constitui a base axiomática da teoria. A experiência é incluída no horizonte lógico da teoria como elementos (enunciados) contrastáveis com elementos pertencentes ao segundo grupo, aquele provado, derivado da base axiomática.

Estas, porém, não passam de umas instruções para se axiomatizar uma teoria. Não há técnica para tanto, nem é único o candidato a versão axiomatizada de uma teoria formulada de modo intuitivo. Segundo Bunge, “a construção de teorias é um processo tão criador, turbulento e indômito como escrever um poema ou uma sinfonia” (BUNGE 1982, p. 191) e isso vale também para a axiomática. Convém, no entanto, ter em mente estas instruções e o carácter metateórico do trabalho de axiomatização para compreender a mudança de perspectiva em relação às anteriores formulações da termodinâmica, incluindo aquela de Gibbs.

A lei zero remete à noção de equilíbrio entre sistemas termodinâmicos através do conceito de estado descrito em termos das variáveis de estado. Se $V', p', \dots$ são variáveis de estado de um primeiro sistema, e $V'', p'', \dots$ são as variáveis de estado de um segundo sistema, a

condição de equilíbrio entre os dois sistemas significa que existe uma função $T(V', p', \dots; V'', p'', \dots)=0$, válida para qualquer par de sistemas. Repare que tanto sistemas quanto equilíbrio são descritos e designados pelo mesmo conceito primitivo, o de estado. Dessa forma, em analogia com um dos mais conhecidos axiomas de Euclides, a lei zero vem a expressar a transitividade da condição de equilíbrio: “Se um sistema A está em equilíbrio com um sistema B , e o sistema B está em equilíbrio com um sistema C , então A está em equilíbrio com C ” (BUCHDAHL 1960, p. 198). Entre o par de sistemas A e B , a condição de equilíbrio é expressa por $T_{AB}(V_A, p_A, \dots; V_B, p_B, \dots)=0$, e entre o par B e C , $T_{BC}(V_B, p_B, \dots; V_C, p_C, \dots)=0$, que, pela transitividade, é igualmente descrita por $T_{AC}(V_A, p_A, \dots; V_C, p_C, \dots)=0$. O único modo de que a transitividade seja sempre satisfeita é que a função T se decomponha em duas partes. Cada uma dependente apenas das variáveis de estado de um único sistema: $T_{AB}=T_A-T_B=0$, $T_{BC}=T_B-T_C=0$, $T_{AC}=T_A-T_C=0$, que redundam na igualdade entre os valores das funções. O valor da função T_A é chamada de temperatura empírica do sistema A no estado $(V_A, p_A, \dots)$ e T_B é chamada de temperatura empírica do sistema B no estado $(V_B, p_B, \dots)$, em concordância com a condição de equilíbrio térmico.

A lei zero pressupõe o conceito primitivo de estado e a operação primitiva de transitividade. Com isso, a condição de equilíbrio, entendida como uma condição entre os estados dos sistemas em contato, vem expressa por uma nova variável de estado, T , não primitiva. Calor não foi em nenhum momento mencionado. A primeira lei da termodinâmica exigia tradicionalmente incluí-lo. No entanto, o rigor próprio da axiomática requer que tanto um como a outra sejam caracterizados e especificados em termos dos conceitos, operações e axiomas já introduzidos. Estamos diante de uma questão delicada, pois se definimos calor em função das variáveis macroscópicas primitivas, procederemos, de modo inadvertido, reducionisticamente, afirmando que as propriedades termodinâmicas do sistema são explicadas em função daquelas mecânicas. Por outro lado, elencar o calor entre os conceitos primitivos demanda, na ótica da filosofia operacionalista, defini-lo em termos de operações e cálculos, mas isso não é possível, no nível de maior generalidade. Ele deve fazer parte do conjunto de conceitos não primitivos, e introduzido indiretamente na teoria através do conceito de invólucro (recipiente, envelope) adiabático.

Um invólucro é dito adiabático se o equilíbrio de um sistema nele contido poder ser perturbado somente por meios mecânicos, através da alteração do volume e/ou da pressão. O distúrbio do equilíbrio faz com que o sistema sofra uma transição de um estado para outro,

ambos completamente caracterizados pelo conjunto das variáveis de estado. A variação nos valores dessas variáveis permite, por exemplo, determinar o trabalho, definido em função daquelas, realizado sobre o sistema durante a transição. Com isso, a primeira lei pode ser articulada como: “Em toda transição adiabática entre estados terminais arbitrariamente escolhidos, o trabalho mecânico W_0 realizado sobre o sistema depende somente desses estados” (BUCHDAHL 1960, p. 199). Nessa condição, o trabalho mecânico é uma função de estado, ou seja, depende somente dos pontos terminais ou, inversamente, entre os estados terminais, o trabalho W_0 realizado é único. Designando os estados por x , o trabalho realizado em uma transição de x para x' é $W=W(x,x')$. A exclusiva dependência em relação aos estados terminais estabelece a operação de adição, que é comutativa e associativa, $W(x,x')+W(x',x'')=W(x,x'')$, que vem a dizer que o trabalho realizado sobre o sistema, somando duas transições $x \rightarrow x'$ e $x' \rightarrow x''$ é igual ao trabalho realizado sobre o sistema na transição $x \rightarrow x''$. Tal como ocorreu com a função T no contexto da lei zero em decorrência da transitividade, também aqui a função W deve ser a diferença entre uma função determinada nos pontos terminais da transição para que a aditividade seja sempre satisfeita: $W(x,x')=U(x')-U(x)$.

A aditividade das transições de estado em relação ao trabalho realizado sobre o sistema dá origem a $U(x)$, que é uma função de estado, operacionalmente definida em termos de trabalho mecânico e do invólucro adiabático, que, por sua vez, são conceitos derivados das variáveis de estado primitivas. Agora podemos introduzir um novo conceito. Entre dois estados, o trabalho realizado sobre um sistema adiabaticamente isolado é $W_0=\Delta U$. Suspensa tal condição, o trabalho realizado sobre o sistema é determinado pela experiência como sendo W , o qual sempre é possível ser feito, pois o trabalho é determinado pelas variáveis primitivas. A diferença entre os trabalhos determinados experimentalmente nas duas condições é $W_0-W=\Delta U-W=Q$. Abandonando o lado mais à esquerda, a nova quantidade vem determinada por $Q=\Delta U-W$, também operacionalmente bem definida. De acordo com as formulações intuitivas da termodinâmica, a quantidade correspondente à diferença $\Delta U-W$ é a quantidade de calor. Obviamente, para se evitar dificuldades em torno do conceito de calor, a quantidade Q pode ser mencionada como uma função a mais da teoria sem referente físico.

A equação $Q=\Delta U-W$ é reduzida à expressão da primeira lei (o primeiro axioma) quando a condição de isolamento adiabático é imposta sobre o sistema, redundando em $W=\Delta U=W_0$. A operação de adição, relacionada ao primeiro axioma, não impõe nenhuma restrição sobre as transições. Em particular, nada foi dito sobre a acessibilidade de um estado qualquer J a partir

de um estado J' através de uma transição sob a condição de isolamento adiabático, sendo que o estado J' foi alcançado a partir do estado J sob a mesma condição. O fato, porém, é que há uma restrição, a qual pode ser relatada como pertencente ao universo físico, na forma de uma lei empírica, ou como pertencente à Matemática, na forma de um teorema da geometria diferencial. Buchdahl, por não se propor edificar uma teoria axiomática, relata-a como um resultado da experiência. Carathéodory, pelo contrário, apresenta-a como um teorema, cuja demonstração é feita no nível do substrato matemático da teoria através do comportamento geométrico e solução (a condição de integrabilidade) de certas equações diferenciais, conhecidas como Pfaffianas, que são equações diferenciais de primeira ordem (lineares). Alguns autores preferem a expressão formas diferenciais no lugar de equações diferenciais, sendo as Pfaffianas, como equações de primeira ordem, exemplos de *one-forms*, formas lineares.

A maior novidade que Carathéodory introduz na termodinâmica é justamente propor a segunda lei como uma extensão da matemática, onde a validade da lei é demonstrada como um teorema passível de ser interpretado fisicamente. A versão do teorema, na termodinâmica, constitui o segundo axioma da teoria de Carathéodory.

Como já justificado, não nos ocuparemos da demonstração do chamado teorema de Carathéodory. Basta com entendê-lo e transpô-lo para a Física. No espaço, uma Pfaffiana $dw = Pdx + Qdy + Rdz$ pode ser vista como o resultado do produto escalar entre vetores $F(P, Q, R)$ e $ds(dx, dy, dz)$, sendo F um campo vetorial, cujas componentes são funções de x, y, z e ds um elemento diferencial de uma curva C^{48} . A diferencial dw é geralmente inexata, pois a integral da mesma é dependente da curva C que une os pontos terminais do intervalo de integração. A integral de uma diferencial exata $d\phi$, pelo contrário, é dependente apenas dos pontos terminais, sendo dada pelo valor de $\phi(x, y, z)$ no ponto final menos o valor de $\phi(x, y, z)$ no ponto inicial do intervalo de integração. Apesar de inexata, a Pfaffiana dw pode ser transformada, em algumas circunstâncias, em uma diferencial exata se multiplicada por um fator de integração $\mu dw = d\phi$, sendo μ , em geral, uma função de x, y, z . Tal transformação é possível se o campo vetorial F satisfaz $F \cdot \text{curl } F = 0$, condição sempre obedecida por vetores restritos a um plano (vetores bidimensionais) ou por um campo F que é proporcional ao gradiente de um potencial escalar ϕ , pois $\text{curl grad } \phi = 0$. Esta última conclusão segue também da expansão dos dois lados de

48 O símbolo dw para a Pfaffiana tem a ver com a possibilidade de interpretar F como um campo de forças e ds como um deslocamento infinitesimal. O produto dos dois define o trabalho realizado pela força F ao longo do percurso ds , representado geralmente pela letra w . Para ilustrar o teorema de Carathéodory seguimos quase na íntegra a obra de Kestin (cf. KESTIN 1978, pp. 457-478).

$\mu dw = d\phi$, pois $\mu P dx + \mu Q dy + \mu R dz = (\partial\phi/\partial x)dx + (\partial\phi/\partial y)dy + (\partial\phi/\partial z)dz$, de onde se obtém as identidades $\mu P = (\partial\phi/\partial x)$, $\mu Q = (\partial\phi/\partial y)$ e $\mu R = (\partial\phi/\partial z)$.

Quando $\mathbf{F}$ e ds são perpendiculares, a Pfaffiana dw torna-se nula, $dw = Pdx + Qdy + Rdz = 0$. Neste caso, ds é a curva ao longo da qual nenhum trabalho é realizado pelo campo de forças $\mathbf{F}$. Combinando esta condição com aquela da existência de um fator de integração para a Pfaffiana, tem-se que $\mu dw = d\phi = 0$, de onde se vê que ambas definem um conjunto (infinito) de superfícies equipotenciais $\phi(x,y,z) = k$, ou seja, não apenas a curva ds , mas qualquer curva sobre a superfície $\phi(x,y,z) = k$, é perpendicular ao campo $\mathbf{F}$, onde cada valor de k define uma superfície equipotencial. Repare que o campo vetorial é definido em termos do potencial como o gradiente de $\phi(x,y,z)$. Definindo, então, a acessibilidade entre dois pontos do espaço como sendo a propriedade de que ambos sejam ligados por uma curva do tipo $Pdx + Qdy + Rdz = 0$, então os pontos sobre uma mesma equipotencial são acessíveis entre si, enquanto os pontos pertencentes a superfícies equipotenciais diferentes, relativas a valores diferentes de k , são, por mais próximos que possam estar, inacessíveis. O argumento funciona também em sentido inverso. Aqui, a existência do fator de integração foi utilizada para deduzir o teorema da inacessibilidade. Também é possível deduzir a existência do fator de integração do teorema da inacessibilidade.

Este é o substrato geométrico da segunda lei da termodinâmica de acordo com a formulação de Carathéodory, a qual, ao ser enunciada, evoca imediatamente as regras de interpretação dos termos matemáticos: “Nas vizinhanças de um certo estado J de um sistema adiabaticamente isolado, há estados J' inacessíveis desde J ” (BUCHDAHL 1960, p. 200). No original, a especificação é feita não ao sistema, mas à transição, qualificada como adiabática e reversível. Os pontos geométricos tornam-se os representantes dos estados físicos, as superfícies cedem lugar aos sistemas termodinâmicos, as Pfaffianas $dw = 0$ são substituídas pelas transições adiabáticas, e assim, o teorema da inacessibilidade é transformado no segundo axioma da termodinâmica de Carathéodory. Se vale o axioma da inacessibilidade, então existe um fator de integração para $dQ = dU - dW$, ou seja, $\lambda dQ = d\phi$, onde $1/\lambda$ é uma função da temperatura empírica $T(t)$ e ϕ é uma função das variáveis de estado. Ainda no contexto da interpretação física da estrutura matemática de Carathéodory, $T(t)$ vem associada à escala absoluta de Kelvin e ϕ , por sua vez, vem associada à entropia.

Com isso, a questão sobre a possibilidade de definir uma diferencial exata em termos de

uma diferencial inexata vem respondida. Sob certas condições, uma diferencial inexata, quando multiplicada por função λ , corresponde identicamente a uma diferencial exata. Esta é a razão de chamar a função λ de fator de integração, pois o produto de λ e dQ compõem a diferencial exata $d\phi$. No contexto da termodinâmica, dQ é geralmente não integrável. Contudo, se multiplicada pelo fator $1/T(t)$, onde T é a escala absoluta, dada por $T(t)=t+273^{\circ}$ (t é a escala empírica de Celsius), o produto dQ/T é integrável. Para sistemas descritos completamente em termos de duas variáveis independentes, as referidas condições não existem, pois Pfaffianas em duas variáveis independentes são integráveis. Há sempre um fator de integração para a equação diferencial $dQ=dU-pdV$, quando a energia U é função apenas da pressão e do volume, sendo este TdS . Para Pfaffianas em mais de duas variáveis independentes, há restrições!

Curiosamente, de acordo com a revisão histórica feita até aqui, os sistemas termodinâmicos passam a ser descritos sistematicamente por meio de mais de duas variáveis com Gibbs, ao introduzir as massas de componentes/fases e os respectivos potenciais químicos como coordenadas. Para isso, os coeficientes da Pfaffiana devem edificar um campo vetorial irrotacional, pois este deve ser proporcional ao gradiente da função entropia, proporcionalidade que define o fator de integração. A superfície (ou hipersuperfície) correspondente à função entropia contém as curvas cujo elemento $ds(dx,dy,dz)$, multiplicado pelo campo vetorial $F(P,Q,R)$, produzem as Pfaffianas $dw=Pdx+Qdy+Rdz$. No entanto, uma transcrição para termos próprios da teoria de Gibbs não é imediata e talvez nem desejável, uma vez que aquela não é formulada em base a diferenciais inexatas como são as teorias de William Thomson e de Clausius.

A razão dessa certa incompatibilidade é que a entropia para Gibbs não é ponto de chegada, via procedimentos cíclicos ou, como Carathéodory, via recursos puramente matemáticos. A entropia é para ele ponto de partida, que caracteriza completamente os sistemas termodinâmicos. Metodologicamente, toda a informação – a resposta a qualquer interrogação sobre o comportamento físico do mesmo – é assumida constar nas funções U ou S . Com isso, de certo modo, todos os interrogantes possuem uma resposta, os quais, no entanto, precisam ser extraídos de uma das duas funções. Esta é a essência do método analítico. As propostas de Thomson, Clausius e Carathéodory vão em outra direção. A entropia é construída! Não é por nada que Tisza vê a concepção de Carathéodory em linha de continuidade com a de Kelvin e a de Clausius, onde o “estabelecimento dos conceitos de energia e de entropia se faz por meio de medidas macroscópicas” (TISZA 1966, p. 49). Energia e entropia correspondem a conceitos

derivados dos conceitos primários definidos em termos operacionais (medidas macroscópicas) mais elementares como o volume e a pressão. A energia, por exemplo, é definida inicialmente como trabalho ($W=p\Delta V$) e desse vem derivado um procedimento operacional associado ao conceito de calor, o qual se apresenta assim como um conceito secundário. Na mesma linha, a entropia é um conceito que operacionalmente depende daquele de calor, analisado juntamente com a temperatura, ao longo de uma sequência precisa de processos termodinâmicos que constitua um ciclo reversível.

O carácter demonstrativo da termodinâmica de Carathéodory fundamenta-se no compromisso epistemológico de conceber as grandezas físicas como operacionalmente definíveis, devendo o construto (a teoria) apoiar-se sobre aquelas mais absolutas, mais universais e simples e subir até aquelas relativas, particulares e compostas ou complexas. A teoria é estruturada sinteticamente como um reflexo do compromisso filosófico tangente à definição de conceitos somente mediante uma teoria da ação (da medida). Classicamente, a definição é encarada como uma questão metafísica. Definir, dizem os clássicos, é indicar a essência acrescida da diferença específica, como, no caso do homem, “animal racional”. Esta caracteriza o que se costumou chamar uma filosofia realista. Ao realismo, no entanto, foi dirigida muitas vezes a crítica de se esquecer da Epistemologia, ou seja, de que definir corresponde a conhecer, ato que se dá a partir do fenômeno e/ou da praxe, da ação. Não seria possível dizer o que algo é sem considerar este nível. O operacionalismo é filho legítimo desta revisão filosófica, que, como visto, não deixou incólume a Ciência, seja no nível dos conceitos operados por esta, seja no nível do método, especialmente tendo em vista a axiomatização de teorias.

Nesse sentido, as formulações analíticas significam certo retorno ao realismo, o qual, no entanto, não é mais considerado como substrato filosófico da teoria física, mas como possibilidade de interpretação. Uma formulação analítica não descarta, mas também não se compromete, com uma interpretação realista dos conceitos e das leis empíricas. Nas mecânicas de Lagrange e de Hamilton, o conceito de força não comparece, evitando questões metafísicas como a existência de forças à distância, da existência de um referencial absoluto e da natureza do espaço e do tempo. A óptica geométrica de Hamilton, por sua vez, edifica-se como um monumento suprapartes na discussão a respeito de se a luz é onda ou partícula. A termodinâmica de Gibbs, por fim, erige a energia e a entropia como funções características dos sistemas termodinâmicos, mantendo-se alheia a questões referentes ao conceito e

operacionalidade da quantidade de calor.

De qualquer maneira, a Pfaffiana de Gibbs poderia ser escrita como $\bar{d}Q = TdU + TpdV - T\mu dm$, e com ela, o campo vetorial seria $\mathbf{F}(T, Tp, -T\mu)$ e o elemento de curva $ds(dU, dV, dm)$. O produto escalar produz $\bar{d}Q$, a qual possui um fator de integração $1/T$ se as curvas ds se encontram sobre a superfície $S(U, V, m)$, isto é, $\bar{d}Q = TdS$ se $\mathbf{F} = \text{grad } S$, pois assim $\mathbf{F} \cdot \text{curl } \mathbf{F} = 0$. Agora entra em cena a inacessibilidade, a qual vem entendida como a possibilidade de transitar um estado a outro (vizinho) através de processos adiabáticos. Matematicamente, isso significa que os processos são tais que $\bar{d}Q = 0$, que, pela existência do fator de integração, redundam em $dS = 0$. A última equação equivale a $S(U, V, m) = k$, onde k é uma constante paramétrica, sendo que cada valor de k define uma superfície S , que não intersecciona outra referente a um valor diferente de k . Esta condição decorre diretamente da ortogonalidade entre o campo vetorial $\mathbf{F}$ e as superfícies $S(U, V, m) = k$. De outro modo, haveria pontos sobre S não ortogonais a $\mathbf{F}$. Ao mesmo tempo, $S(U, V, m) = k$ redundam em $dS = 0$ se k é uma constante, por exemplo, k_0 . Com isso, a solução da equação Pfaffiana $\bar{d}Q = TdU + TpdV - T\mu dm = 0$ corresponde a curvas que se encontram sobre a superfície $S(U, V, m) = k_0$. Para outro valor de k , k_1 , as curvas solução da Pfaffiana $\bar{d}Q = 0$ encontram-se sobre outra superfície, $S(U, V, m) = k_1$, e não há curva solução que conecte dois pontos pertencentes a superfícies relativas a valores diferentes de k . Em outras palavras, dois pontos de superfícies $S(U, V, m) = k$ diferentes não são interligáveis por meio de curvas solução de $\bar{d}Q = 0$. Portanto, se a Pfaffiana $\bar{d}Q$ possui um fator de integração, então nas vizinhanças de qualquer ponto P pertencente a uma superfície $S(U, V, m) = k$ há pontos inacessíveis por meio de curvas $\bar{d}Q = 0$. O contrário é igualmente válido. Se nas vizinhanças de qualquer ponto P há pontos inacessíveis por meio de Pfaffianas $\bar{d}Q = 0$, então a forma linear $\bar{d}Q$ possui um fator de integração. Em terminologia física, se existe a função entropia tal que $\bar{d}Q = TdS$, então há nas proximidades de um estado P , estados inacessíveis desde P por transições adiabáticas. Valendo o contrário, se existem estados inacessíveis desde um estado P qualquer, então é porque a quantidade de calor pode ser escrita como uma diferencial exata, $\bar{d}Q = TdS$.

A segunda lei, que para processos reversíveis, é resumida na fórmula matemática $\bar{d}Q = TdS$, vem com isso enunciada sem precisar recorrer ao conceito de calor e a ciclos de um tipo ou de outro. Atende portanto à exigência de a energia e a entropia corresponderem a conceitos derivados em uma estrutura axiomática operacional. Em concreto, vem demonstrada a existência de uma função com as propriedades físicas da entropia a partir do teorema da

inacessibilidade e viceversa. O objetivo inicial vem assim alcançado: definir operacionalmente a entropia de um sistema termodinâmico sem necessidade do conceito de calor e de ciclos particulares, sendo o binômio fundamental da demonstração aquele de fator de integração e inacessibilidade. É interessante perceber que a inacessibilidade não é mais que uma condição imposta sobre a primeira lei. Desse modo, dada a inacessibilidade por transições $dQ=0$ segue que existe o fator de integração $dQ=TdS$. É como se a segunda lei estivesse sendo derivada da primeira lei. A relação, contudo, é mais complexa, pois dada a segunda lei, a primeira também pode ser deduzida. Na versão de Carathéodory, a primeira e a segunda leis formam como que um bloco compacto de mútua implicação. Na verdade, como o primeiro axioma abarca como caso particular a condição de inacessibilidade, a segunda lei mostra-se como uma restrição sobre as transições previstas pela primeira lei, bem aos moldes da visão clássica – de Clausius concretamente – que, entre as possíveis transformações sujeitas à primeira lei, estabelece um sentido natural para o fluxo de calor.

Curiosamente, na concepção de Kelvin, a segunda lei se refere ao rendimento das máquinas térmicas, diferentemente de Clausius que prefere expressá-la como uma lei que regula processos naturais envolvendo o calor. Ambas são equivalentes, mas, de certo modo, o primeiro a ilustra nos seus aspectos macros (extensos) enquanto o segundo, nos seus aspectos micros (processos). Idêntica tensão é observável entre Gibbs e Carathéodory. O primeiro propõe a parametrização de todos os estados de equilíbrio por meio da energia e da entropia: o sistema vem assim globalmente descrito por U e/ou S . Na opinião de Tisza, “os estados de equilíbrio e não os processos são os elementos conceituais básicos da teoria [de Gibbs]” (TISZA 1966, p. 40). Semelhante percepção tem Giles, mas este atribui a Carathéodory a posição contrária: “nós vemos deste princípio que a formulação de Carathéodory é uma teoria local, como que oposta à abordagem de Kelvin que é extensa [in the large]” (GILES 1964, p. 16). As propostas de descrição são opostas. Gibbs prefere descrever globalmente os sistemas termodinâmicos através das funções características. Já Carathéodory recorre às equações Pfaffianas para analisar localmente os mesmos sistemas.

Vê-se que a globalidade e a localidade das teorias não são propriedades independentes da escolha metodológica que condicionou a organização das mesmas. A formulação analítica reclama por uma descrição global do sistema por meio das funções integráveis U e/ou S . A formulação sintética, pelo contrário, reclama por privilegiar processos que se dão nas proximidades de um estado termodinâmico. Enquanto em Kelvin e em Clausius, os processos

vinham representados ciclicamente, para se evitar o envolvimento da energia interna, em Carathéodory, os processos são representados por Pfaffianas, cujas curvas solução refletem a segunda lei.

Conforme esta reconstrução histórica, as diversas formulações da Termodinâmica podem ser agrupadas, metodologicamente falando, em dois conjuntos: as teorias sintéticas e as teorias analíticas, também designadas de modo geral, respectivamente, por termodinâmica de ciclos e termodinâmica de potenciais. Até agora nos concentramos na edificação e organização de teorias específicas, tentando permanecer fieis, na medida do possível, às propostas de cada autor. No próximo capítulo, vamos considerar e comparar o poder explicativo e racionalidade das macroteorias sintética e analiticamente organizadas.

4.5 A termodinâmica de Gibbs como uma teoria hamiltoniana

A presente seção serve como conclusão, e também de justificação, da perspectiva histórica apresentada nos dois últimos capítulos. Como conclusão, tanto do ponto de vista da Física quanto da Matemática, pode-se afirmar que o alicerce da Termodinâmica moderna foi posto por Carnot, as colunas e a estrutura foram levantadas por Thomson e Clausius, mas o edifício é finalizado somente com Gibbs. Em termos dos princípios, a ideia do calórico como substância é posta em dúvida diante de resultados experimentais da época e, em seguida, abandonada. e assumida a ideia de conversibilidade entre calor e trabalho, que em seguida dá lugar ao princípio da conservação da energia. Um dos grandes méritos de Thomson e Clausius foi justamente ter dado este passo sem abandonar igualmente o modo de pensar de Carnot. Os ciclos continuam sendo instrumento essencial para pensar os fenômenos térmicos. Para além da máquina ideal, a segunda lei da termodinâmica nas versões de Thomson e de Clausius, seja para processos reversíveis seja para processos irreversíveis, é formulada a partir de um ciclo composto por um certo número de processos isotérmicos e adiabáticos alternadamente dispostos. A enunciação das condições de funcionamento de uma máquina térmica ideal é, nesse sentido, a primeira versão da segunda lei da termodinâmica.

Apesar do método ser o mesmo, Thomson e Clausius agregaram à estrutura sintética da teoria de Carnot o cálculo diferencial. Clausius, especialmente, conseguiu deduzir alguns resultados interessantes através da análise matemática da derivada segunda das funções quantidade de calor e trabalho mecânico, como a forma analítica da função de Carnot e a

diferença entre as capacidades de calor a pressão e a volume constantes. Ambos também enxergam no universo uma tendência à dissipação da energia conforme a segunda lei da Termodinâmica. Contudo, é novamente Clausius quem a formula como uma lei comparável em relevância à lei da conservação da energia. Ele o faz introduzindo o conceito de entropia, passando então a formular a termodinâmica em termos de dois axiomas: um relacionado à energia (conservação da energia) e outro à entropia (tendência à máxima entropia). Nesse estágio da história da termodinâmica vão se destacando estes dois conceitos físicos como funções de estado, matematicamente definidos como integráveis. Há uma clara mudança de foco, a qual, entre outras coisas, permite pensar a termodinâmica como uma teoria analítica organizada ao redor de uma função característica e descartar enfim o método de ciclos de Carnot.

No corpo do capítulo, foi dito que havia sido Gibbs quem antes de qualquer outro percebera esta alternativa. Não foi bem assim! Massieu, antes mesmo do primeiro trabalho de Gibbs, concebeu um método analítico para a termodinâmica. O trabalho em que este vem apresentado, chamado *Sur les fonctions caractéristiques des divers fluides*, apareceu em 1869, e se organiza como uma combinação das duas leis da termodinâmica nas formas $dQ=dU+ApdV$ e $dS=dQ/T$, sendo A uma constante e T é a temperatura absoluta. Escolhendo como variáveis independentes o volume e a temperatura, a diferencial de U vem expressa como $(dU/dV)dV+(dU/dT)dT$, que, substituída na primeira lei, juntamente com a segunda lei, redundando em:

$$dS = \frac{dQ}{T} = \frac{1}{T} \frac{dU}{dT} dT + \frac{1}{T} \left(\frac{dU}{dV} + Ap \right) dV \quad (4.11)$$

Massieu recorre então ao fato de dS , para processos reversíveis, ser uma diferencial exata para combinar convenientemente os termos da expressão acima⁴⁹. Tal propriedade permite assegurar que os coeficientes de dT e de dV correspondem, respectivamente, à derivada da entropia em relação à temperatura e à derivada da entropia em relação ao volume. Com isso, se o primeiro coeficiente é derivado em relação ao volume e o segundo em relação à temperatura, ambos podem ser igualados. A manipulação desta igualdade rende a identidade:

$$\frac{d}{dT} \left(\frac{Ap}{T} \right) = \frac{d}{dV} \left(\frac{U}{T^2} \right) \quad (4.12)$$

Novamente, a ideia de diferenciabilidade exata aplica-se a (4.12). Melhor dito, os termos entre

⁴⁹ Uma diferença em relação a Gibbs é que Massieu deriva outras funções não da energia, mas da entropia. Por isso, Callen as designa não como potenciais, mas como funções de Massieu (cf. CALLEN 1985, pp. 151-152).

parênteses podem ser utilizados para construir uma diferencial exata: o termo entre parênteses à esquerda corresponde à derivada de uma função integrável em relação ao volume e o termo entre parênteses à direita corresponde à derivada da mesma função em relação à temperatura. A diferencial desta função é

$$d\psi = \frac{U}{T^2} dT + \frac{Ap}{T} dV \quad (4.13)$$

Massieu denomina esta função de função característica, pois todas as propriedades de um corpo consideráveis pela termodinâmica podem ser deduzidas desta. Em primeiro lugar, as expressões da energia e da pressão. Em segundo lugar, com o auxílio da primeira lei conforme descrita três parágrafos acima, a própria entropia:

$$S = T \frac{d\psi}{dT} + \psi = \frac{d}{dT}(\psi T) \quad (4.14)$$

Em terceiro lugar, os calores específicos a pressão e a volume constantes, e os coeficientes de dilatação a pressão e a volume constante, e por fim, o coeficiente de compressibilidade a temperatura constante (cf. MASSIEU 1869, pp. 859-860). Massieu propõe outra função característica, mas que é função das variáveis pressão e temperatura. Com a mudança $U' = U + ApV$ na energia, surge a função característica ψ' cuja diferencial é:

$$d\psi' = \frac{U'}{T^2} dT - \frac{AV}{T} dp$$

Em seguida, Massieu aplica o método desenvolvido para o gás perfeito, para o vapor saturado e para o vapor superaquecido, obtendo a expressão das duas funções características e deduzindo delas outras propriedades para cada substância. A conclusão a que ele chega após a obtenção destes resultados é: “este modo de proceder possui a vantagem de conduzir mais simplesmente ao conhecimento da função característica e de mostrar a ligação desta função com outras funções já introduzidas na ciência, a saber, a entropia S e a energia ou calor interno U . Chamo a atenção, além disso, que uma vez determinada a função característica de um corpo, a teoria termodinâmica deste corpo está feita” (MASSIEU 1869, p. 1058).

A aproximação da teoria de Massieu para a termodinâmica com o método de Hamilton apresentado no segundo capítulo deste trabalho é imediata. Em primeiro, Massieu utiliza o termo função característica empregado à exaustão por Hamilton e que define o próprio método deste, e o emprega como o havia feito Hamilton, isto é, como uma função da qual as demais

propriedades do sistema podem ser deduzidas. Nesse sentido, o trabalho de Massieu manifesta-se como uma reorganização metodológica da Termodinâmica. Conduto, à diferença de Hamilton, Massieu não explicita qual seria o princípio ou lei fundamental da qual as propriedades termodinâmicas dos corpos seriam deduzidas. Em particular, a equação (4.11) vem articulada tendo como base as duas leis da termodinâmica conforme a formulações clássicas de Thomson e Clausius. Não há um princípio claro. De certa forma, ele evidencia, tal como Hamilton havia feito para a Óptica geométrica, a ideia intermediária sem conectá-la com um princípio. Aqui também a ideia intermediária corresponde à natureza matemática da equação (4.11): dS é uma diferencial exata. É a partir desta propriedade que as equações (4.12) e (4.13) e as duas funções características são estabelecidas.

Gibbs cita o trabalho de Massieu em *On the equilibrium of heterogeneous substances* no contexto da equação fundamental de uma substância (cf. GIBBS 1931, pp. 86-87), deixando claro que a equação fundamental não é única, e que as outras são obtidas através de uma transformação feita sobre a equação fundamental original. Estas transformações são as transformações de Legendre. Gibbs, porém, não se refere a elas atribuindo-as a Legendre. Enquanto Massieu não ascende até o princípio mais alto, permanecendo no nível da ideia intermediária, Gibbs sim o faz. Em *On the equilibrium of heterogeneous substances*, ele se serve do critério de equilíbrio e estabilidade inicialmente para caracterizar sua termodinâmica como uma termodinâmica do equilíbrio. Matematicamente, como visto, o critério impõe que a soma da variação das energias de uma mistura heterogênea não pode ser negativa, ou seja, $\delta U' + \delta U'' + \text{etc} \geq 0$. No entanto, a energia é função da entropia, do volume e da massa de cada parte homogênea. Esta última é a própria equação fundamental do sistema. Combinado o critério de equilíbrio e estabilidade com a equação fundamental segue a explicitação da condição de equilíbrio como $T' = T'' = \dots$, $p' = p'' = \dots$, $\mu_1' = \mu_1'' = \dots$, $\mu_2' = \mu_2'' = \dots$ e $\mu_3' = \mu_3'' = \dots$, entendida simultaneamente como condição de equilíbrio térmico, mecânico e químico. Vê-se que o critério permaneceria inoperante sem a equação fundamental. Nesse sentido, em analogia com o método de Hamilton, a equação fundamental funciona como a ação do sistema e o critério de equilíbrio e estabilidade como a imposição da estabilidade sobre a ação. Em Hamilton, ação e estacionariedade são fundidos no princípio da ação mínima de onde são obtidas as propriedades (ópticas ou mecânicas) do sistema. Pode-se pensar igualmente para Gibbs: a equação (4.3), restrita a processos quase estáticos, é o princípio do qual são obtidas as propriedades de sistemas termodinâmicos.

Segundo a terminologia de Massieu, a função U da equação (4.3) também é uma função característica. Contudo, como os sistemas termodinâmicos possuem duas classes de efeitos, sendo U uma função característica, S também o é. Não é mera coincidência que o critério de equilíbrio e estabilidade seja dupla e equivalentemente expresso. E mais, à função característica U , Gibbs associa outras três funções com as mesmas propriedades. O trabalho de Gibbs, nesse sentido, é uma ampliação do trabalho de Massieu, ampliação que pode ser dita tanto horizontal, pois Gibbs multiplicou o número de funções características dos sistemas termodinâmicos associadas tanto à entropia quanto à energia, como vertical, pois ele também ascendeu até o princípio na escala vertical. Cabe então a pergunta: que tipo de princípio é o de Gibbs? De pronto, não é um princípio diretamente relacionado à variação de uma fórmula integral, como é o princípio da mínima ação de Maupertius, Euler e Lagrange. Nem tampouco um princípio como o das velocidades virtuais, sintaticamente mecânico. Analisando bem a equação (4.3), vê-se que se trata de uma relação entre $2n+5$ variáveis, sendo $n+2$ independentes, de onde podem ser extraídas, graças à exatidão da diferencial de U , mais $n+2$ equações que associam a derivada parcial de U em relação a cada uma das variáveis independentes com a respectiva variável conjugada, da seguinte forma:

$$\frac{\partial U}{\partial S} = T, \quad \frac{\partial U}{\partial V} = -p, \quad \frac{\partial U}{\partial m_1} = \mu_1, \quad \frac{\partial U}{\partial m_2} = \mu_2, \quad \dots, \quad \frac{\partial U}{\partial m_n} = \mu_n \quad (4.15)$$

Segundo Gibbs, “uma simples equação da qual todas estas relações podem ser deduzidas nós chamaremos de uma equação fundamental para a substância em questão” (GIBBS 1931, p. 86). Considerando as variáveis $T, p, \mu_1, \mu_2, \dots, \mu_n$ como as propriedades pelas quais o sistema vem completamente determinado, todas são, como compete a uma equação fundamental, derivadas de (2). Por outro lado, todas são obtidas derivando convenientemente a função característica U , qualificando a equação fundamental como a equação da função característica. A este ponto, a ponte com o método de Hamilton está edificada. A equação fundamental de Gibbs não é mais que a relação central sobre a qual Hamilton afirma poder reduzir todo seu método de estudo dos raios luminosos ou do movimento de sistemas livres sujeitos apenas à atração e repulsão entre os corpos constituintes. Pensando desse modo, as duas leis confluem para a equação (4.3) que assim passa a constituir a relação central da termodinâmica sob o critério de equilíbrio e estabilidade. Contudo, diferentemente do método de Hamilton, a relação central de Gibbs não deriva diretamente da variação de uma fórmula integral, como mostra as equações (2.16) e (2.17) do segundo capítulo. Até se poderia tentar construir esta fórmula, mas ela não traria nada

de novo à teoria. Como o próprio Hamilton havia assinalado, a ideia central ou princípio que constitui o ponto de partida do processo dedutivo, que serve tanto para fornecer as equações de movimento, como a integral destas em termos de uma função principal ou característica quando os extremos de integração não são fixos, é a lei da ação variante. Segundo esta terminologia, a lei da ação variante é a equação (4.3), onde, em comparação com a equação (2.17), os termos sob o sinal de integração são identicamente nulos, restando apenas os termos de fronteira. Indo até a mencionada equação (2.17), vê-se que os termos da segunda igualdade sob a integração dão origem às equações de movimento do sistema enquanto os termos da primeira linha da segunda igualdade dão origem a equações que correspondem à integração das equações de movimento. Assim, as equações (4.15) correspondem à integração das equações equivalentes às equações de movimento de sistemas termodinâmicos.

Rigorosamente falando, a equação (4.3), entendida como a relação central, equivale a uma particularização da lei da ação variante onde o critério de equilíbrio e estabilidade faz desaparecer os termos sob os sinais de integração que forneceriam as equações de movimento e um dos extremos de integração da ação é considerado fixo. Escolhendo, por exemplo, o limite inicial da integração como fixo, o que resta é uma relação do tipo $\delta U = T\delta S - p\delta V + \mu_1\delta m_1 + \mu_2\delta m_2 + \dots + \mu_n\delta m_n$, que, para a redução $\delta \rightarrow d$ reproduz a equação (4.3). Obviamente, as equações que seguem desta relação central são idênticas às equações (4.15), as $n+2$ relações relatadas por Gibbs. Neste caso U é função de $S, V, m_1, m_2, \dots, m_n$. Uma mudança de variáveis como $S \rightarrow T$ se faz acompanhar por $U \rightarrow F$, a qual expressa uma nova relação central que é $\delta F = -S\delta T - p\delta V + \mu_1\delta m_1 + \mu_2\delta m_2 + \dots + \mu_n\delta m_n$; outra mudança como $V \rightarrow p$ vem acompanhada por $U \rightarrow H$, redundando na relação central $\delta H = T\delta S + V\delta p + \mu_1\delta m_1 + \mu_2\delta m_2 + \dots + \mu_n\delta m_n$. Valem também as mudanças que originam G e os demais potenciais. Além disso, uma vez construídos os diversos potenciais, das condições de integrabilidade são construídas as diversas relações de Maxwell. Organizar a teoria em torno de uma função característica integrável e exprimível por uma relação central, sujeita às transformações de Legendre é a essência do método de Hamilton e a encontramos igualmente na teoria de Gibbs para a termodinâmica.

Não encontramos nos trabalhos sobre termodinâmica de Gibbs nenhuma referência explícita a Hamilton (*The collected works of J. Williard Gibbs*, vol. 1). O que é explícito, como dito anteriormente, é que Gibbs conhecia os artigos de Massieu sobre as funções características na termodinâmica, que vem a ser uma espécie de teoria incompleta, um primeiro esboço da termodinâmica segundo o método hamiltoniano. Contudo, dada a grande familiaridade de

Gibbs com a matemática, o mais provável é que ele conhecesse, e bem, os trabalhos de Hamilton e que ao formular a termodinâmica como em *On equilibrium of heterogeneous substances*, ele se propusesse completar quanto havia sido feito por Massieu em vista da elevação da termodinâmica a uma teoria analítica segundo o método de Hamilton. Além de todos os aspectos em comum, há uma referência em *On equilibrium of heterogeneous substances* que nos parece remeter a um trabalho de Hamilton. Aí Gibbs faz uso de uma expressão inusual ao se referir à mecânica e estabelecer a analogia desta com a termodinâmica: sistemas mecânicos são capazes de uma única classe de ação enquanto os termodinâmicos são capazes de duas (cf. GIBBS 1931, p. 55).

Em outras palavras, os sistemas mecânicos são descritos através de uma única quantidade arbitrária, o trabalho, e os termodinâmicos são descritos por meio de duas quantidades arbitrárias, a energia e a entropia. Terminologia semelhante comparece em *The theory of systems of rays*. Recordando, diz Hamilton: “E o número destas quantidades arbitrárias, ou elementos de posição, é o que eu vou pôr na base da minha classificação dos sistemas de raios. Chamando um sistema com um elemento de posição um sistema de primeira classe, um sistema com dois elementos de posição, um sistema de segunda classe, e assim por diante”. É verdade que a terminologia não parece muito original, mas isso é de menos. O importante é que “estas quantidades arbitrárias, que comparecem nas equações dos raios, podem ser chamadas de elementos de posição, porque servem para particularizar sua situação no sistema ao qual pertencem” (HAMILTON 1931, p. 15), isto é – referindo a citação à termodinâmica –, que a energia e a entropia que comparecem nas equações dos sistemas termodinâmicos são quantidades arbitrárias que particularizam a situação do sistema não no que diz respeito à posição, como nos sistemas ópticos ou mecânicos, mas aos processos aos quais o sistema vem submetido. Nesse sentido, as quantidades arbitrárias seriam chamadas elementos de processos. Por exemplo, processos isentrópicos ou adiabáticos são descritos por $dS=0$. Contudo, graças à conjugação com a temperatura, a relação central $\delta U = T\delta S - p\delta V + \mu_1\delta m_1 + \mu_2\delta m_2 + \dots + \mu_n\delta m_n$ pode ser alterada por uma transformação de Legendre para incorporar com idêntica facilidade a informação a respeito de processos isotérmicos $dT=0$, particularizando tanto em um caso como no outro o sistema. Novamente, não há aqui como provar que Gibbs tinha em mente o método de Hamilton ao formular sua teoria da termodinâmica. No entanto, dadas as semelhanças, acreditamos e esperamos ter mostrado que a termodinâmica de Gibbs é um exemplo mais do emprego do método desenvolvido por

Hamilton para a Óptica e posteriormente aplicado também à Mecânica.

Com isso, outro campo da Física vem formalizado através do método hamiltoniano, que incorpora em si aquele lagrangiano. Reafirma-se uma vez mais o carácter de linguagem deste método, que, como tal, serve para falar tanto de óptica e mecânica, quanto de termodinâmica. O que resta das grandes áreas da Física que não seja formalizável por este método. Eletromagnetismo? Esta também possui uma versão analítica. Física quântica? O mesmo! Nesse processo, a versão analítica da formalização de um saber é sempre tardia em relação aos primórdios modernos da investigação sobre um novo campo. No caso da Óptica, foram mais de dois séculos entre Willebrord Snellius e Hamilton; na Mecânica, foram quase 150 entre Galileu e Lagrange; e na termodinâmica, foram 50 anos entre Carnot e Gibbs. O que tentamos mostrar nos dois últimos capítulos foi justamente a história da matematização da Termodinâmica, mas não uma matematização às cegas. Desde Carnot com o ciclo composto por duas adiabáticas e duas isotérmicas alternadas, que lhe permitiu redigir através da teoria do calórico a segunda lei da termodinâmica como a condição de funcionamento de máquinas térmicas ideais, a história deste campo da Física, até Gibbs, pode ser compreendida como a história do descobrimento e discernimento da necessidade de duas funções para descrever o comportamento de sistemas térmicos macroscópicos. Cada uma delas foi identificada no contexto de leis que foram se universalizando e tornando-se fundamentais: o calórico deu lugar à equivalência entre calor e trabalho, para em seguida se tornar energia, que é indissociável de um princípio de conservação. Na máquina de Carnot, foi identificado que a soma das parcelas Q/T se anula; para ciclos irreversíveis, foi descoberto por Thomson que esta razão está associada à perda de energia mecânica; Clausius associou esta razão à ideia de degradação da qual surgiu o conceito de entropia. Com isso, estão postas as condições para Massieu entendê-las como funções características e para a analitização da teoria por Gibbs, que formalmente funde os dois princípios em um princípio, equivalentemente exprimível seja para a energia seja para a entropia, em, erigindo a equação (4.3) como uma espécie de lei da ação variante para a termodinâmica.

Na termodinâmica, como na mecânica de Lagrange e nas teorias de Hamilton, a analitização corresponde a um esforço por organizar uma teoria a partir de um princípio ou ideia central do qual as leis empíricas e demais resultados são logicamente deduzidos. Nesse sentido, a pesquisa até antes de Gibbs pode ser vista como o estabelecimento do domínio empírico da área, com a identificação de leis fundamentais, que, apesar de serem assumidas

algumas vezes como axiomas, possuem um apelo experimental imediato. Embora com outra acepção, a integrabilidade aparece como uma propriedade útil na manipulação das principais funções matemáticas como a energia, a quantidade de calor e o trabalho. Na proposta de Gibbs, que logicamente é construída em sentido inverso, dos princípios em direção à base empírica, a integrabilidade das funções características ou potenciais possibilita derivar as relações de Maxwell, que contém boa parte do poder explicativo da teoria. Novamente, a matematização da termodinâmica não se dá às cegas. Com isso, porém, não estamos atribuindo um objetivo à História, como se o fim parcial das várias áreas da Física se desse quando esta fosse analiticamente formulada. E a teoria do todo, o fim último da ciência. Como se a história fosse dirigida. Não! Simplesmente queremos propor que, como foi peculiar a todas às grandes áreas da física moderna, a um período de amadurecimento experimental e teórico, mais ou menos desarticulado, seguiram-se teorias analíticas, inspiradas nos êxitos de Lagrange, que organizaram o conhecimento a partir de um ou poucos princípios segundo o método de Hamilton. No caso da termodinâmica, Gibbs entendeu a expressão da primeira lei, que relaciona a energia com a entropia, como a relação central equivalente ao princípio da ação variante.

Se o leitor nos permitir certa liberdade de expressão, a matemática como linguagem da natureza de Galileu transforma-se, ao longo da história da Física Matemática, em linguagem humana, em uma forma de entendermos e organizarmos os fenômenos naturais em sentido amplo, sejam mecânicos, ópticos, termodinâmicos, eletromagnéticos ou quânticos. De certa forma, a própria visão da matemática como instrumento é superada para dar lugar a uma visão da matemática como modo de ver, entender e organizar o mundo e as mais variadas realidades que nos circundam: basta unificar a diversidade da base empírica, através de uma ideia intermediária, sob um princípio do tipo variacional. O ganho, pelo menos no caso da termodinâmica, não é meramente estético. Há mais, como teremos ocasião de ver no próximo capítulo.

CAPÍTULO 5

Os formalismos de ciclos e de potenciais da Termodinâmica

A termodinâmica de ciclos, por exigências técnicas, foi desenvolvida para responder perguntas sobre o percentual de energia na forma de trabalho, comparativamente à fornecida, é possível extrair de uma máquina. Por esta razão, as duas informações que o método de ciclos fornece são o trabalho realizável e o rendimento ou eficiência de uma máquina. Obviamente, estas informações dependem do ciclo escolhido, os quais descrevem os processos aproximados realizados por uma máquina térmica e frequentemente representados em um gráfico pressão por volume, ou equivalentes, como temperatura por entropia, força por deslocamento e tensão superficial por superfície. O motivo da representação gráfica não se reduz à visualização simultânea dos processos que constituem o ciclo; a área circunscrita pelo mesmo, no gráfico $p \times V$ ou $T \times S$, fornece o trabalho realizado pela máquina em um ciclo. Nesse sentido, o método da termodinâmica de ciclos pode ser dito consistir, em ordem ao estabelecimento da descrição do fenômeno termodinâmico através das variáveis mais convenientes, em aplicar a ciclos reversíveis as duas leis da termodinâmicas, sendo que a primeira lei corresponde ao princípio de conservação da energia, que para um ciclo, ou seja, $\Delta U=0$, é:

$$\oint \delta Q = W \quad (5.1)$$

e a segunda corresponde ao princípio da variação positiva ou nula da entropia de um sistema, sendo justamente nula para um processo ou sequência de processos reversíveis:

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = 0 \quad (5.2)$$

Estas leis não são aplicáveis diretamente a fenômenos termodinâmicos, mas necessitam, para se tornarem operacionais, de uma informação adicional a respeito da sequência de processos que constituem o ciclo, como é o caso, por exemplo, dos ciclos de Carnot, de Stirling, de Otto, ou outro igualmente detalhado em cada um de seus processos. A razão da restrição da aplicação das duas primeiras leis a ciclos é que assim a energia interna da substância de trabalho torna-se completamente desnecessário, fazendo com que todas as informações relevantes possam ser obtidas a partir de aspectos macroscópicos do sistema. A substância de trabalho, desse modo, é como que deixada de lado, inacessível aos métodos dessa abordagem: o sistema torna-se, como se costuma dizer, uma caixa preta para a qual a termodinâmica de ciclos não oferece ferramentas de abertura. Trata-se de uma escolha coerente com o objetivo de fazer da termodinâmica uma teoria inteiramente fenomenológica.

A termodinâmica de potenciais, por sua vez, surge como tal da formulação analítica dos princípios da minimização da energia e da maximização da entropia, de onde segue a possibilidade de diversificação das representações dos fenômenos termodinâmicos através das transformações de Legendre, as relações de Maxwell e a redução das derivadas parciais aos coeficientes térmicos e calóricos. Não há aqui necessidade de ciclos. Bastam os próprios fenômenos descritos em termos de seus processos termodinâmicos.

Por exemplo, diante da questão sobre a dependência em relação à temperatura da densidade de energia eletromagnética de um gás de fótons E , considerada constante em uma cavidade com paredes perfeitamente refletoras, cada abordagem desenvolve a sua solução, partindo, porém, das mesmas suposições fornecidas pela teoria eletromagnética: a energia interna é dada por $U=EV$ e a pressão é $p=E/3$. A abordagem de potenciais elabora o problema a partir da diferencial da energia interna $dU=TdS+pdV$, de onde é possível extrair a equação abaixo, após fazer uso da relação de Maxwell $(\partial S/\partial V)_T=(\partial p/\partial T)_V$:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p$$

Calculando, agora, as derivadas parciais presentes na equação acima das suposições oriundas do eletromagnetismo, esta se reduz a $4E=T(\partial E/\partial T)_V$. A solução desta última é $E=kT^4$, que é a conhecida fórmula da radiação do corpo negro. A constante k , com a ajuda de argumentos da

mecânica estatística, pode ser relacionada à constante de Stefan-Boltzmann σ e à velocidade da luz c , $k=\sigma/c$. Uma solução alternativa do problema, através da energia livre de Helmholtz, encontra-se no livro de Lim (cf. LIM 1990, p. 87). Enquanto a abordagem de potenciais parte da expressão da diferencial da energia interna, a abordagem de ciclos necessita representar graficamente um pseudociclo de Carnot que descreveria os processos pelos quais uma porção ínfima do gás de fótons dentro do recipiente de paredes refletoras estaria submetido. Foi designado por *pseudo* pois no interior do gás de fótons, não ocorre, nem é necessário que ocorra semelhante fenômeno.

O trabalho em um ciclo como o representado ao lado é dado pela área circunscrita pelo mesmo, que é $\bar{d}W = dpdV = dEdV/3$, enquanto a quantidade de calor absorvida pelo gás é $\bar{d}Q = dU + pdV = EdV + pdV = 4E/3$. Montando a expressão da eficiência do ciclo de Carnot, $\eta = \bar{d}W/\bar{d}Q = dE/4E = dT/T$, sendo o

termo à direita da última igualdade a expressão da eficiência do ciclo de Carnot. A equação diferencial que surge daí possui como solução $E = kT^4$ (cf. CRONIN 1967, pp. 38, 187-188).

As duas abordagens fornecem os mesmos resultados para a radiação do corpo negro. Mas, em outros casos, será isso sempre assim? Supondo de antemão que a resposta seja positiva, qual delas é mais vantajosa? Vantagem, neste contexto, é sinônimo de maior poder explicativo, entendido tanto como uma capacidade da teoria de se estender sobre uma gama maior de fenômenos, quanto como uma coerência em apresentar soluções mais racionais – melhor justificadas – aos problemas propostos. Esta discussão, como se verá pouco a pouco ao longo do capítulo, está estreitamente ligada ao debate sobre a seleção e refutação de teorias rivais. Igualmente, também pouco a pouco, veremos porque é razoável esperar que ambas sejam capazes de fornecer sempre as mesmas soluções para um problema. A ideia, portanto, não é verificar qual das duas abordagens melhor se saiu diante dos testes empíricos, mas responder qual delas mostra-se mais consistente, mais racional como método de resolução de problemas.

Nas três primeiras secções deste capítulo, apresentaremos casos de aplicação das duas abordagens, sem nos preocuparmos demasiadamente em compará-las. A ideia é observar como as soluções são elaboradas. Nas secções restantes, relacionadas a processos mais específicos, avaliaremos, de modo sistemático e pormenorizado, o poder explicativo da cada teoria.

5.1 Lei de variação para a expansão de uma película líquida

Considere-se uma película líquida em uma armação de arame, como aquelas utilizadas para formar bolhas de sabão para divertir as crianças. A lei a ser descoberta é a dependência da variação da tensão superficial em relação à temperatura. Para a termodinâmica de ciclos, o fenômeno de expansão e contração da película líquida deve ser descrito ciclicamente tendo em vista a determinação da lei apenas referida. Neste caso, há mais de um candidato. O primeiro é composto pelos seguintes processos: de uma superfície inicial Σ_1 e uma tensão σ (ponto 1 da figura abaixo), a película dilata-se isotérmica e isobaricamente até o estado 2, onde a superfície é Σ_2 . Como se trata de uma expansão superficial isotérmica, calor é comunicado ao líquido. Se nenhum calor fosse comunicado neste processo, o líquido esfriaria, com diminuição da temperatura. Em seguida, a película continua a expandir, mas desta vez adiabaticamente com um decréscimo dT na temperatura e um acréscimo $d\sigma$ na tensão, até o estado 3. Então a película contrai isotérmica e isobaricamente até o estado 4. Novamente, para que este processo ocorra, uma quantidade de calor deve ser retirada do líquido. Então, a película líquida continua contraindo, adiabaticamente, até alcançar o estado 1, sofrendo um aumento na temperatura de dT e uma diminuição na tensão de $d\sigma$. A sequência descrita é representada na figura ao lado.

Este ciclo é composto de duas transformações isotérmicas-isobáricas e duas adiabáticas. Excluindo a adjetivação isobárica aos processos isotérmicos, o presente ciclo é idêntico a um ciclo de Carnot. Portanto, nada mais natural que passar das leis da termodinâmica para a análise do presente caso através de um ciclo de Carnot. Os dois cálculos

Figura 5.1

conaturais à termodinâmica de ciclos são, como já assinalado, o da quantidade de trabalho posta à disposição e o do rendimento de uma máquina. Pela primeira lei, o trabalho realizado em um ciclo é a diferença entre a quantidade de calor recebida e a quantidade de calor retirada, $W = Q_{in} - Q_{out}$, que também pode ser calculado através da área circunscrita pelo ciclo da figura (5.1), que é $W = -(\Sigma_2 - \Sigma_1)d\sigma$. O sinal negativo é devido ao fato do sentido da sequência ser anti-horário. A eficiência do ciclo é $\eta = W/Q_{in}$, então $\eta = -(\Sigma_2 - \Sigma_1)d\sigma/Q_{in}$. Por outro lado, a eficiência pode ser calculada usando o fato do ciclo ser um ciclo de Carnot. Neste caso, $\eta = (Q_{in} - Q_{out})/Q_{in}$, pode ser

reescrita utilizando a segunda lei, que toma a forma $Q_{in}/T - Q_{out}/(T-dT) = 0$. Assumindo o calor cedido como negativo, $Q_{out} = Q_{in}(T-dT)/T$, resultando em

$$\eta = \frac{Q_{in} - Q_{in}(T-dT)/T}{Q_{in}} = \frac{T - T + dT}{T} = \frac{dT}{T} \quad (5.3)$$

Esta é a chamada eficiência do ciclo ou máquina de Carnot. Aqui, ela foi obtida sem a necessidade da suposição a respeito da proporcionalidade entre as quantidades de calor trocadas entre o sistema e os reservatórios e a temperatura absoluta dos mesmos, mas somente acrescentando-lhe a informação oriunda da segunda lei. Não há novidade nisso: para uma máquina de Carnot – uma máquina reversível –, a segunda lei vem a dizer que as trocas de calor se dão proporcionalmente às temperaturas dos reservatórios, isto é, $Q_A/T_A = Q_B/T_B = C$, onde C é uma constante. A irreversibilidade está justamente em que as razões $Q_A/T_A = C_A$ e $Q_B/T_B = C_B$ passam a se referir a constantes diferentes, em concreto, $C_A < C_B$, refletindo o fato do trabalho realizado em ciclos irreversíveis, ciclos reais, ser menor que o trabalho realizado por uma máquina que funciona segundo ciclos reversíveis. Nesse sentido, a equação (5.3) aplica-se a todo ciclo reversível com número par de processos iguais, que opere entre dois reservatórios de calor, como é o caso do ciclo de Stirling e de Ericsson. Característica desses ciclos é a presença de processos isotérmicos, durante os quais há transferência de calor entre o sistema (máquina) e os reservatórios de calor. Estas isotérmicas são intercaladas por duas adiabáticas, no caso do ciclo de Carnot; por duas isométricas, no caso do ciclo de Stirling; e por duas isobáricas, no caso do ciclo de Ericsson. Considerando as variáveis termodinâmicas – S , V , T e p , para sistemas isolados, isto é, n constante – os ciclos acima são os mais simples que operam entre reservatórios de calor. Por outro lado, a reversibilidade não é devida apenas à natureza do ciclo, ou seja, à sequência de processos termodinâmicos que o compõem, mas como o mesmo é realizado. Nesse sentido, as principais características são: quase estaticidade (quase estaticamente), que significa a ausência de fricção interna ao sistema; isolamento térmico, ou seja, a transferência de calor deve se dar apenas durante o contato do sistema com os reservatórios; e, por fim, fluxo infinitesimal de calor, que equivale a limitar a diferença de temperatura entre os reservatórios a valores muito pequenos (infinitesimais). Observadas estas condições, a eficiência de ciclos entre reservatórios de calor a temperatura constante é dada pela expressão (5.3), consequência da validade da segunda lei da termodinâmica (5.2). Há máquinas térmicas que operam de outra forma, não entre reservatórios de calor, mas a combustão interna, como é o caso da máquina de Otto. Não é este, porém, o tema de interesse do momento. Com

esta discussão, a intenção era chamar a atenção para como a segunda lei se insere na termodinâmica de ciclos: via o cálculo da eficiência. Tendo em mãos este resultado, basta agora igualá-lo ao da eficiência obtida pelo cálculo da área do ciclo:

$$\frac{-(\Sigma_2 - \Sigma_1)d\sigma}{Q_A} = \frac{dT}{T}$$

Identificando em $Q_{in}/(\Sigma_2 - \Sigma_1)$, uma constante – calor latente de formação de uma unidade de superfície da película –, a lei da dependência da tensão superficial em relação à temperatura é expressa por $d\sigma/dT$ na forma:

$$\frac{d\sigma}{dT} = \frac{-r}{T} \quad (5.4)$$

ou seja, a variação da tensão em relação à temperatura comporta-se como $1/T$ (cf. BAZAROV 1964, pp. 84-86). Cabe então a pergunta: a relação (5.4) é determinada ao longo das isotérmicas-isobáricas ou ao longo das adiabáticas do ciclo de Carnot da figura (5.1)? Nas isotérmicas-isobáricas, $d\sigma \rightarrow \Delta\sigma=0$ e $dT \rightarrow \Delta T=0$, fazendo com que o lado esquerdo de (5.4) seja uma indeterminação do tipo $0/0$. Nas adiabáticas não se reproduz o mesmo problema, mas, como ocorre também com as isotérmicas-isobáricas, a superfície não se mantém constante. As adiabáticas, no ciclo de Carnot da figura (5.1), não são nem isométricas, nem isobáricas. A restrição, então, a ser imposta sobre a equação (5.4) é somente que a derivada do lado esquerda deve ser calculada a entropia constante, isto é, $(d\sigma/dT)_S = -r/T$. Este detalhe não é irrelevante do ponto de vista experimental como se verá a seguir.

Na solução, a estratégia consistiu em descrever o ciclo, gerando deste um gráfico, para, em seguida, comparar as expressões das eficiências. Apesar da afinidade aparente entre o presente fenômeno e o ciclo de Carnot, há outras formas de afrontá-lo, adaptando-o a outro ciclo. Em vez de duas isotérmicas intercaladas por duas adiabáticas, pode-se pensar em duas

Figura 5.2

isocóricas (isométricas). Assim, a película de líquido continuaria a receber ou ceder calor enquanto ocorre a variação da tensão superficial, como se observa na figura abaixo.

Enquanto a área da superfície da película permanece constante, nos processos 2-3 e 4-1, tensão superficial e temperatura variam, aumentando no

primeiro caso, por causa do fluxo de calor do meio para o líquido, e diminuindo no segundo caso, por causa do fluxo de calor do líquido para o meio. O ciclo realizado por esta sequência de processos é chamado ciclo de Stirling. Esta descrição possui a vantagem didática de apresentar o processo ao longo do qual se quer estabelecer a lei de variação como sendo explicitamente isométrico (superfície constante). Por outro lado, como o sistema é fluído, não rijo, há a dificuldade de justificação do porquê a película líquida para de expandir apesar de continuar recebendo calor do meio externo. Mesmo alegando que ela poderia ter alcançado sua expansão máxima, onde a densidade superficial seria a mínima, a consequência de um adicionamento extra de calor poderia ser a explosão da mesma e não um ulterior aumento de temperatura.

É bom reparar, que das variáveis termodinâmicas envolvidas – tensão, temperatura e área –, somente a última varia de modo finito. Tensão superficial e temperatura sofrem mudanças infinitesimais, por força (da precisão) do método de construção de soluções, pelo menos no caso da escolha do ciclo de Carnot. Efetivamente, neste último, calcular o trabalho realizado por meio da área do retângulo $W = -(\Sigma_2 - \Sigma_1)d\sigma$ mostra-se uma boa aproximação desde que $d\sigma$ seja infinitesimal. Caso contrário, como a adiabática correspondente ao processo 4-1 é mais vertical – menos inclinada – que a adiabática 2-3, para processos finitos a compensação das partes inclusa e excluída, como se vê bem na figura (5.1), não é exata. No caso do ciclo de Stirling, o trabalho é idêntico à área do retângulo, não havendo problemas com a exatidão do resultado para processos de variação finita da tensão superficial. A dificuldade é outra: como no caso do ciclo de Carnot, o calor recebido do ambiente produzia um aumento finito da área da película líquida, no caso do ciclo de Stirling, o mesmo calor poderia produzir um aumento finito da temperatura, fato que contraria a expectativa de que o sistema permaneça com temperatura igual à do ambiente. Fazendo vista grossa a estas dificuldades, a lei de variação da tensão em relação à temperatura, assimilando o processo de expansão da película líquida a um ciclo de Stirling, resulta ser também a equação (5.4), pois o trabalho realizado, dado pela área circunscrita, é $W = -(\Sigma_2 - \Sigma_1)d\sigma$ e a eficiência de uma máquina de Stirling é também $\eta = dT/T$, mas a derivada entre tensão e temperatura é calculada mantendo-se constante a superfície: $(d\sigma/dT)_\Sigma = -r/T$. Bazarov não se perca do fato que a lei em questão é dependente do ciclo. Ele deriva o resultado $(d\sigma/dT)_\Sigma = -r/T$ do ciclo de Carnot, que, como vimos, é derivável, na verdade, do ciclo de Stirling (cf. BAZAROV 1964, pp. 84-86). Em geral, derivadas entre duas variáveis termodinâmicas são calculadas ao longo de processos onde outra variável termodinâmica é

mantida constante. Nesse sentido, determinar experimentalmente a mesma derivada ao longo de dois processos diferentes requer estruturar o experimento de modos diferentes, o que acarreta, na grande maioria dos casos, em resultados diferentes. Portanto, é provável que, quando testadas, $(d\sigma/dT)_S = -r/T$ ou $(d\sigma/dT)_\Sigma = -r/T$ mostre-se empiricamente falsa.

O ciclo de Stirling contribui ainda com outra possibilidade de descrição do presente fenômeno. Pode-se admitir uma tensão variável ao longo das isotérmicas. Se a variação da tensão é também finita, como a variação da superfície da película líquida, então, o cálculo do trabalho realizado em um ciclo exige que a forma analítica da tensão superficial seja conhecida em função da área da superfície: $\sigma = f_T(\Sigma)$ sobre cada isotérmica. Nesse caso, o trabalho é dado por:

$$W = \int_{\Sigma_1}^{\Sigma_2} f_{T-dT}(\Sigma) d\Sigma - \int_{\Sigma_1}^{\Sigma_2} f_T(\Sigma) d\Sigma$$

Como as duas isotérmicas estão muito próximas, o trabalho pode ser aproximado pelo comprimento do arco da função $f_T(\Sigma)$ no intervalo designado vezes a distância infinitesimal entre as duas isotérmicas, expressa em termos de $d\sigma$ e/ou $d\Sigma$. Não é difícil mostrar que o comprimento do arco de uma função contínua e derivável é dado pela expressão:

$$C = \int_{\Sigma_1}^{\Sigma_2} \sqrt{1 + \left(\frac{df}{d\Sigma}\right)^2} d\Sigma \quad (5.5)$$

Obviamente, escolhendo σ constante, reproduzimos o resultado já encontrado: $W = -(\Sigma_2 - \Sigma_1)d\sigma$. De fácil manipulação é também o caso de σ e Σ proporcionais: $\sigma = a\Sigma$. Assim, na equação acima, $df/d\Sigma = a$ e o comprimento C reduz-se a $C = (1 + a^2)^{1/2}(\Sigma_2 - \Sigma_1)$. Graficamente, o presente fenômeno é representado assim:

Figura 5.3

As isotérmicas não foram representadas passando pela origem do espaço $\sigma x \Sigma$ por uma questão

de comodidade. A constante a de $\sigma=a\Sigma$ é o coeficiente de inclinação da reta correspondente à isotérmica $T-dT$. Como estão infinitesimalmente deslocadas, a isotérmica T é considerada paralela à isotérmica $T-dT$. A área circunscrita pelo ciclo é a área de um losângulo, que pode ser obtida também pela área do retângulo de comprimento, sobre a isotérmica $T-dT$, $C=(1+a^2)^{1/2}(\Sigma_2-\Sigma_1)$ e largura x , como se pode ver com a ajuda da ampliação da figura (5.3). A questão, agora, é expressar x em função de $d\sigma$. Isso requer um pouco de geometria e álgebra! Para começar, os valores das tangentes dos ângulos internos dos três triângulos detalhados na ampliação são: $\operatorname{tg}\alpha=x/M=N/x=d\sigma/d\Sigma$ e $\operatorname{tg}\beta=x/N=M/x=d\Sigma/d\sigma$. Daí obtém-se a relação: $x^2=M\cdot N$. O seno de α e o cosseno de β (poderia ser igualmente seno de β e cosseno de α) são iguais: $\operatorname{sen}\alpha=\operatorname{cos}\beta=d\sigma/(N+M)=x/d\Sigma=N/d\sigma$, de onde segue que $d\sigma d\Sigma=(M+N)x$. O passo mais importante vem agora. O coeficiente angular de uma reta indica justamente o valor da tangente do ângulo entre a coordenada abscissa e a reta. Na figura (5.3), este ângulo é θ e a tangente é $\operatorname{tg}\theta=a$. Também da figura (5.3), observa-se que $\alpha+\theta=180^\circ$ e $90^\circ+\beta=\theta$, de onde segue que $\alpha+\beta=90^\circ$. Com estas relações, é fácil provar que $\operatorname{tg}\beta=-1/a$ e $\operatorname{tg}\alpha=-a$. Assim, as expressões acima tornam-se, $x=-aM$ e $x=-N/a$. Expandindo agora o produto notável $(M+N)^2=M^2+2MN+N^2$ e substituindo M e N em termos de $d\sigma$, $d\Sigma$, a e x :

$$\begin{aligned}(M+N)^2 &= M^2 + 2M\cdot N + N^2 \\ \frac{d^2\sigma d^2\Sigma}{x^2} &= a^2x^2 + 2x^2 + \frac{x^2}{a^2} \\ d^2\sigma d^2\Sigma &= \frac{(1+a^2)^2x^4}{a^2}\end{aligned}$$

Como $\operatorname{tg}\alpha=d\sigma/d\Sigma=-a$, então $d\Sigma=-d\sigma/a$, que, introduzido na equação acima, permite-nos, finalmente, explicitar a relação entre $d\sigma$ e x ou entre $d\Sigma$ e x :

$$x = \frac{d\sigma}{\sqrt{1+a^2}} \quad \& \quad x = \frac{a d\Sigma}{\sqrt{1+a^2}} \quad (5.6)$$

Como o ciclo, no presente caso, é composto de duas isotérmicas e duas isométricas, a lei de variação da tensão superficial em relação à temperatura é também determinada ao longo das isométricas. Nas isotérmicas, a tensão muda proporcionalmente à superfície enquanto a temperatura permanece constante, o que implicaria que a derivada $d\sigma/dT \rightarrow \infty$ não é definida. Com isso, o trabalho realizado durante o ciclo é dado pelo produto do comprimento C , indicado acima, e largura x , da equação (5.6): $W=(\Sigma_2-\Sigma_1)d\sigma$. Este resultado, idêntico ao obtido no caso do ciclo de Carnot e no caso do ciclo de Stirling, com tensão superficial invariante durante as isotérmicas, faz com que a lei de variação entre tensão e temperatura seja também igual a

$(d\sigma/dT)_\Sigma = -r/T$. É interessante observar que, ainda que seja possível expressar a lei de transformação entre superfície e temperatura, utilizando a segunda equação de (5.6), a natureza do ciclo de Stirling impede-nos de fazê-lo, pois a lei de variação vem explicitada justamente durante o processo onde tensão e temperatura variam, mas $d\Sigma$ permanece igual a zero.

Esta impossibilidade sugere-nos a utilização de um ciclo composto por duas isotérmicas e duas isobáricas, em vez de isométricas, neste último caso. Esta sequência de processos constitui um ciclo conhecido como ciclo de Ericsson, a qual obriga-nos a abandonar a hipótese de que a intensidade da tensão superficial seja constante durante os processos isotérmicos. De outro modo, a sequência de processos não formaria um ciclo, pois à isotérmica a tensão constante se seguiria um processo a tensão constante. Graficamente, a uma linha horizontal se seguiria outra linha horizontal! Resta, portanto, entre os casos mais simples, a hipótese $\sigma = a\Sigma$ durante as isotérmicas. Nessas condições, o gráfico é:

Figura 5.4

Como diante da figura (5.3), o problema aqui é determinar x , mas agora em função de $d\Sigma$ e não de $d\sigma$, visto que os processos 1-2 e 3-4, durante os quais a lei de variação é definida, são processos onde $d\sigma = 0$. Vê-se imediatamente, que a lei de variação a ser obtida é diversa: em vez de $d\sigma/dT$, será $d\Sigma/dT$. Procedendo como no problema anterior, é possível extrair as relações: $x^2 = M \cdot N$, $x = -aM$ e $x = -N/a$, sendo que as duas últimas igualdades decorrem do fato que $\tan \theta = a$, $\tan \beta = -1/a$ e $\tan \alpha = -a$. Além disso, escrevendo as três relações possíveis para $\cos \beta$, extraímos de duas delas que $d\sigma d\Sigma = (M+N)x$. Substituindo estes resultados em $(M+N)^2 = M^2 + 2MN + N^2$, conseguimos determinar x em termos de $d\sigma$, $d\Sigma$ e a . O resultado, como era de se esperar, coincide com o expresso em (5.6).

O objetivo, como no problema anterior, é encontrar a área do losângulo 1-2-3-4-1, a qual é idêntica à área do retângulo de comprimento 2-3 ou 4-1 e largura x . Por outro lado, os processos físicos 1-2 ou 3-4, durante os quais é estabelecida a lei de variação, ocorrem a tensão

superficial constante, isto é, $d\sigma=0$, restringindo x à segunda equação de (5.6). Portanto, a lei de variação obtida através do ciclo de Ericsson, nas condições determinadas, é da superfície em relação à temperatura, lembrando que a eficiência de um ciclo de Ericsson é igual à do ciclo de Carnot e Stirling:

$$\left(\frac{d\Sigma}{dT}\right)_\sigma = \frac{-r}{aT} \quad (5.7)$$

Este resultado, de certo modo, complementa o anterior: obtém-se a lei de variação $d\Sigma/dT$, inexprimível fenomenologicamente através do ciclo de Stirling. Em compensação, a lei de variação $d\sigma/dT$ não é reproduzível através do ciclo de Ericsson, nas atuais condições. Obviamente, deixando de lado, por um momento, as restrições físicas impostas por cada ciclo, as mesmas leis de variação, para $\sigma=a\Sigma$ durante as isotérmicas, seriam algebricamente alcançáveis tanto através do ciclo de Stirling quanto do ciclo de Ericsson. A razão de tal identidade é simples: os losângulos das figuras (5.3) e (5.4) possuem a mesma área, diferenciando-se, porém, algebricamente, quando esta mesma área é expressa por meio da área de um retângulo. Neste momento é que a concretez do ciclo restringe as possibilidades de expressão das leis de variação, devido à ortogonalidade das diferenciais.

Como as leis de variação analisadas são (da tensão superficial ou da superfície) em relação à temperatura, a escolha que simplifica a obtenção das mesmas requer ciclos compostos por duas isotérmicas. Como é óbvio, as leis de variação não expressam o comportamento da tensão ou da superfície durante as isotérmicas – a temperatura aí é constante –, mas sim durante os processos infinitesimais que se intercalam às isotérmicas. No ciclo de Carnot, esses processos são adiabáticos, ver figura (5.1), sendo que a área do ciclo é aproximada à área de um retângulo pelo fato do excesso de área provocado pela adiabática à direita ser cancelado/compensado pela excassez de área provocado pela adiabática à esquerda. Por outro lado, as adiabáticas tornam mais complicada a obtenção da área do ciclo para outras relações entre tensão superficial e superfície durante as isotérmicas, que não seja σ constante. No caso mais simples, a adiabática teria que ser aproximada a uma linha reta, reduzindo-se a situações semelhantes estudadas através do ciclo de Stirling e de Ericsson. No ciclo de Stirling, os processos intercalados são isométricos. Apesar das dificuldades já apontadas, este ciclo permite pelo menos duas representações do fenômeno da expansão da película líquida. Por fim, no ciclo de Ericsson, esses processos são isobáricos (tensão superficial constante), impedindo, de início, a relação σ constante durante as isotérmicas e trasladando o interesse da análise para a

descoberta da lei de variação da superfície da película em relação à temperatura. Tal como no caso do ciclo de Stirling, aqui também as isotérmicas poderiam assumir outras formas além de $\sigma=a\Sigma$. As dificuldades seriam, no entanto, de natureza algébrica, especialmente no que diz respeito ao cálculo do comprimento das isotérmicas. Por exemplo, para $\sigma=a^2\Sigma+b\Sigma+c$, o referido comprimento é dado pela integral $\int (1+y^2)^{1/2} dy/2a$, com $y=2a\Sigma+b$, cujo resultado é

$$\frac{y}{2} \sqrt{1+y^2} + \frac{1}{2} \operatorname{arsinh}\left(\frac{y}{2}\right) \quad (5.8)$$

A grande dificuldade é a manipulação desta fórmula. Ao substituir os extremos do intervalo de integração, $y_1=2a\Sigma_1+b$ e $y_2=2a\Sigma_2+b$, o comprimento não será mais uma função de $\Sigma_2-\Sigma_1$, como era até então. Nem a distância entre as duas isotérmicas, tomada como a largura do retângulo, possui uma forma tal a cancelar, como denominador, a expressão (5.8) do numerador da área do ciclo. Com isso, uma lei de variação como (5.4) não brotará como resultado da manipulação desse problema, pelo menos através do método de aproximação pela área de um retângulo de comprimento C e largura $d\sigma$ ou $d\Sigma$. Semelhante conclusão deriva também da análise de outras relações entre tensão e superfície durante as isotérmicas, como $\sigma=\ln\Sigma$ e $\sigma=R/\Sigma$. Portanto, a independência da lei de variação no que diz respeito à escolha do ciclo termodinâmica desaparece para relações mais complexas entre tensão e superfície. O mais provável, porém, é que a razão da discordância se assente na imprecisão do método de aproximação pela área do retângulo. Outro método para o cálculo da área entre duas curvas, cujo parâmetro T tenha sido infinitesimalmente alterado, faz-se necessário. Este método, a primeira vista, não pode ser o algébrico. Vejamos porquê. Descrever o fenômeno algebricamente significa explicitar a relação entre todas as variáveis do problema, σ , Σ e T , semelhantemente às equações de estado da Termodinâmica. No presente caso, inspirados no comportamento de um gás ideal, a equação poderia ser $\sigma\Sigma=RT$. As equações das isotérmicas seriam $\sigma\Sigma=RT$ e $\sigma\Sigma=R(T-dT)$. A área desejada, a área do ciclo 1-2-3-4-1, é a integral da isotérmica $T-dT$ entre 3 e 4 menos a integral da isotérmica T entre 1 e 2, conforme indica a figura abaixo.

O resultado dessa operação é $R\ln(\Sigma_2/\Sigma_1)dT$. Como a dependência em relação a $d\sigma$ ou $d\Sigma$ desaparece por causa da integração, a lei de variação não pode ser expressa. Isso restringe as tentativas de obtenção da área do ciclo a técnicas geométricas, ainda que a promessa seja apenas de um resultado aproximado, pois as diferenciais $d\sigma$ ou $d\Sigma$ devem

Figura 5.5

constar explicitamente do resultado da área do ciclo. Descartada a opção algébrica, permanece a questão de imaginar outro método geométrico, passível de ser aplicado a pelo menos alguns tipos de ciclos, além do já apresentado anteriormente. A resposta a tal questão, porém, não é imprescindível. O que interessa é entender como a termodinâmica de ciclos, pelo menos diante do presente problema, exige, além de um ciclo termodinâmico específico, que se adeque satisfatoriamente ao próprio fenômeno, uma técnica para a obtenção da área do ciclo, que seja razoavelmente aproximada.

Outra característica da termodinâmica de ciclos que se extrai do presente estudo, é que a escolha do ciclo não é arbitrária. Especificamente, as leis de variação obtidas requeriam que os ciclos se compusessem de dois processos isotérmicos alternados a diferentes temperaturas, sendo que durante a passagem de uma a outra, através de um processo adiabático ou isométrico ou isobárico, estas (as leis) são explicitadas. Do ciclo representado na figura (5.1), a lei derivada é $(d\sigma/dT)_S = -r/T$; do ciclo da figura (5.2), $(d\sigma/dT)_S = -r/T$; do ciclo da figura (5.3), $(d\sigma/dT)_S = -r/T$; e do ciclo da figura (5.4), $(d\Sigma/dT)_\sigma = -r/aT$. O quadro, como se vê, é bastante variado: em geral, de ciclos diferentes obtém-se leis diferentes, mas, como no caso dos ciclos das figuras (5.2) e (5.3), de ciclos diferentes também podem ser derivadas idênticas leis. É verdade que as alterações introduzidas no ciclo (5.3) em relação ao (5.2) afetam apenas as isotérmicas, isto é, os processos adjacentes àqueles ao longo dos quais a lei é explicitada. Mas vimos também que mesmas mudanças envolvendo apenas os processos adjacentes, quando estas excedem, por assim dizer, a linearidade entre tensão e superfície, a fórmula da lei é afetada. Desse modo, para os ciclos explorados nesta seção – Carnot, Stirling e Ericsson –, é sempre possível alterar a relação entre tensão e superfície ao longo das isotérmicas para obter expressões diferentes da mesma lei: além da fenomenologia do ciclo é possível alterar também a fenomenologia das isotérmicas. Alterações, para chamá-las de alguma forma, tanto na forma dos ciclos quanto na matéria dos processos (a fenomenologia das isotérmicas), podem provocar mudanças nas leis de variações entre duas coordenadas termodinâmicas. A determinação da lei desejada exige, assim, a descrição cíclica pormenorizada do fenômeno, sem a qual o cientista teórico dificilmente conseguirá sair da indecisão de qual via seguir, isto é, qual ciclo e qual fenomenologia escolher. Obviamente, se a lei é de antemão conhecida, o trabalho é simplificado, mas, então, a abordagem de ciclos caracterizar-se-ia mais como método de demonstração, que como método de descoberta.

No que diz respeito ao método de solução, este se articula em duas partes: uma

geométrica e outra termodinâmica. Enquanto a parte geométrica do problema – o cálculo da área do ciclo, – proporciona o comportamento dinâmico do sistema por meio do trabalho realizado expresso em termos de $d\sigma$ ou $d\Sigma$, a parte propriamente termodinâmica, expressa pela eficiência do ciclo, fornece a dependência em relação à temperatura. Por isso os ciclos escolhidos foram ciclos que contém isotérmicas. De outro modo, a lei de variação da tensão ou superfície não seria em relação à temperatura, mas em relação a outra variável termodinâmica. Um exemplo pode ser de ajuda. Não são muitos os ciclos reversíveis sem isotérmicas. Um deles é o chamado ciclo de Otto⁵⁰, ciclo de combustão interna, composto de duas adiabáticas e duas isométricas. Esquecendo por uns instantes as dificuldades de adaptação do ciclo à fenomenologia da expansão da película líquida e também do cálculo da parte geométrica, a parte termodinâmica, dada pela eficiência do ciclo de Otto, teria, por analogia, a forma:

$$\eta = 1 - \left(\frac{\Sigma_2}{\Sigma_1} \right)^{\gamma-1} \quad (5.9)$$

sendo daí impraticável a determinação de qualquer lei de variação em relação à temperatura. Ao descartar os ciclos de Otto e de Brayton, corrobora-se algo já dito anteriormente, que os resultados aportados pela termodinâmica de ciclos dependem da escolha do ciclo a ser adotado para a descrição de um fenômeno.

Após exaurir, dentro dos limites apontados, a solução do presente problema através do método da termodinâmica de ciclos, é hora de passar à termodinâmica de potenciais. A energia do sistema é descrita por $U=U(S,\Sigma)$, sendo S a entropia e Σ a superfície da película. Esta função dá origem à equação $dU=TdS+\sigma d\Sigma$, para uma película de massa invariável. Aplicando a transformação de Legendre $U \rightarrow F$, $S \rightarrow T$, a equação diferencial transforma-se em $dF = -SdT + \sigma d\Sigma$, que pode ser pensada como a diferencial da função $F=F(T,\Sigma)$, de onde se obtém as relações: $S = -(\partial F / \partial T)_{\Sigma}$ e $\sigma = (\partial F / \partial \Sigma)_T$. Do fato de existirem e serem contínuas as derivadas segundas de F , segue que:

$$\frac{\partial^2 F}{\partial T \partial \Sigma} = \frac{\partial^2 F}{\partial \Sigma \partial T} \quad (5.10)$$

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_{\Sigma} = - \left(\frac{\partial S}{\partial \Sigma} \right)_T$$

Como S , na segunda linha de (5.10), está restrita a uma transformação isotérmica, na definição

⁵⁰ Outro é o ciclo de Brayton, composto por duas adiabáticas e duas isobáricas e que possui rendimento igual ao ciclo de Otto, dado pela equação (5.9).

$S=Q/T$, a temperatura pode ser considerada uma constante, fazendo com que (5.10) assuma a forma:

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right)_{\Sigma} = \frac{-1}{T} \left(\frac{\partial Q}{\partial \Sigma}\right)_T \quad (5.11)$$

Para uma quantidade finita de calor trocado que produz uma variação finita da superfície da película, o termo entre parêntesis do lado direito de (5.11) reduz-se a $Q/(\Sigma_2 - \Sigma_1)$. Eescrevendo as derivadas parciais do lado esquerdo como derivadas ordinárias, obtém-se o resultado desejado, isto é, a equação (5.4) (cf. BAZAROV 1964, p. 98). Vale dizer que a equação (5.11) é já a lei de variação buscada, somente não está escrita na forma mais adequada para a comparação com o resultado proveniente do método de ciclos. Chama a atenção agora como uma descrição cíclica pormenorizada do fenômeno faz-se desnecessária: a equação (5.11) deriva da condição expressa na primeira equação de (5.10), a qual é uma condição geral que os potenciais termodinâmicos satisfazem e que dão origem às relações de Maxwell. É isto a equação (5.11): uma das relações de Maxwell do sistema película líquida. A exigência que o problema faz ao formalismo de potenciais é o de uma representação o mais conveniente possível. Por isso, a diferencial da energia interna dU teve que ser transformada – via Legendre – na diferencial da energia livre de Helmholtz dF , fazendo com que, em processos isotérmicos e isométricos, as quantidades termodinâmicas, σ e S , pudessem ser expressas como derivadas parciais de F , $\sigma = (\partial F / \partial \Sigma)_T$ e $S = (\partial F / \partial T)_{\Sigma}$. Derivando mais uma vez estas últimas relações, encontram-se duas quantidades calóricas, a capacidade térmica $C_{\Sigma} = -T(\partial^2 F / \partial T^2)_{\Sigma}$ e o coeficiente de compressibilidade $\beta = 1/\Sigma_1(\partial^2 F / \partial \Sigma^2)_T$ e mais uma equação, a relação de Maxwell, a segunda equação de (5.10) (cf. BAZAROV 1964, p. 89).

Também é possível obter a equação (5.7) através do formalismo da termodinâmica de potenciais. Para tanto, em vez da energia livre, deve-se descrever o fenômeno por meio da função de Gibbs $G = G(T, \sigma)$, de cuja diferencial $dG = -SdT + \Sigma d\sigma$, para um sistema isolado, extraímos que $S = -(\partial G / \partial T)_{\sigma}$ e $\Sigma = (\partial G / \partial \sigma)_T$. Com estas identidades, a condição $\partial^2 G / \partial \sigma \partial T = \partial^2 G / \partial T \partial \sigma$ transforma-se em:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \Sigma}{\partial T}\right)_{\sigma} &= -\left(\frac{\partial S}{\partial \sigma}\right)_T \\ \left(\frac{\partial \Sigma}{\partial T}\right)_{\sigma} &= \frac{-Q}{T\Delta\sigma} \end{aligned} \quad (5.12)$$

Substituindo $\Delta\sigma = \sigma_2 - \sigma_1 = a(\Sigma_2 - \Sigma_1)$, na segunda equação de (5.12), o resultado é a desejada

equação (5.7). Também é possível aplicar a termodinâmica de potenciais para a determinação de leis de variação, quando estas são infinitesimais, por meio de $dX = (\partial X / \partial Y)_Z dY$, onde Z é a coordenada termodinâmica que se mantém constante ao longo do processo em que as variáveis X e Y são postas em relação. Esta derivada parcial é geralmente reduzida e escrita em termos dos calores específicos molares e dos coeficientes térmicos. Mais adiante, a partir da seção sobre a Compressão adiabática, este método será recorrentemente utilizado.

5.2 Equação de Clapeyron-Clausius

Um problema muito semelhante ao que acabamos de tratar, no que diz respeito à lei de variação, é encontrar a dependência da pressão em relação à temperatura para um vapor saturado. Nessas circunstâncias, a substância de trabalho deve ser considerada uma mistura de líquido e vapor, sendo que um acréscimo de calor faz com que mais líquido transforme-se em vapor e viceversa, permanecendo, no entanto, a pressão e a temperatura da mistura constantes. Como aprendemos do problema anterior, a escolha do ciclo depende da fenomenologia do problema em análise, ao mesmo tempo em que a condiciona parcialmente. Como se trata de uma mudança de estado físico, passagem de líquido a vapor (vaporização) – o mesmo poderia ser dito em relação à passagem de sólido a líquido (fusão) e à passagem de sólido a vapor (sublimação) e para os processos inversos –, onde a pressão e a temperatura permanecem constantes, os ciclos devem conter processos isotérmicos-isobáricos durante os processos finitos e outros – adiabáticos ou isométricos – durante os processos infinitesimais a pressão e temperatura variáveis. Observe que às isotérmicas-isobáricas não podem se seguir processos isobáricos pela simples razão de que assim a sequência de processos não formaria um ciclo.

As própria condição de passagem de um estado físico a outro limita em muito as possibilidades de descrição do fenômeno. Em relação ao problema da película líquida, a perplexidade do cientista diante das várias vias a tomar para encontrar a lei de interesse é muito menor. Mais especificamente, dois casos mais simples podem ser analisados, sabendo de antemão que a dependência em relação à temperatura requer que a parte propriamente termodinâmica da solução seja introduzida e implementada por um ciclo reversível com duas isotérmicas e dois outros processos. Assim, ao montar a expressão da eficiência, esta parte contribui com o termo dT/T . O primeiro caso é escolher um ciclo de Carnot para a descrição do fenômeno. Dessa forma, as duas isotérmicas são intercaladas por duas adiabáticas. Como as

isotérmicas são ao mesmo tempo isobáricas, o fenômeno pode ser ilustrado conforme a figura abaixo.

Figura 5.6

Durante a isotérmica T , processo 1-2, uma quantidade de calor $Q=m\lambda$ é transferida à substância de trabalho, fazendo com que uma massa m de líquido se evapore. No processo adiabático 2-3, a pressão e a temperatura decrescem de dp e dT , respectivamente. Com isso já é possível calcular a área do ciclo 1-2-3-4-1, que corresponde ao trabalho realizado: $W=(V_2 -V_1)dp$, sendo $(V_2 -V_1)$ a variação de volume da massa m decorrente da mudança de estado. Em alguns livros, ver Bazarov e Zemansky, a quantidade de calor transferida é suficiente para evaporar uma unidade de massa do líquido, fazendo com que V_1 e V_2 sejam substituídos, respectivamente, pelos volumes específicos da substância nos estados líquido e gasoso. A eficiência é $\eta=W/Q=dT/T$. Desenvolvendo esta igualdade, encontra-se:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{m\lambda}{(V_2 - V_1)T} \quad (5.13)$$

que é conhecida como equação de Clapeyron-Clausius. Há uma peculiaridade em (5.13). A derivada dp/dT parece ser definida ao longo das transformações adiabáticas, como uma restrição imposta pelo ciclo de Carnot, visto que nas outras duas transformações, tanto a temperatura como a pressão são constantes. No entanto, a transição de fase esboçada pela equação (5.13) não ocorre adiabaticamente. Pelo contrário, sem transferência de calor não há transição. Esta discordância é devida à tentativa de associar o fenômeno descrito pela equação (5.13) com algum dos processos do ciclo termodinâmico que a originou. A equação de Clapeyron-Clausius serve para traçar a curva que separa as diferentes regiões em um diagrama de fase pxT , sendo que a curva em si representa a única relação entre a pressão e a temperatura na qual líquido e vapor coexistem. Trata-se, portanto, de uma condição de existência, ou melhor, de coexistência entre dois estados físicos, que justamente como condição de coexistência, acarreta a diminuição de dois para um nos graus de liberdade da substância. As substâncias simples possuem normalmente dois graus de liberdade: a pressão e a temperatura. Neste caso, o volume não caracterizaria um grau a mais de liberdade do sistema, pois o mesmo é completamente determinado em função daqueles. A condição de coexistência de duas fases

em equilíbrio, dada por (5.13), indica que para uma certa pressão, não qualquer, há apenas uma temperatura. Do mesmo modo que para a coexistência das três fases – sólido, líquido e vapor – não há nenhum grau de liberdade, pois existe apenas uma pressão e temperatura na qual isso ocorre. A linha entre os outros estados também é traçada a partir da equação (5.13), mas tomando o calor latente λ específico de cada transição. A derivada dp/dT é a inclinação da curva em cada ponto (p,T) , que pode ser resolvida, como equação diferencial, caso se conheça a dependência de λ em relação à pressão e à temperatura.

O método de ciclos deve ser entendido, neste caso, como uma técnica que permite relacionar uma isotérmica-isobárica com outra isotérmica-isobárica, cuja mudança, de uma a outra pela variação da temperatura e da pressão, é apenas virtual; não indica nem variações reais da pressão e da temperatura, pois isso significaria que a substância teria voltado ao estado monofásico, nem que um ponto (p,T) sobre a curva (5.13), no diagrama de fase, seja obtido de outro ponto sobre a mesma curva através de uma transformação física adiabática. As mesmas observações servem para o segundo caso, que consiste em escolher um ciclo de Stirling para descrição do fenômeno. De fato, é fácil perceber da figura (5.6), que a mesma equação seria obtida trocando as duas adiabáticas por duas isométricas, ou seja, trocando o ciclo de Carnot pelo ciclo de Stirling, com as conseqüentes mudanças na fenomenologia dos processos, conforme indica a figura abaixo.

O que garante a constância da pressão e da temperatura durante os processos nos quais há troca de calor é o fato da substância de trabalho estar mudando de estado e não o contato e o conseqüente equilíbrio térmico com reservatórios de calor. Portanto, devido às fortes condições sob as quais ocorrem os fenômenos de mudança de estado, como a existência de isotérmicas-isobáricas, as possibilidades de descrição cíclica são limitadas. Ainda assim, às duas isotérmicas-isobáricas poder-se-ia intercalar outros processos, como, por exemplo, a energia interna constante, ou a entalpia constante, ou a energia livre de Gibbs constante, desde que em nenhum deles nem a pressão nem a temperatura mantenham-se constantes. Tratando-se de variações infinitesimais, a parte geométrica, dada pela área circunscrita pelo ciclo, pode sempre ser aproximada da área de um retângulo $(V_2 - V_1)dp$, e a parte propriamente termodinâmica fornece novamente como resultado a equação (5.3), uma vez que o calor recebido e rejeitado nos processos que intercalam as

Figura 5.7

de descrição cíclica são limitadas. Ainda assim, às duas isotérmicas-isobáricas poder-se-ia intercalar outros processos, como, por exemplo, a energia interna constante, ou a entalpia constante, ou a energia livre de Gibbs constante, desde que em nenhum deles nem a pressão nem a temperatura mantenham-se constantes. Tratando-se de variações infinitesimais, a parte geométrica, dada pela área circunscrita pelo ciclo, pode sempre ser aproximada da área de um retângulo $(V_2 - V_1)dp$, e a parte propriamente termodinâmica fornece novamente como resultado a equação (5.3), uma vez que o calor recebido e rejeitado nos processos que intercalam as

isotérmicas-isobáricas são iguais, cancelando-se. Com isso, esses outros ciclos reproduzem sempre a mesma equação (5.13).

O método de ciclos, através da manipulação da expressão da eficiência, revela-se, então, como uma técnica que pode oferecer diversos caminhos, diferentes ciclos, para a reprodução de um mesmo resultado. Porém, apesar dos ciclos sugerirem fenomenologias dissemelhantes como substrato da equação (5.13), estas (as fenomenologias) são irrelevantes no presente caso. O ciclo, como tal, nem descreve nem ajuda a descrever o fenômeno físico em foco: é mero instrumento para a obtenção do resultado desejado, sendo obscura e dúbia sua relação com o fenômeno. Há como que uma subdeterminação do modelo cíclico (teoria) pela condição de coexistência de duas fases em uma substância simples (dados).

Diferentemente, a termodinâmica de potenciais inicia a busca pela lei de comportamento de um vapor saturado a partir da caracterização da substância por meio de um potencial termodinâmico bem específico, o potencial (função) de Gibbs ou energia livre de Gibbs $G(T,p)=U-TS+pV$. Este é tal que, para cada fase, ao longo de processos isotérmicos-isobáricos em que as duas fases mantêm-se em equilíbrio, ele permanece constante, pois $dG=-SdT+Vdp=0$. Escrevendo a diferencial do potencial de Gibbs para cada fase:

$$\begin{aligned}dG_1 &= -S_1 dT + V_1 dp \\dG_2 &= -S_2 dT + V_2 dp\end{aligned}\tag{5.14}$$

Como as diferenciais são iguais sobre a isotérmica-isobárica, ao igualá-las obtém-se a equação (5.13), após a identificação $S_2-S_1=m\lambda/T$ (cf. ADKINS 1983, pp. 182-187). Com isso, a curva que indica a transição de fase pode também ser definida como aquela ao longo da qual o potencial de Gibbs é igual para as duas fases. Esse tipo de transição é designada de primeira ordem, pelo fato de se manifestar como uma descontinuidade na derivada primeira da função de Gibbs. Transições de segunda ordem manifestam-se como uma descontinuidade na derivada segunda da mesma função de Gibbs (cf. ZEMANSKY 1957, p. 318). É notório como a introdução da função de Gibbs, em princípio uma complicação em relação à descrição puramente fenomenológica da abordagem de ciclos, simplifica a compreensão e, posteriormente, a descrição da transição de fase. Por exemplo, as dificuldades em torno da fenomenologia dos processos, segundo a abordagem de ciclos, envolvidos na derivação da equação (5.13) desaparecem, restando apenas a condição de igualdade entre as funções de Gibbs de cada uma das fases ao longo da curva de transição, que é uma consequência da natureza do processo de transição através de uma transformação isotérmica-isobárica.

É fácil entender agora as dificuldades da abordagem de ciclos diante do presente problema. Enquanto a termodinâmica de potenciais, através da função de Gibbs, permite caracterizar o fenômeno de transição de fase através apenas dos processos isotérmicos-isobáricos – possui, em outras palavras, maior adaptabilidade às condições do laboratório –, a termodinâmica de ciclos, para formar os ciclos, necessita conectar outros processos àqueles, introduzindo assim confusões na descrição e interpretação do fenômeno – por relacionar um processo a um ciclo –, possibilitando a multiplicação de ciclos candidatos por uma espécie de subdeterminação dos mesmos (teoria) pelo processo de transição (dados).

5.3 Diferença entre as capacidades de calor

Cada substância possui uma espécie de inércia térmica, a capacidade de calor, que diz em quanto uma determinada quantidade de calor altera a temperatura da mesma. A capacidade de calor pode ser medida a pressão constante C_p ou a volume constante C_v , sendo tal medida, na maioria dos casos, por razões de simplicidade empírica, realizada sob pressão ambiente constante. Especialmente no caso dos líquidos e sólidos, não é fácil medir a capacidade de calor a volume constante. Felizmente, há uma expressão para a diferença e para a razão entre as capacidades de calor. Aqui, será explorada apenas a primeira relação, que, entre outras coisas, permite-nos explorar diferentes técnicas de cálculo de cada abordagem.

Figura 5.8

Através do método de ciclos, um processo de transferência de calor deve ocorrer a pressão constante e um a volume constante. Os outros (ou o outro) são escolhidos afim de que a sequência forme um ciclo. O primeiro caso a ser analisado é encontrar a referida diferença para um ciclo consistindo de uma isométrica, uma isobárica e uma isotérmica, conforme indica a figura ao lado. Pela definição de capacidade de calor, $dQ_1 = C_v dT$ e $dQ_3 = C_p dT$. Como o processo bc é uma isotérmica, a quantidade de calor é

$dQ_2 = TdS = T(\partial S/\partial V)_T dV = T(\partial S/\partial V)_T (\partial V/\partial T)_p dT$. Operando em sentido horário, dQ_1 e dQ_2 são positivos, isto é, o sistema recebe calor do ambiente, enquanto dQ_3 é negativo, isto é, durante a contração, calor é cedido do sistema ao ambiente. Com isso, o trabalho realizado em um ciclo é $dW = dQ_1 + dQ_2 - dQ_3$. O mesmo trabalho pode ser calculado geometricamente através da área

circunscrita pelo ciclo – com $ab=dp=(\partial p/\partial T)_V dT$ e $ac=dV=(\partial V/\partial T)_p dT$ (lados infinitesimais) –, cujo valor é aproximadamente a do triângulo $ab \times ac/2$. Escrevendo a igualdade:

$$\frac{1}{2} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p (dT)^2 = C_V dT + T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dT - C_p dT \quad (5.15)$$

Como dT é arbitrário, cada lado da igualdade deve ser nulo. Dessa forma, obtém-se a expressão desejada que é, substituindo a relação de Maxwell $(\partial S/\partial V)_T = (\partial p/\partial T)_V$

$$C_p - C_V = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (5.16)$$

Há algo curioso aqui! O lado esquerdo de (5.15) indica que $(\partial p/\partial T)_V$ ou $(\partial V/\partial T)_p$ deve ser igual a zero. Contudo, os mesmos termos aparecem no lado direito de (5.16), de onde deve se concluir que a diferença entre as capacidades de calor também é zero. Essa conclusão, no entanto, parece ser apressada visto que os valores de $(\partial p/\partial T)_V$ na isométrica e de $(\partial V/\partial T)_p$ na isobárica não podem ser simplesmente trasladados à isotérmica. Esta é uma característica do método de ciclos: os cálculos devem ser realizados tendo em conta a natureza particular de cada processo constituinte do ciclo, o que algumas vezes pode ser causa de confusão. Não apenas isso! Há problemas concretos em que é inevitável certa perplexidade diante dos resultados obtidos. No presente exemplo, após afirmar a diferença entre o lado direito de (5.16) e o lado esquerdo de (5.15) por se referirem a processos termodinâmicos diferentes, é preciso negar a referência a um processo termodinâmico específico – uma transformação isotérmica – no caso de (5.16), pois o mesmo procedimento resultaria na indeterminação matemática de $(\partial V/\partial T)_p$ ou $(\partial p/\partial T)_V$ e igual indeterminação da diferença entre as capacidades de calor a pressão e a volume constantes.

Muitas vezes, na prática, o cálculo da diferença (5.16) é feito tendo em conta somente a equação de estado da substância em estudo. Para um gás ideal, por exemplo, onde $pV=NR T$, tem-se $C_p - C_V = NR$, sem considerar que o processo que deu origem ao lado direito de (5.16) é uma isotérmica. Diferentemente, para um fluido ideal de Van de Waals, $p=RT/(V-Nb)-Na/V^2$, onde a e b são constantes empíricas características de cada gás, a diferença $C_p - C_V = (NR T)^2 / \{NR V T + 2(V-Nb)[p(V-Nb)-Np]\}$, que depende dos valores de p , V e T , tendendo a zero quando $T \rightarrow 0$ ou $V \rightarrow \infty$. Por outro lado, se a equação de estado do gás não é conhecida, a equação (5.16) pode ser reescrita em função dos coeficientes de compressibilidade isotérmica $k_T = -(1/V)(\partial V/\partial p)_T$ e de expansão volumétrica $\alpha = (1/V)(\partial V/\partial T)_p$, empiricamente determináveis, tornando-

se $C_p - C_v = TV\alpha^2/k_T$.

A equação (5.15) decorre da aplicação direta da primeira lei da termodinâmica. Parte das dificuldades encontradas acima originam-se precisamente desse fato: a técnica geométrica de determinação do trabalho por meio da área circunscrita pelo ciclo gera um resultado que não pode ser comparado, por ser proporcional a $(dT)^2$, ao resultado oriundo da termodinâmica, proporcional a (dT) . Se a manipulação do coeficiente de (dT) redundava na equação (5.16), o coeficiente de $(dT)^2$ diz que o lado direito de (5.16), e portanto, $C_p - C_v$ é identicamente nulo. Porém, que a diferença entre as capacidades de calor não é identicamente nula é óbvio pelo cálculo da mesma para o gás ideal e para o fluido ideal de Van der Waals. Portanto, apesar de gerar um resultado correto se analisado isoladamente, o método de ciclos, executado através da primeira lei da termodinâmica, mostra-se frágil ou inconsistente para o cálculo da mencionada diferença. Além disso, como a segunda lei não foi incorporada ao cálculo, tanto o ciclo da figura (5.8) como a equação (5.16) podem, em princípio, violá-la seja na forma fraca referida à reversibilidade de ciclos, como na equação (5.2), seja na forma forte que proíbe o fluxo natural de calor de um reservatório a temperatura mais baixa para outro a temperatura mais alta.

Pelo fato da eficiência do ciclo representado na figura (5.8) não ser conhecida, a técnica utilizada nas secções anteriores, que compara a eficiência obtida com o auxílio da geometria com aquela oriunda da segunda lei da termodinâmica, não é aplicável aqui. Parte da dificuldade para se proceder dessa forma reside no fato do presente ciclo ser constituído por três processos, ao longo dos quais há troca de calor com o ambiente, sendo que em dois deles a temperatura não é constante. Isso inviabiliza exprimir, através da segunda lei, umas das quantidades de calor envolvidas em função das outras duas e assim simplificar a expressão da eficiência $\eta = W/Q$ por meio da equação (5.2). A segunda lei, no entanto, é aplicável ao presente problema. Para tanto, basta escrever a equação (5.2) para o ciclo da figura (5.8), lembrando que a equação (5.2) é a expressão da segunda lei para ciclos reversíveis.

$$\int \frac{dQ_1}{T} + \int \frac{dQ_2}{T} + \int \frac{dQ_3}{T} = \int_T^{T+\delta T} \frac{C_v}{T} dT + \int_T^{T+\delta T} \frac{T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p}{T+\delta T} dT + \int_{T+\delta T}^T \frac{C_p}{T} dT = 0$$

Recordando, d significa que a diferencial de Q é inexata. Além disso, foi introduzido o símbolo δT para diferenciar os extremos do intervalo de integração da operação de soma dT sobre todos os valores da temperatura nesse intervalo. Invertendo o sentido de integração da última integral

da expressão acima e realocando os termos na igualdade, obtém-se:

$$\int_T^{T+\delta T} \frac{C_p - C_v}{T} dT = \int_T^{T+\delta T} \frac{T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p}{T + \delta T} dT$$

No limite de $\delta T \rightarrow 0$, a equação integral acima dá origem à identidade (5.16), sem as inconsistências verificadas quando o método de ciclos é aplicado através da primeira lei. Perceba-se, no entanto, que a equação (5.2) mostrou-se útil aqui porque entre a isobárica e a isométrica da figura (5.8) há, justamente, uma isotérmica. Ela é que faz com que os intervalos de integração sobre os processos isobárico e isométrico sejam idênticos. Outro processo, diferente do isotérmico, não permite reunir as capacidades de calor a pressão e a volume constante em um único integrando. Em geral, a segunda lei da termodinâmica na forma da equação (5.2) contribui positivamente quando a dependência em relação à temperatura das capacidades de calor – ou outras funções envolvidas nas trocas de calor – são explicitamente conhecidas. Outra situação em que a equação (5.2) mostra-se útil é para a derivação da expressão da eficiência por técnicas puramente termodinâmicas, como, por exemplo, as envolvidas na derivação das equações (5.3) e (5.9), que são ciclos com dois pares de processos, respectivamente, duas isotérmicas/duas adiabáticas e duas adiabáticas/duas isométricas, reversíveis. No entanto, em ciclos com número ímpar de processos, a equação (5.2) já não oferece as mesmas vantagens, restando-nos, basicamente, o manejo da equação (5.1). De fato, a maioria dos resultados que a termodinâmica de ciclos alcança são através desta última equação, isto é, do princípio da conservação da energia.

Retomando o fio da discussão, o próximo passo, é testar se o resultado (5.16) é independente do ciclo escolhido. Como guia da investigação, é fácil ver que (5.16) é idêntica à equação $C_p dT - C_v dT - T dS = 0$, derivada a partir da primeira lei sob as condições já referidas. Portanto, se a aplicação da primeira lei a um ciclo não redunde em $C_p dT - C_v dT - T dS = 0$, então pode-se concluir que este não reproduz a diferença entre as capacidades de calor desejada. Nesse sentido, nem todo ciclo com uma isobárica, uma isométrica e uma isotérmica é satisfatório. Vejamos: a equação $C_p dT - C_v dT - T dS = 0$ resulta da concatenação dos processos apenas mencionados em que o sentido do fluxo de energia (calor) entre sistema e o ambiente, na isobárica, é o inverso do fluxo de energia nas outras duas transformações. Este é o caso, por exemplo, dos ciclos abaixo:

Figura 5.9

que, percorridos tanto em sentido horário quanto anti-horário, reproduzem os resultados (5.15) e (5.16). Quando a disposição da isotérmica é alterada, a equação equivalente também o é, fazendo com que a diferença entre as capacidades de calor transforme-se em uma soma, primeiro na expressão da primeira lei, $C_p dT + C_v dT - T dS = 0$, e depois na relação entre as capacidades de calor $C_p + C_v = T(\partial p / \partial T)_V (\partial V / \partial T)_p$. Isso ocorre, por exemplo, com os ciclos:

Figura 5.10

Este último resultado, obviamente, contradiz a equação (5.16), sendo, portanto, não verificado empiricamente. As isotérmicas indicadas nos dois ciclos da figura (5.10) não são as convencionais, como são as semelhantes às da figura (5.9) – equivalentes a uma relação hiperbólica entre a pressão e o volume, como ocorre nos gases nobres, onde $pV = NRT$ – mas correspondem a um sistema em que a pressão aumenta com o aumento do volume. Isso pode ocorrer, por exemplo, com uma mistura de líquido e vapor e também com o fluido ideal de Van der Waals (cf. ZEMANSKY 1964, pp. 197, 207). Diferentes configurações de uma estrutura cíclica envolvendo uma isobárica, uma isométrica e uma isotérmica convertem-se em diferentes relações entre as capacidades de calor a pressão e a volume constantes, que não podem ser simultaneamente verdadeiras. Portanto, mesmo uma alteração da configuração do ciclo, representado pela reorientação da isotérmica, implica uma mudança das relações desejadas. Falando em termos heurísticos, a solução do problema proposto revela-se ciclo-dependente, ou

seja, a relação entre as capacidades de calor é dependente da escolha do ciclo modelador.

É cedo ainda para lançar-se sobre as conclusões. Vale a pena explorar as respostas alcançadas por meio de outros ciclos. As opções, no entanto, não são muitas, visto que dos processos, um deve ser a pressão constante e outro a volume constante, para que as quantidades de calor sejam escritas em termos de C_p e C_V . Dessas, a mais simples, ainda com três processos, é substituir a isotérmica do ciclo anterior por uma adiabática. Assim, designando por dQ_2 a quantidade de calor trocada durante o processo adiabático, $dQ_2=0$, então $dW=dQ_1-dQ_3$, de onde resulta, através da primeira lei, que a diferença entre as capacidades de calor também é idêntica a zero, $C_p-C_V=0$. O mesmo ciclo, através da segunda lei, não conduz a nenhum resultado expressivo: a soma das integrais das capacidades de calor a pressão e volume constante, divididas pela temperatura, em intervalos de temperatura diferentes, é igual a zero.

Descartada a adiabática, é possível ainda ligar uma isobárica a uma isométrica por meio de transformações menos notórias, como a isentálpica e a expansão livre. Contudo, estas formam um ciclo com uma isobárica e uma isométrica, somente no caso destas duas últimas ocorrerem ao longo de intervalos de temperatura diferentes, como dT e dT' . Isso impossibilita a eliminação das diferenciais da temperatura da identidade derivada da primeira lei, indispensável para a determinação da diferença desejada. Supor outra coisa, ou seja, que a isobárica e a isométrica ocorrem ao longo de intervalos iguais de temperatura é verdadeiro somente excepcionalmente. Mesmo assim, a diferença entre as capacidades de calor não reproduz a equação (5.16). Em concreto, a aplicação da primeira lei ao ciclo com a isentálpica, conforme a figura (5.11a), nestas condições, implica em que $C_p-C_V=-V(\partial p/\partial T)_V$. Semelhantemente, a aplicação da primeira lei ao ciclo com a expansão livre, conforme a figura (5.11b), leva a $C_p-C_V=-p(\partial V/\partial T)_p$.

Figura 5.11

Sendo que as adiabáticas e as isométricas podem ser também as indicadas pelas linhas pontilhadas, não importando, além disso, o sentido em que o ciclo é realizado. Estas diferenças são circunstancialmente exprimíveis como a equação (5.16), dependendo da equação de estado que relaciona pressão, volume e

temperatura, mas, em geral, não são equivalentes. Mais adiante, serão melhor caracterizados os processos apenas mencionados, em um contexto no qual a atenção será dirigida principalmente a eles.

Duas técnicas foram utilizadas nesta seção para a determinação da diferença entre as capacidades de calor: a aplicação de cada uma das duas primeiras leis da termodinâmica, separadamente, a ciclos bem específicos. Há vantagens e desvantagens em cada uma delas, considerando, por exemplo, a facilidade dos cálculos algébricos e a coerência dos resultados produzidos, mas, em geral, ambas são basicamente equivalentes. Uma terceira via é justamente a combinação das duas através da técnica utilizada na seção sobre a equação de Clapeyron-Clausius. O problema é encontrar ciclos, cuja eficiência seja conhecida, de onde a diferença entre as capacidade de calor seja derivável. Ainda com três processos, um dos poucos ciclos cuja eficiência é determinável sob a condição de tratar-se de um gás ideal é o representado a seguir.

Figura 5.12

Composto por uma isentrópica, uma isotérmica e uma outra na qual temperatura e entropia são proporcionais: $T=AS$. Neste caso, a eficiência é dada por $\eta=(T_2-T_1)/(T_2+T_1)$, que, em termos das diferenciais $dT=T_2-T_1$ e dS , é $\eta=(dT)/(2T+dT)$. Detalhes da derivação da eficiência apenas mencionada podem ser encontrados em (cf. LUIS 1980, pp. 201-202). Tanto se percorrido em sentido horário ou anti-horário, a técnica que combina

termodinâmica e geometria não é capaz de reproduzir a diferença entre as capacidades de calor. Na verdade, a referida técnica fornece uma única equação independentemente do sentido em que o ciclo é percorrido:

$$\frac{dT}{2T+dT} = \frac{dTdS}{2TdS} \quad (5.17)$$

De certa forma, a inadequação do ciclo da figura (5.12) diante do propósito de determinação da diferença entre as capacidades de calor era esperada, visto que o mesmo não contém uma isobárica e uma isométrica. Outras opções com três processos poderiam ser encontradas limitando a análise, como feito acima, a sistemas cujo fluido de trabalho seja um gás ideal. Isso facilita a determinação, por meio de argumentos termodinâmicos, da eficiência da máquina associada, mas, ao exigir esta característica ao sistema, o método de ciclos faz-se

automaticamente supérfluo, já que para um gás ideal a equação de estado é conhecida por força de sua própria definição, $pV=NR T$. De certa forma, o objetivo geral da Termodinâmica é o conhecimento cabal do comportamento de um sistema através das equações de estado. Nestas, as relações entre as variáveis termodinâmicas que caracterizam o sistema são explícitas. Portanto, se se conhece a equação de estado de um sistema específico, não há mais razões para recorrer a qualquer uma das abordagens para se obter informações. Já estão todas elas na equação de estado, bastando apenas manuseá-la convenientemente. Neste sentido, as duas abordagens – poderíamos incluir também a axiomática proposta por Carathéodory – são meios para a determinação das equações de estado ou, quando isso não é possível, para contornar, em relação ao comportamento do sistema, o desconhecimento das mesmas.

Com três processos, estes parecem ser os casos mais simples. Com quatro processos, julgando a partir da experiência adquirida nesta seção, ciclos como o de Carnot, Stirling, Ericsson e Otto não servem ao presente propósito, uma vez que não contém simultaneamente processos isobáricos e isométricos. Nesse sentido, o ciclo de Diesel candidata-se como uma alternativa, por razões óbvias como podem ser observadas da própria figura (5.13a):

Figura 5.13

sendo os processos ab e cd adiabáticas, bc isobárica e da isométrica. A eficiência do ciclo de Diesel, obtida sem o auxílio da segunda lei, é dada por $\eta = 1 - C_V(T_d - T_a)/C_p(T_c - T_b)$ (cf. ZEMANSKY 1957, pp. 144-145). A técnica em voga propõe igualar esta eficiência com a razão entre o trabalho realizado no ciclo – dado pela área circunscrita pelo mesmo – pela quantidade de calor introduzida no sistema durante o processo bc , que é $C_p(T_c - T_b)$. Há duas dificuldades aqui. A primeira é o comparecimento de duas diferenças de temperatura e a segunda é a complexidade da área do ciclo (5.13a), as quais devem ser contornadas por meio de simplificações. Uma proposta é reduzir o processo cd , adiabático, a uma dimensão infinitesimal, de tal modo que a área do ciclo possa ser aproximada à de uma espécie de triângulo, como mostra a figura (5.13b). Comentamos anteriormente que a aplicação da

primeira lei diretamente a um ciclo como o representado por (5.13b) redundaria em que a diferença entre as capacidades de calor é identicamente nula. Naquela ocasião, outra simplificação precisou ser suposta, que foi a igualdade circunstancial – por não se tratar de uma isotérmica – entre as diferenças de temperatura da isobárica e da isométrica. Contudo, o resultado foi inaceitável. Agora, apesar da técnica ser outra, o resultado é, porém, o mesmo, $C_p - C_v = 0$, por causa da independência entre as diferenças dT e dT^2 , sendo o coeficiente da primeira diferencial a diferença entre as capacidades de calor, conforme a igualdade abaixo, percorrendo o ciclo em sentido horário:

$$1 - \frac{C_v}{C_p} = \frac{dp dV}{2 C_p dT} \quad (5.18)$$

Em sentido anti-horário, a igualdade seria diferente à equação (5.18), mas redundaria também em $C_p - C_v = 0$. Não só isso, qualquer mudança na forma do ciclo para facilitar o cálculo da área, conservando-se os processos do ciclo de Diesel, é inútil em vista de se obter outro resultado que não seja $C_p - C_v = 0$, pois, pensando na parte geométrica da técnica, a área do ciclo é sempre proporcional a dT^2 e a quantidade de calor inserida no sistema é sempre proporcional a dT . Um modo de se evitar isso é trocar uma das adiabáticas por outra transformação – uma isotérmica, por exemplo –, mas assim o ciclo em análise não é mais o de Diesel. A eficiência do novo ciclo deve ser determinada, o que nem sempre é fácil e útil ao presente fim. Se se resolve, por outro lado, voltar à primeira técnica, como as transformações adiabáticas não comparecem na identidade oriunda da primeira lei, a análise de um ciclo com quatro processos, sendo um isométrico, um isobárico, um isotérmico e um adiabático, é idêntica à análise do ciclo com três processos representado na figura (5.8). Desse modo, das três técnicas apontadas nesta seção, as duas primeiras são equivocadas, mas a primeira, originada da primeira lei, é de aplicação mais simples. A segunda – oriunda da segunda lei –, como, em geral, envolve a integração do fator dQ/T , exige o conhecimento explícito da relação entre dQ e dT ; a segunda lei pode ser reescrita de forma mais simples quando há processos isotérmicos em um ciclo, como é o caso do ciclo de Carnot, de Stirling e de Ericsson ou o representado na figura (5.8); contudo, estes cobrem apenas uma parte dos fenômenos termodinâmicos possíveis; nos outros, a segunda lei não será de ajuda. A segunda técnica possui, portanto, uma aplicabilidade menor e mais difícil algebricamente que a primeira. A terceira técnica, na medida em que necessita da segunda lei, enfreta os mesmos obstáculos que a segunda técnica.

Como conclusão, o estudo da determinação da diferença $C_p - C_v$ mostrou que esta é

dependente da escolha do ciclo: apenas um ciclo fornece o resultado expresso pela equação (5.16), válido em geral. Alguns podem fazê-lo apenas circunstancialmente e outros, a maioria, são absolutamente inúteis diante de tal objetivo. Cabe então a pergunta: por que, conhecidos os resultados dos testes experimentais, o ciclo com uma isotérmica – além da isobárica e da isométrica – é o que fornece a expressão válida para a diferença entre as capacidades de calor? O que há na definição do problema da determinação da diferença entre as capacidades de calor que poderia indicá-la ou apenas insinuá-la como componente do ciclo que redundaria na relação desejada? É difícil dar uma resposta a tais interrogantes, que não aponte quase exclusivamente para a conveniência do ciclo-modelo em vista do resultado procurado e, como tal, conhecido antecipadamente, fato de reforçar a caracterização da abordagem de ciclos como um método de demonstração.

Isto, de certa forma, onera a termodinâmica de ciclos: ou a relação entre as variáveis termodinâmicas em um certo fenômeno térmico deve ser anteriormente conhecida, de onde o cientista pode obter algumas pistas sobre de qual ciclo a lei empírica desejada é derivada; ou o cientista contará apenas com a própria intuição, aprimorada com a anterior solução de problemas semelhantes, para encontrar o ciclo que estabelece a ponte entre a teoria (as duas leis) e a lei empírica em busca. Olhando desde as leis mais gerais da teoria, há uma acentuada arbitrariedade na escolha dos ciclos. Por outro lado, olhando desde as leis empíricas, há uma espécie de subdeterminação da teoria (leis gerais+ciclos) pelos dados (leis empíricas). Em outras palavras, à arbitrariedade dos ciclos no movimento em direção aos dados (leis empíricas) corresponde uma subdeterminação no movimento dos dados em direção à teoria. Este diagnóstico não é exclusivo da termodinâmica de ciclos. As teorias do tipo mecanicistas também são acometidas por semelhante deficit metodológico (racional-metodológico). Voltaremos a este tema outras vezes.

Há ainda uma via intermediária entre as duas abordagens aqui em análise para a determinação da desejado diferença. Trata-se da simples manipulação algébrica a partir da definição das capacidades de calor. Nessa linha, as capacidades de calor são: $C_V = (\partial Q / \partial T)_V$ e $C_p = (\partial Q / \partial T)_p$. Visto que o princípio de conservação da energia nos permite escrever $\partial Q = dU - \partial W = dU + p dV = (\partial U / \partial T)_V dT + [(\partial U / \partial V)_T + p] dV$, onde a energia interna é considerada função de T e de V , então as capacidades de calor podem ser reescritas como $C_V = (\partial U / \partial T)_V$ e $C_p = (\partial U / \partial T)_V + [(\partial U / \partial V)_T + p](\partial V / \partial T)_p$. Subtraindo a capacidade de calor a pressão constante da capacidade de calor a volume constante, o termo $(\partial U / \partial T)_V$ desaparece, restando $C_p - C_V = [(\partial U / \partial V)_T + p](\partial V / \partial T)_p$.

O termo entre colchetes é $T(\partial S/\partial V)_T$, que, pela relação de Maxwell, torna-se $T(\partial p/\partial T)_V$. O resultado é a esperada equação (5.16) (cf. BUCHDAHL 1966, pp. 164-165).

As definições das capacidades de calor são as apresentadas no último parágrafo. Com a função entropia, $dQ=TdS$, elas podem ser escritas como: $C_V=T(\partial S/\partial T)_V$ e $C_p=(\partial S/\partial T)_p$. Descreve-se agora o sistema não mais por meio da energia interna, mas da entropia como função da temperatura e do volume, cuja diferencial é $dS=(\partial S/\partial T)_V dT+(\partial S/\partial V)_T dV$. Expressando então as diferenciais anteriores em função de dT ao longo de uma isobárica: $dS=(\partial S/\partial T)_p dT$ e $dV=(\partial V/\partial T)_p dT$, obtém-se:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

Ao multiplicar ambos os lados da igualdade por T , identifica-se imediatamente C_V e C_p , de onde, com a ajuda da relação de Maxwell do parágrafo anterior, brota a equação (5.16) (cf. ADKINS 1983, pp. 112-113). A abordagem de potenciais é mais que manipulação algébrica. Enquanto a capacidade de calor a volume constante possui uma forma simples em função da energia interna, $C_V=(\partial U/\partial T)_V$, a capacidade de calor a pressão constante, $C_p=(\partial U/\partial T)_p+p(\partial V/\partial T)_p$, possui uma forma igualmente simples em função de outro potencial termodinâmico. A entalpia é a transformada de Legendre da energia interna quando a coordenada extensiva volume é substituída pela coordenada intensiva pressão: $H(S,p)=U(S,V)+pV$, sendo sua diferencial $dH=dU+p dV+V dp$. Em um processo a pressão constante, o último termo desaparece, por dp ser zero, assim a equação anterior pode ser reescrita como $(\partial H/\partial T)_p dT=(\partial U/\partial T)_p dT+p(\partial V/\partial T)_p dT$, de onde segue que $C_p=(\partial H/\partial T)_p$. Retornando à diferencial da entalpia, considerando agora $U=U(T,V(T,p))$, e portanto, $dU=(\partial U/\partial T)_V dT+(\partial U/\partial V)_T dV$, esta torna-se: $dH=(\partial U/\partial T)_V dT+[(\partial U/\partial V)_T+p]dV$. Daí, por procedimentos já utilizados antes, é fácil ver que a diferença entre as capacidades de calor a pressão e a volume constantes satisfaz a equação (5.16) (cf. LIM 1990, pp. 8-9).

A termodinâmica de potenciais produz sempre o mesmo resultado para a diferença C_p-C_V . Esta maior coesão é consequência de uma articulação matemática mais poderosa e melhor elaborada entre as funções que caracterizam o sistema, os potenciais termodinâmicos, principalmente pela possibilidade de multirepresentação através das transformações de Legendre. Esta vantagem pode se apresentar, para um público iniciante mais afeito às noções fenomenológicas da Termodinâmica, como uma dificuldade na medida, justamente, em que a

abordagem de potenciais requer dele umas habilidades peculiares por se tratar de uma linguagem matemática mais sofisticada.

De modo mais acentuado que nos problemas anteriores, os dois formalismos da termodinâmica comportam-se de modo bem diverso diante da determinação da diferença $C_p - C_v$. A termodinâmica de ciclos produz resultados que dependem do ciclo escolhido, enquanto a termodinâmica de potenciais fornece para o presente problema o mesmo resultado. Observa-se também que a razão da discrepância dos resultados na termodinâmica de ciclos é, justamente, a dependência desta em relação ao ciclo empregado. Considerando estes últimos como umas estruturas intermediárias entre a teoria, entendida como um conjunto de leis gerais (primeira e segunda leis), e as leis empíricas (testáveis), a termodinâmica de ciclos é bem capaz de justificar um resultado por meio da escolha de uma estrutura intermediária particular, que, conjuntamente com os princípios, reproduz uma lei empírica conhecida. No entanto, ao percorrer este caminho em sentido contrário, ou seja, aplicar uma estrutura particular aos princípios para descobrir uma lei empírica ainda desconhecida, a fragilidade metodológica da teoria, manifestada na dependência dos resultados em relação à estrutura intermediária, possibilita-nos afirmar que somente eventualmente semelhante descoberta será experimentalmente verificada. A eventualidade não reside aqui na necessidade de testes experimentais, também necessários à termodinâmica de potenciais, como aliás a qualquer teoria científica, mas na fragilidade metodológica da teoria, que exige que outras estruturas intermediárias sejam aplicadas e os resultados comparados entre si e com a experiência.

Nesse sentido, o poder de previsão da termodinâmica de ciclos é limitado, senão comprometido, justamente por causa da fragilidade da teoria. A termodinâmica de potenciais, nesse sentido, goza de uma unidade maior e, portanto, de uma maior coerência no que diz respeito aos resultados, estabelecida graças à ampliação analítica dos princípios através da representação do sistema por meio de potenciais, sujeitos à maximização ou minimização sob vínculos e às transformações de Legendre.

5.4 Compressão adiabática

Callen desenvolve um procedimento para redução das derivadas parciais envolvidas, em geral, em processos nos quais um potencial termodinâmico é mantido constante (cf. CALLEN, 1985, pp. 186-192). Este procedimento, inspirado nas relações de Maxwell, é aplicável somente a

sistemas simples e mostra-se como uma alternativa ao cálculo direto de uma série de leis de variação através das equações de estado. Quando aquelas [as equações de estado] não são conhecidas, o procedimento de Callen permite a determinação de leis empíricas, em termos de coeficientes do sistema como o calor específico a pressão constante c_p e a volume constante c_v , o coeficiente de expansão térmica α e a compressibilidade isotérmica k_T , durante mudanças pequenas da coordenada independente, no espaço de configuração. Novamente, a intenção aqui é comparar os métodos de resolução de problemas das duas abordagens da termodinâmica. Agora, porém, a resolução via termodinâmica de potenciais será apresentada em primeiro lugar para se dar mais destaque à metodologia desta.

Em uma compressão adiabática, por exemplo, algumas leis ou relações entre coordenadas do sistema poderiam ser a de variação da temperatura em relação à pressão, da temperatura em relação ao volume, da pressão em relação ao volume (as relações inversas são facilmente obtidas a partir destas) e a do potencial químico em relação à pressão ou em relação ao volume. Tomando o primeiro item desta lista, para mudanças pequenas das variáveis em questão, pode-se escrever:

$$dT = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_{S,n} dp$$

Como o processo é adiabático e reversível – processo isentrópico –, a entropia S é constante. Usando, então, a técnica de redução apresentada por Callen, a derivada parcial entre parênteses pode ser expressa como:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_{S,n} = - \frac{\left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_{T,n}}{\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{p,n}} = \frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p}{\frac{nc_p}{T}} = \frac{TV\alpha}{nc_p}$$

lembrando que $c_p = (1/n)(dQ/dT)_p = (T/n)(\partial S/\partial T)_p$, $\alpha = (1/V)(\partial V/\partial T)_p$, e $k_T = (-1/V)(\partial V/\partial p)_T$. Desse modo, a relação entre a variação da temperatura e da pressão em uma compressão adiabática toma a forma:

$$dT = \frac{TV\alpha}{Nc_p} dp \quad (5.19)$$

a qual diz que, para certos valores de c_p , α e N , a variação da temperatura é maior à medida que o produto TV é maior para uma mesma variação da pressão. Semelhante técnica serve também

para determinar a relação entre as variações da temperatura e do volume, como é mostrado abaixo:

$$dT = \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_{S,N} dV$$

A derivada parcial entre parênteses pode ser reescrita como:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_{S,N} = - \frac{\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{T,N}}{\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{V,N}} = - \frac{\left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_{T,N}}{\frac{Nc_V}{T}} = \frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p,N}}{\frac{-Vk_T}{T}} = \frac{-T\alpha}{Nk_T c_V}$$

O segundo passo, no cálculo acima, é muito importante, pois permite exprimir a derivada parcial da entropia em relação ao volume em termos de outras derivadas parciais que, em seguida, são substituídas pelos calores específicos e coeficientes do sistema. A outra possibilidade, que seria recorrer diretamente à relação de Maxwell $(\partial S/\partial V)_T = (\partial p/\partial T)_{V,\mu}$, mostra-se inútil neste contexto, pois não é igualmente redutível. Desse modo, obtém-se a relação:

$$dT = \frac{-T \alpha}{Nk_T c_V} dV \quad (5.20)$$

onde o sinal negativo indica que, caso a variação do volume seja positiva, a variação da temperatura será negativa. Estabelecido, experimentalmente, o calor específico a pressão constante, o calor específico a volume constante, equação (5.20), pode ser encontrado através da equação (5.16), da precedente seção. Há ainda a possibilidade de expor a lei de variação do volume em relação à pressão. Seguindo o mesmo procedimento, a derivada parcial a ser reduzida é $(\partial V/\partial p)_{S,N}$:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_{S,N} = \frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{S,N}}{\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{S,N}} = \frac{\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{V,N}}{\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{T,N}} \frac{\left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_{T,N}}{\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{p,N}} = \frac{c_V}{c_p} \frac{\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{V,N}}{\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{T,N}} = \frac{c_V}{c_p} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_{T,N} = \frac{-Vc_V k_T}{c_p}$$

onde, no penúltimo passo, foi repetido o mesmo procedimento utilizado no segundo passo do cálculo que originou a equação (5.20). Comparando o primeiro e o penúltimo termo do cálculo acima, percebe-se que, com o procedimento de redução, é possível determinar o valor da derivada parcial $(\partial V/\partial p)_{S,N}$ durante um processo adiabático por meio da mesma derivada parcial

durante um processo isotérmico. Esta é outra vantagem da abordagem de potenciais: ela não apenas permite uma fácil e imediata incorporação à teoria das condições de laboratório, mas também a assimilação de processos desconhecidos $(\partial V/\partial p)_{S,N}$ a processos conhecidos $(\partial V/\partial p)_{T,N}$. Voltando à relação entre a variação do volume e da pressão, esta pode ser escrita como:

$$dV = \frac{-Vc_V k_T}{c_p} dp \quad (5.21)$$

Como último exemplo de lei decorrente de uma compressão adiabática⁵¹, há a que relaciona as variações do potencial químico com a pressão.

$$d\mu = \left(\frac{\partial \mu}{\partial p} \right)_{S,N} dp$$

O potencial químico, para um sistema simples de um único componente, é dado pela relação de Gibbs-Duhem $Nd\mu = -SdT + Vdp$. A derivada parcial acima é facilmente obtida através desta relação:

$$\begin{aligned} n \left(\frac{\partial \mu}{\partial p} \right)_{S,n} dp &= \left[-S \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_{S,n} + V \right] dp = \left[-S \frac{\left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_{T,n}}{\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{p,n}} + V \right] dp = \left[-S \frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p,n}}{\left(\frac{nc_p}{T} \right)_{p,n}} + V \right] dp \\ &= \left(V - \frac{STV\alpha}{nc_p} \right) dp \end{aligned}$$

Desse modo, a desejada lei envolvendo variações do potencial químico e da pressão toma a forma da equação (5.22), abaixo, e mostra-se ao mesmo tempo como um ótimo expediente para se entender melhor a própria natureza do potencial químico. O processo analisado é tal que S, N são constantes. Portanto, há variação do potencial químico mesmo não havendo variação na quantidade de matéria do sistema (n constante), o que nos leva a pensar, corretamente, que a variação do potencial químico está associada à variação da concentração da substância. Como o sistema está sendo comprimido, a variação do potencial químico acompanha esta compressão. Há ainda, conforme a equação (5.22), uma situação em que o processo de concentração não é acompanhado por uma variação do potencial químico: quando o termo entre parênteses é igual

⁵¹ Obviamente, os casos tratados aqui não esgotam as possibilidades de relações entre as variáveis termodinâmicas em uma compressão adiabática. Outras relações surgem, por exemplo, ao se perguntar sobre como a energia interna da substância em estudo varia em relação à temperatura, ou à pressão, ou ao volume. A mesma pergunta pode ser feita em relação aos outros potenciais termodinâmicos, além das já mencionadas envolvendo o potencial químico.

a zero, ou seja, $ST\alpha/nc_p=1$, a $dp \neq 0$ e $dV \neq 0$ corresponde $d\mu=0$.

$$d\mu = \frac{V}{n} \left(1 - \frac{ST\alpha}{nc_p} \right) dp \quad (5.22)$$

Adaptando a terminologia de Hempel, os fenômenos termodinâmicos são manifestação de entidades como os potenciais (U, S, F, H, G) cujos processos obedecem ao princípio (ou lei ou hipótese) da mínima energia ou máxima entropia (cf. HEMPEL 1966, p. 70). A consistência matemática permite afirmar, além disso, que a passagem de uma representação do sistema, por meio de um potencial termodinâmico, para outra, que ocorre através das transformações de Legendre e, com estas, o estabelecimento das relações de Maxwell – via a condição de integrabilidade – e do procedimento de redução de Callen, são pressupostos da teoria. Dessa forma, a termodinâmica é erigida como sistema explicativo nomológico dedutivo, ou seja, como capaz de explicações por subsunção dedutiva sob leis gerais (cf. HEMPEL 1966, pp. 51-53). As implicações empiricamente testáveis da teoria são derivadas assumindo, além das hipóteses gerais, hipóteses auxiliares (cf. HEMPEL 1966, pp. 22-23), que, no presente caso, são a natureza do processo de transformação (compressão adiabática) e a delimitação da variação das grandezas envolvidas a pequenos valores. Assim, as equações (leis empíricas) (5.19-5.22) são derivadas dedutivamente das hipóteses gerais conjuntamente com as hipótese auxiliares. Sem as hipóteses auxiliares, as referidas leis empíricas não seriam obtidas: a teoria, enquanto um conjunto de hipóteses gerais, não gera sozinha hipóteses testáveis.

O que ocorre com esta estrutura heurística quando a teoria é a termodinâmica de ciclos? A resposta a esta pergunta exige reexaminar o problema relacionado às leis empíricas associadas à compressão adiabática por meio da termodinâmica de ciclos. Como já mencionado, a termodinâmica de ciclos resente, para deduzir leis empíricas de seu corpo teórico, de uma estrutura intermediária, um ciclo termodinâmico. Mas, por exemplo, assumindo por um momento que as relações (5.19-5.22) foram verificadas experimentalmente – este artifício não é imprescindível à presente discussão –, qual ciclo se faz necessário introduzir para deduzir a equação (5.19)? O que se sabe é que o processo em discussão é uma compressão adiabática. Nada mais natural, portanto, que um dos processos seja uma adiabática. Mas e os outros, dado que para um ciclo são precisos pelo menos mais dois processos? Em vez de testar aleatoriamente ciclos com uma adiabática, é mais fácil olhar a forma da lei empírica, que se deseja obter, substituindo as funções características do sistema por suas respectivas expressões analíticas. No caso da equação (5.19), é $C_p dT = T(\partial V / \partial T)_p dp = -T(\partial S / \partial p)_T dp = -TdS$. Esta

expressão pode ser obtida de um ciclo composto por uma compressão adiabática (ab), uma compressão isobárica (bc) e uma expansão isotérmica (ca), como mostra a figura abaixo:

Figura 5.14

Aplicando a lei de conservação da energia, que diz ser o trabalho no ciclo igual à soma algébrica das quantidades de calor fornecidas e rejeitadas pelo sistema: $W = Q_{ca} + Q_{ab} + Q_{bc}$, sendo Q_{ab} igual a zero por se tratar de uma adiabática, $Q_{bc} = C_p dT = N c_p dT$ e $Q_{ca} = T dS$. Substituindo estas identidades na expressão do trabalho e assumindo que os processos são infinitesimais, o que faz com que o próprio trabalho,

determinado pela área circunscrita pelo ciclo, possa ser desconsiderado, por ser um produto do tipo $dp dV$, muito menor comparado a dT e a dp , obtém-se $C_p dT = -T dS$, que é idêntica a (5.19). Obviamente, se o ciclo muda, a lei de variação será outra, envolvendo outras grandezas. É o caso, por exemplo, da equação (5.20), que, escrita em termos de suas expressões analíticas, assume a forma: $C_V dT = T(\partial V/\partial T)_p dV / (\partial V/\partial p)_T$. A diferencial dV pode ser substituída por $(\partial V/\partial p)_T dp$, restando $T(\partial V/\partial T)_p dp = -T(\partial S/\partial p)_T dp = -T dS$. Assim, $C_V dT = -T dS$. Esta relação é obtida, respeitando a condição de variações infinitesimais da expressão do trabalho para um ciclo com uma adiabática (ab), uma isométrica (bc) e uma isotérmica (ca): $W = C_V dT + T dS$.

No caso da equação (5.21), a substituição dos parâmetros termodinâmicos por suas respectivas expressões analíticas, mais $dV = (\partial V/\partial p)_T dp$, $c_p = c_V$ ou $C_p = C_V$. Este resultado pode ser derivado do ciclo composto por uma adiabática (ab), uma isométrica (bc) e uma isobárica (ca), conforme a figura abaixo:

Figura 5.15

Figura 5.16

É muito importante que a adiabática (ab) seja apenas ligeiramente deslocada em relação à isotérmica $T + dT$ para que, assim, as diferenças de temperatura entre (bc) e (ca) sejam quase zero, a tal ponto que possamos escrever o calor trocado na isométrica e na isobárica, respectivamente, por $C_p dT$ e $C_V dT$. Desse modo, o trabalho realizado neste ciclo é

$\bar{d}W = C_p dT - C_v dT$, que, como $W=0$ pela condição das variações em jogo serem muito pequenas, dá lugar à esperada identidade $C_p = C_v$. Para se reobter a equação (5.21), basta fazer:

$$C_p = C_v \rightarrow c_p = c_v \rightarrow c_p dV = c_v dV = c_v \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T dp \rightarrow dV = \frac{-V c_v k_T}{c_p} dp$$

Com isso, pode-se afirmar que as implicações testáveis da termodinâmica de ciclos são deduzidas das leis gerais – primeira e segunda leis, ainda que aqui tenha-se feito uso apenas da primeira lei – conjuntamente com hipóteses auxiliares, que são a restrição das variações a valores muito pequenos, redundando em $\bar{d}W=0$, e a adoção de um ciclo. A estrutura lógica da termodinâmica de ciclos para obtenção das implicações testáveis é idêntica à da termodinâmica de potenciais. No entanto, a subsunção dedutiva sob leis gerais só é possível incorporando à teoria uma hipótese escolhida conformemente ao fim almejado, sobre a qual as leis teóricas são aplicadas, resultando nas implicações testáveis. Nesse sentido, a restrição a uma compressão adiabática mostra-se insuficiente em vista à obtenção das relações empíricas. A compressão adiabática constitui apenas um dos processos que compõem o ciclo. É verdade que a transformação adiabática aparece em todos os ciclos utilizados; os outros processos, porém, devem ser escolhidos tendo em vista quais variações se quer por em relação. Se a relação é entre dT e dp , o ciclo deve conter, além da adiabática, uma isotérmica e uma isobárica. De fato, a aplicação da primeira lei da termodinâmica ao ciclo da figura (5.14), sob a condição da infinitesimalidade dos processos envolvidos (segunda hipótese auxiliar), gera uma relação, que, substituindo nela as expressões dos calores específicos e dos coeficientes característicos do sistema, redundando na equação (5.19). Igualmente, se a relação buscada é entre dT e dV , o ciclo deve conter, além da adiabática, uma isotérmica e uma isométrica. É esse o caso do ciclo da figura (5.15), do qual é derivada a equação (5.20). Finalmente, se a relação a ser estabelecida é entre dV e dp , o ciclo deve conter, além da adiabática, uma isométrica e uma isobárica, como se observa na figura (5.16) e de onde se infere a equação (5.21).

Apesar dos casos analisados serem poucos, induz-se deles que o ciclo a ser introduzido como estrutura intermediária deve conter, além do processo termodinâmico em estudo (compressão adiabática), processos nos quais as grandezas a serem relacionadas na lei empírica são, separadamente, considerados como constantes. Como foi dito no anterior parágrafo, se se quer relacionar as variações da temperatura e do volume durante uma compressão adiabática, o ciclo deve ser composto por uma adiabática, uma isotérmica e uma isométrica, dispostos de modo que as leis gerais da termodinâmica sejam respeitadas. Por exemplo, o ciclo apenas

referido e que foi graficamente representado na figura (5.15) para a derivação da respectiva lei empírica, equação (5.20), não poderia ser apresentado por sequências como:

Figura 5.17

pois violam a segunda lei da termodinâmica, não podendo ser verificados na realidade. Por exemplo, após uma expansão isotérmica e um aumento da pressão a volume constante, como se vê na figura (5.17a), o sistema não pode voltar reversivelmente ao estado inicial através de uma transformação adiabática.

Na termodinâmica de potenciais, as leis empíricas relacionadas à compressão adiabática resultam indiretamente da aplicação dos princípios gerais da teoria. De fato, ao se estabelecer a relação entre as variações de duas coordenadas do sistema, por exemplo dT e dp , através da derivada parcial da primeira das coordenadas em relação à segunda sob o vínculo da transformação física (adiabática) $(\partial T / \partial p)_{S,N}$, a possibilidade e a veracidade da relação apoiam-se sobre a restrição a variações pequenas das coordenadas envolvidas (hipótese auxiliar), e a derivada parcial, que as relaciona, é manipulável matematicamente através do procedimento de redução graças aos pressupostos da teoria, e eliminada, para dar lugar a parâmetros experimentais do sistema, graças às relações de Maxwell, que são uma consequência da teoria e dos pressupostos da mesma. Na termodinâmica de ciclos, as coisas ocorrem de maneira mais direta: a lei empírica é o resultado da aplicação direta da lei geral (princípio da conservação da energia), sob a condição de variações infinitesimais (hipótese auxiliar), à situação ou sequência concreta detalhada pelo ciclo. Por isso não é suficiente, para efeito da obtenção das relações empíricas, a informação de tratar-se de uma compressão adiabática. A hipótese adicionada deve possuir a mesma extensão da lei geral, isto é, envolver trabalho e trocas de calor. Tal extensão é coberta por um ciclo, cuja especificidade, pelo menos segundo os casos analisados nesta seção, é determinada pelas coordenadas que se procura relacionar empiricamente e pelo processo termodinâmico em análise.

Com isso, a hesitação inicial diante da escolha do ciclo termodinâmico do qual se deriva uma específica lei empírica parece desaparecer. No entanto, tal resolução advém como fruto de uma indução a partir de três casos. Este panorama deve ser ampliado! Antes de prosseguir, porém, convém analisar a natureza da hipótese correspondente à escolha de um ciclo.

Hipóteses auxiliares são premissas tomadas como válidas e que permitem a dedução, conjuntamente com as hipóteses mais gerais, das implicações testáveis. O papel intermediário que as hipóteses auxiliares desempenham na lógica da pesquisa científica, proíbe a passagem do tipo *modus tollens* do qualificativo verdadeiro ou falso entre hipóteses gerais e as implicações testáveis, tanto no movimento do mais ao menos geral ou singular quanto no inverso. Elas (as hipóteses auxiliares) podem reter esse fluxo por não serem elas mesmas verdadeiras. Recordando, na termodinâmica de potenciais, estas hipóteses são (A) a limitação das variações das coordenadas envolvidas a valores pequenos, providência que torna possível estabelecer a relação entre as diferenciais por meio da derivada parcial das mesmas coordenadas, e (B) calculada durante um específico processo termodinâmico. Experimentalmente, ambas são condições que podem ser impostas, em laboratório, sobre o sistema em estudo. Na termodinâmica de ciclos, as hipóteses auxiliares são (a) a limitação das variações das coordenadas que se deseja relacionar a valores pequenos e (b) a imposição de um ciclo termodinâmico. Logicamente, da condição (b), conjuntamente com a primeira lei, obtém-se uma equação na qual o trabalho realizado no ciclo é dado em termos dos calores trocados. A condição (a), por sua vez, permite dizer que o trabalho realizado é muito pequeno, desprezível, podendo assim a equação obtida com a auxílio da hipótese (b) ser igualada a zero, de onde segue, após um rearranjo matemático, a expressão da lei empírica. Experimentalmente, ambas condições são reproduzíveis em laboratório, mas então há um desacordo entre (B) e (b). As teorias exigem a imposição de condições empíricas diferentes para testar uma idêntica lei. Faz isso sentido? A resposta é obviamente negativa.

Na verdade, os testes que serão realizados em laboratório são idênticos: ambos submeterão o sistema em análise a um mesmo processo. No presente caso, a uma compressão adiabática, na qual, por exemplo, as grandezas temperatura e pressão variam minimamente. A aparente divergência decorre da natureza peculiar da hipótese (b). De fato, esta última deve cobrir tanto uma extensão teórica quanto experimental. Como mencionado, o ciclo é imprescindível para que a primeira lei da termodinâmica dê lugar à implicação testável. No entanto, de toda informação contida nele – três processos no caso dos exemplos tratados nesta

seção –, somente uma corresponde realmente a condições a serem impostas sobre a experiência – a compressão adiabática. As outras duas atendem à necessidade de expressar a primeira lei como uma equação que envolve diferenciais de coordenadas termodinâmicas.

A natureza mista peculiar de hipóteses de tipo (b) pode ser causa de confusão para teóricos e experimentais que desconheçam a lógica de derivação das implicações testáveis da termodinâmica de ciclos. Diante de hipóteses do tipo (a) e (b), pode-se pensar que o sistema, para ser testado, deve realizar os processos informados no ciclo. De certa forma, ao impor o ciclo como hipótese auxiliar, perde-se a informação de que a análise experimental deve ocorrer durante um processo termodinâmico específico. Além disso, a subsunção dedutiva das hipóteses auxiliares sob as leis gerais não dá origem, imediatamente, às implicações testáveis. Recordando os exemplos tratados nesta seção, os ciclos das figuras (5.14), (5.15) e (5.16) engendram, respectivamente, as seguintes relações:

$$\begin{aligned} C_p dT &= -TdS \\ C_V dT &= -TdS \\ C_p &= C_V \end{aligned} \quad (5.23)$$

que, manipuladas adequadamente, redundam, respectivamente, nas equações (5.19), (5.20) e (5.21). A primeira das relações acima engendra a equação (5.19) quando a diferencial da entropia é substituída por $dS = [(\partial S/\partial p)_{T,N}]dp = -[(\partial V/\partial T)_{p,N}]dp = -V\alpha$. Há dois comentários a serem feitos sobre este processo. O primeiro é que a derivação exposta recorre à relação de Maxwell $(\partial S/\partial p)_{T,N} = -(\partial V/\partial T)_{p,N}$, conhecida à termodinâmica de ciclos pela extensão geométrica a partir de um ciclo de Carnot proposta por Maxwell. Em sentido estrito, as relações de Maxwell requerem uma precisa extensão geométrica para serem deduzidas, como foi observado no capítulo anterior⁵². O segundo é que a derivação exposta, com a proposta de substituição $dS = [(\partial S/\partial p)_{T,N}]dp$, não é única; caberia igualmente $dS = [(\partial S/\partial V)_{T,N}]dV$, da qual não decorreria a equação (5.19) nem a (5.20), mas outra:

$$Nc_p dT = -TdS = -T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{T,N} dV = -T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{V,N} dV = T \frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p,N}}{\left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_{T,N}} dV = \frac{-T\alpha}{k_T} dV$$

de onde se conclui que:

⁵² As relações de Maxwell são também deriváveis no interior do formalismo da termodinâmica axiomática, graças à extensão analítica do teorema de Carathéodory através das funções pfaffianas (cf. BUCHDAHL 1966, p. 62).

$$dT = \frac{-T\alpha}{Nk_T c_p} dV \quad (5.24)$$

Evidentemente, as equações (5.20) e (5.24) não podem ser simultaneamente verdadeiras, pois os calores específicos a pressão constante e a volume constante são geralmente diferentes. A questão aqui não é tanto determinar, pelo método que seja, qual delas é verdadeira, mas perceber a multiplicidade de resultados que as identidades (5.23) podem fornecer, sendo que muitas delas são incompatíveis entre si. Basta lembrar que a equação (5.20) é igualmente derivável das leis fundamentais da termodinâmica quando o ciclo é o da figura (5.15), que produz a segunda identidade de (5.23). Não é tudo. A primeira identidade de (5.23) pode fornecer outra equação, desta vez que relacione as diferenciais do volume e da pressão. Como as técnicas de cálculo já estão dominadas, fornecemos apenas o resultado:

$$dV = -Vk_T dp \quad (5.25)$$

que, novamente, difere da que lhe seria equivalente, a equação (5.21), pois em geral os calores específicos a pressão e a volume constantes são diferentes. Curiosamente, a causa da divergência, em relação aos resultados produzidos pela termodinâmica de potenciais, das equações (5.24) e (5.25), é adotar como pressuposta a equivalência entre os calores específicos: $c_p \leftrightarrow c_v$. Isso, excepcionalmente, é verdade. Mas, em que momento esta equivalência foi pressuposta? Não está no nível das leis gerais, como mostra a longa seção dedicada ao cálculo da diferença entre as capacidades de calor através da abordagem de ciclos. Resta a opção de que o ciclo representado na figura (5.14) traga consigo, implicitamente, esta informação. De fato é assim. Em ciclos com três processos, sendo um deles uma adiabática, não há modo de distinguir a quantidade de calor trocada a pressão ou a volume constante, pois algebricamente, é uma função multiplicada pela variação da temperatura: $dQ = C_p dT = C_v dT = C dT$. Tanto é assim que do ciclo representado na figura (5.16), deduziu-se que $c_p = c_v$. Um diagnóstico semelhante dimana também das outras duas identidade de (5.23).

A conclusão não é muito positiva: o ciclo representado na figura (5.14) é o único do qual, conjuntamente com as leis gerais, infere-se a relação empírica (5.19). Contudo, do mesmo ciclo é possível extrair outras relações empíricas, que, no conjunto das consequências testáveis das identidades (5.23), devem ser desconsideradas e descartadas. Há uma razão, consequência de um raciocínio indutivo, para tal desconsideração: cada ciclo tras consigo a informação sobre quais coordenadas pôr em relação. No entanto, esta razão só é proibitiva quando se tem em

vista o conjunto das implicações testáveis relacionadas a um processo termodinâmico específico. Antes, das implicações testáveis derivadas de um mesmo ciclo, todas, menos uma, deverão ser descartadas como irrelevantes, não ainda como falsas.

Este descarte pode ser previamente imposto se inserido no corpo teórico, na forma de uma hipótese (hipótese (c)): em ciclos com três processos, sendo um deles uma adiabática, a lei com relevância empírica é aquela que relaciona as diferenciais referentes às variáveis que se mantêm constantes em cada um dos outros dois processos do ciclo. Isso vale para as três identidades de (5.23). Para outros casos, ainda é preciso verificar. Contudo, tal estratégia, como forma de contornar os resultados inconvenientes fornecidos pela teoria, aumenta, como é óbvio, o número de hipóteses a serem assumidas e, caso a indução, que deu origem à última hipótese (c), mostre-se frágil, débil, com baixa probabilidade de ser verificada, deve-lhe ser atribuída também um carácter arbitrário. Arbitrariedade que consiste em resguardar uma implicação testável em detrimento das outras por meio do acolhimento de uma hipótese de natureza seletiva. Apesar de Hempel afirmar que não existem critérios precisos para caracterizar uma hipótese como *ad hoc*, a hipótese (c) guarda uma nota fundamental de semelhança com aquelas: como proposta para salvar a concepção corrente contra evidências adversas; aqui, selecionando uma implicação testável e descartando as inconvenientes. Tudo isso – aumento do número de hipóteses e arbitrariedade de uma (ou algumas) delas, deteriora, do ponto de vista lógico, o edifício da termodinâmica de ciclos como um sistema racional, como um algoritmo de resolução de problemas. Diante de um quadro assim, Hempel decretaria: “quanto mais e mais hipóteses qualificadas tenham que ser introduzidas para reconciliar certa base conceitual com novas evidências empíricas, o sistema decorrente de semelhante artifício torna eventualmente tão complexo que, diante de uma concepção alternativa mais simples, deva ser abandonado” (HEMPEL 1966, p. 30).

Propositamente, a equação (5.22) não foi incluída na anterior discussão. Na termodinâmica de ciclos, a quantidade de calor, dependendo da situação, é expressa em termos ou da variação da temperatura (CdT), ou da variação da entropia (TdS), ou de uma variação conjunta da energia interna e trabalho ($dU-dW=dU+pdV$). Na equação (5.22), o primeiro obstáculo para reproduzi-la a partir da abordagem de ciclos é encontrar uma forma de exprimir uma quantidade de calor em termos da variação do potencial químico. Na abordagem de potenciais, isso significa recorrer ao potencial gran canônico para descrever o sistema. Na abordagem de ciclos não existe semelhante recurso, pois os mesmos são idealizados de tal

maneira que qualquer informação possa ser extraída tendo em conta as variações macroscópicas do sistema, como o volume, a temperatura, a pressão e o calor trocado. A termodinâmica de ciclos é um dos frutos da corrente que tentou tornar a ciência livre dos compromissos metafísicos, concebendo-a como ciência fenomenológica. Como consequência, os sistemas termodinâmicos tornam-se autênticas caixas-pretas, que fornecem algumas informações, mas cuja dinâmica interior permanece ignota. Tanto é assim, que o conhecimento da função característica do sistema (a energia interna), cujo comportamento é definido pelos pontos no espaço de configuração termodinâmico, é totalmente irrelevante à abordagem de ciclos, uma vez que em um ciclo, o trabalho realizado é dependente apenas das quantidades de calor trocadas entre o sistema e o ambiente. O potencial químico, porém, não remonta diretamente a nenhuma concepção a respeito da estrutura íntima da matéria (gases). Isso é feito indiretamente: o potencial químico remonta diretamente aos potenciais termodinâmicos, ou seja, à possibilidade, ainda que somente implícita, de conhecimento e caracterização (circular) dos gases através da função entropia. Com isso, a obtenção da equação (5.22) através dos métodos da abordagem de ciclos vem descartada. Nesse sentido, como afirma Hempel, a termodinâmica de potenciais representa um aprofundamento e ampliação do horizonte de conhecimento em relação à termodinâmica de ciclos, podendo, a primeira, ser considerada uma melhor teoria defronte da segunda (cf. HEMPEL 1966, pp. 75-77).

5.5 Compressão isotérmica

Processo semelhante ao anterior, é o caso da compressão isotérmica. Novamente, sendo as equações de estado desconhecidas, o procedimento de redução de derivadas parciais de Callen é o método utilizado pela abordagem de potenciais para estabelecer as leis de variação de interesse empírico, dentro das restrições já estabelecidas. A lei a ser determinada é a da variação da entropia em relação à pressão ou ao volume. As hipóteses a serem assumidas são a delimitação das variações a valores pequenos durante um processo isotérmico. Nesse caso, as diferenciais se relacionam da seguinte forma:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_{T,N} dp = - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p,N} dp = -V\alpha dp \quad (5.26)$$

Como se trata de uma transformação isotérmica, a variação da entropia na equação (5.26) é substituível pelo calor transferido através de $dQ = TdS$, tornando-se $dQ = -TV\alpha dp$. A diferencial

da pressão, na equação (5.26), pode ser diretamente transformada na diferencial do volume por meio da substituição $dp=[(\partial p/\partial V)_{T,N}]dV$, onde o termo entre colchetes está associado ao coeficiente de compressibilidade isotérmico, fazendo com que (5.26) torne-se $dS=\alpha dV/k_T$. Este resultado é igualmente reproduzido por:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{T,N} dV = \frac{\left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_{T,N}}{\left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_{T,N}} dp = - \frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p,N}}{\left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_{T,N}} dV = \frac{\alpha}{k_T} dV \quad (5.27)$$

A partir do insight da anterior seção, o ciclo do qual se infere a equação (5.26) é idêntico ao da figura (5.14). Sabemos que deste ciclo obtém-se a primeira identidade de (5.23), isto é, $C_p dT = -TdS$. Não há nada de estranho nisso. Enquanto na compressão adiabática, a lei empírica foi deduzida escrevendo o lado direito desta, agora, para a compressão isotérmica, o lado esquerdo é que deve ser reformulado:

$$TdS = -C_p dT = -T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{p,N} \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_{S,N} dp = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{p,N} \frac{\left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_{T,N}}{\left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_{S,N}} dV = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p,N} dp$$

de onde segue a equação (5.26). A diferencial da temperatura foi substituída pela diferencial da pressão através de $dT=[(\partial T/\partial p)_{S,N}]dp$. Este passo é de extrema importância, pois permite que a derivada parcial relacionada à capacidade de calor a pressão constante desapareça. Aqui, novamente, já se tem em vista o objetivo a ser alcançado, a equação (26), por isso a derivada parcial entre a temperatura e a pressão é calculada à entropia constante – neste contexto, isso significa adiabática –, e não durante outro processo. Por exemplo, se a substituição fosse $dT=[(\partial T/\partial p)_{U,N}]dp$ – a energia interna constante –, em vez de (26), a equação obtida seria:

$$dS = \frac{Nc_p(p k_T - T\alpha)}{T(Nc_p - pV\alpha)} dp \quad (5.28)$$

que é igualmente testável, como (5.26). Há outras opções para a substituição de dT por dp . Deixando de lado os potenciais termodinâmicos – H , F , G , etc –, por pertencerem à abordagem de potenciais, é possível ainda $dT=[(\partial T/\partial p)_{V,N}]dp$, da qual segue:

$$dS = \frac{Nc_p k_T}{T\alpha} dp \quad (5.29)$$

Portanto, as equações (5.26), (5.28) e (5.29) são derivadas a partir da primeira identidade de (5.23), calculando a derivada parcial $(\partial T/\partial p)$ ao longo de processos, respectivamente, a entropia constante, a energia interna constante e a volume constante. A questão é saber qual ou quais delas são verificadas experimentalmente durante uma compressão isotérmica. Como a substituição calculada ao longo do processo a entropia constante reproduz o resultado obtido via abordagem de potenciais, esta deve ser a verdadeira, mas então cabe a pergunta: qual relação existe entre a isotérmica e a adiabática da figura (5.14) para que a lei empírica associada à compressão isotérmica seja obtida da substituição de dT por dp ao longo da adiabática? A resposta mais simples parece ser porque a adiabática consta como processo do referido ciclo, diferentemente das outras duas. Outra resposta pode ser a relação de conjugação entre temperatura e entropia como coordenadas do espaço de configuração termodinâmico. Novamente, aqui, a intenção não é tanto responder a perguntas como estas, mas chamar a atenção para as arbitrariedades inerentes à abordagem de ciclos.

Em princípio, a partir da primeira identidade de (5.23), também se poderia reproduzir a equação (5.27). Semelhantemente ao ocorrido na seção sobre a compressão adiabática, a relação entre dS e dV que advém da primeira identidade de (5.23), coincide com a (5.27) no caso especial de $c_p=c_v$, pois $dS=c_p\alpha dV/c_v k_T$. Não nos deteremos neste caso, pois, de modo geral, ele foi suficientemente tratado na anterior seção. Passemos pois à equação (5.27). Como esta envolve as variações da entropia e do volume ao longo de um processo isotérmico, seguindo o insight da anterior seção, o ciclo do qual ela pode ser extraído é como o representado na figura (5.15). Nas condições já especificadas, o ciclo da figura (5.15) origina a segunda identidade de (5.23), ou seja, $C_v dT = -TdS$, que pode ser reformulada da seguinte forma:

$$TdS = -C_v dT = -T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{V,N} \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_{S,N} dV = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{V,N} \frac{\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{T,N}}{\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{V,N}} dV = T \frac{\left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_{T,N}}{\left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_{T,N}} dV = \frac{T\alpha}{k_T} dV$$

que, cancelando a temperatura de ambos os lados da igualdade, dá lugar à equação (5.27). Também aqui podem ser propostas outras transformação entre as diferenciais da temperatura e do volume. O resultado para o caso da derivada parcial ser calculada ao longo de um processo onde a energia interna mantém-se constante é semelhante ao da equação (5.28), bastando fazer $dp \rightarrow dV$ e $c_p \rightarrow c_v$. Já para o caso $dT = [(\partial T/\partial V)_{p,N}]dV$, a equação que daí deriva é $dS = -NVc_v dV/T\alpha$. Também aqui, a intuição de restringir as transformações entre dT e dV àquela que se

dá a entropia constante, mostra-se útil. Esta restrição, no que diz respeito à dedução das relações empíricas (5.26) e (5.27), equivale à assunção de uma hipótese, que, antes de uma generalização decorrente da análise de outros casos, possui as características de uma hipótese *ad hoc* (hipótese (d)): em ciclos com três processos, entre as transformações de duas diferenciais das coordenadas que comparecem na expressão da primeira lei de um ciclo termodinâmico, as que possuem significado físico (experimental) são aquelas que se dão de acordo com o outro processo do ciclo. Esta seleção de resultados é posterior à proibição infringida pela hipótese (c), que no caso da compressão isotérmica, é: em ciclos com três processos, sendo um deles uma isotérmica, a lei com relevância empírica é aquela que relaciona as diferenciais referentes às variáveis que se mantêm constantes em cada um dos outros dois processos do ciclo.

Na verdade, uma imposição como a hipótese (d) também seria necessária no estudo feito sobre a compressão adiabática. Naquela ocasião, não exploramos este fato para não alongar demasiadamente o estudo e para evitar confusões. Desse modo, a estrutura hipotético-nomológica da termodinâmica de ciclos compor-se-ia de: (1) hipóteses gerais e pressupostos da teoria; (2) hipóteses auxiliares (a) e (b); (3) hipóteses *ad hoc* (c) e (d); (4) implicações testáveis. Enquanto a termodinâmica de potenciais: (1) hipóteses gerais e pressupostos da teoria; (2) hipóteses auxiliares (A) e (B); (3) implicações testáveis.

Sem as hipóteses (c) e (d), a termodinâmica de ciclos vem abaixo como um sistema racional de resolução de problemas, sobrevivendo como uma regra metodológica de escopo muito amplo, que vem a afirmar que “existe um ciclo tal que, traduzido algebricamente em termos das quantidades de calor trocadas segundo o princípio da conservação da energia expressa pela equação (1), dá origem, para um determinado fenômeno físico, a uma específica relação entre as variáveis termodinâmicas”. Nagel comenta que para esse tipo de regra, também atribuída ao segundo axioma da mecânica de Newton, quando este é interpretado como possuindo um conteúdo empírico, não é possível conceber nenhum experimento que decididamente a refute, pois tal refutação consistiria em dizer que não há nenhum ciclo que, para certo fenômeno, redunde em determinada relação entre as variáveis termodinâmicas, o que supõe um exame extensíssimo e interminável (cf. NAGEL 1961, pp. 191-192). Semelhantemente ao que sucede com o segundo axioma da mecânica de Newton, a saber, $F=ma$, há algumas dificuldades em atribuir um conteúdo empírico a um ciclo termodinâmico: o fenômeno cuja lei empírica relaciona de uma certa maneira as variáveis termodinâmicas do

sistema não ocorre seguindo os processos constituintes do ciclo. Geralmente, isso corresponde a apenas um deles. Os outros, como muito, podem ser justificados por meio de hipóteses do tipo (c) e (d). Esta dificuldade apenas reforça a apreciação da termodinâmica de ciclos como uma teoria não refutável, o que não lhe garante um lugar permanente e de destaque entre as teorias. Longe disso, como exemplifica a história do segundo axioma da mecânica de Newton, que, “apesar de ser literalmente não refutável por investigações experimentais, falhas consistentes em certos domínios para descobrir o que o axioma nos revelaria pode aconselhar o abandono do mesmo como regra metodológica, seja permanentemente seja somente temporariamente, e substituí-lo por uma diretiva mais útil. Este de fato foi o destino do segundo axioma” (NAGEL 1961, p. 191). Neste último caso, o axioma como regra metodológica é substituído por princípios de máximo e mínimo dos quais as equações de movimento são derivadas sejam estas de segunda ordem, como na mecânica de Lagrange, sejam de primeira ordem, como na mecânica de Hamilton. A história da Termodinâmica reflete quase à perfeição este mesmo esquema: a termodinâmica de ciclos, em um contexto experimental, ou seja, como uma regra metodológica, também é substituída por uma teoria que incorpora os princípios de maximização e minimização, de onde, sob condições específicas, leis podem ser derivadas e testadas, mostrando-se como uma diretiva mais útil. Esta nova diretiva é a termodinâmica de potenciais. Voltaremos ainda a este ponto mais adiante.

5.6 Expansão livre

Apesar da expansão livre ser um processo essencialmente irreversível e não quase-estático, diferentemente das compressões adiabática e isotérmica (cf. CALLEN 1985, p. 193), se a variação do volume é pequena são válidos e aplicáveis os métodos das duas abordagens da termodinâmica. Uma expansão é dita livre se nenhum agente interfere ativamente sobre a mesma, fazendo com que ao trabalho realizado devido à expansão corresponda uma quantidade igual de calor trocada com o ambiente, de tal modo que a energia interna do sistema mantém-se constante. A relação a ser estabelecida é entre as diferenciais da temperatura e do volume (ou pressão). A abordagem de potenciais estabelece diretamente:

$$dT = \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_{U,N} dV = - \frac{\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{T,N}}{\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V,N}} dV = \left(\frac{p}{Nc_V} - \frac{T\alpha}{Nc_V k_T} \right) dV \quad (5.30)$$

onde $(\partial U/\partial V)_{T,N}$, foi obtida a partir de $dU = TdS - pdV$, escrevendo $(\partial U/\partial V)_{T,N} dV = T(\partial S/\partial V)_{T,N} dV - pdV$, que, com o auxílio das relações de Maxwell, origina $(\partial U/\partial V)_{T,N} = T\alpha/k_T - p$. E $(\partial U/\partial T)_{V,N}$, calculado do mesmo modo, $(\partial U/\partial T)_{V,N} dT = T(\partial S/\partial T)_{V,N} dT$, que fornece $(\partial U/\partial T)_{V,N} = Nc_V$. Por outro lado, é igualmente válido:

$$dT = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_{U,N} dp = - \frac{\left(\frac{\partial U}{\partial p} \right)_{T,N}}{\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{p,N}} dp = \frac{TV\alpha - pVk_T}{Nc_p - pV\alpha} dp \quad (5.31)$$

A consistência teórica dos resultados é reforçada pela transitividade entre as duas equações acima $(5.30) \leftrightarrow (5.31)$ através das transformações $dV = (\partial V/\partial p)_{U,N} dp$, que permite a passagem $(5.30) \rightarrow (5.31)$, e $dp = (\partial p/\partial V)_{U,N} dV$, que permite a passagem $(5.31) \rightarrow (5.30)$. Explicitamente, a primeira destas transformações é:

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_{U,N} dp = - \frac{\left(\frac{\partial U}{\partial p} \right)_{V,N}}{\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{p,N}} dp = \frac{-Nc_V k_T}{Nc_p - pV\alpha} dp \quad (5.32)$$

A substituição de (5.32) em (5.30) leva a (5.31) e a substituição da inversa de (5.32) em (5.31) resulta em (5.30). É interessante notar também que as transformações $dV \leftrightarrow dp$, se dão, como era de se esperar, ao longo de um processo no qual a energia interna mantém-se constante. Este detalhe corrobora a suficiência, no que diz respeito à operacionalidade, das hipóteses auxiliares assumidas: não é necessário acrescentar hipóteses auxiliares ou *ad hoc* além das assumidas inicialmente para selecionar as implicações testáveis no conjunto de respostas/resultados que o método é capaz de fornecer.

Seguindo o *insight* sobre a construção de ciclos, como a lei a ser determinada envolve a variação da temperatura com a variação do volume durante uma expansão livre (U constante), o ciclo deve constar de uma isotérmica, uma isométrica e uma na qual a energia interna seja constante. De $dQ = dU - dW$, como uma expansão livre significa $dU = 0$, vale $dQ = -dW$. Desse modo, pode ser proposto o ciclo ao lado.

O trabalho realizado é dado pela expressão $dW=pdV-TdS-C_VdT$, onde o primeiro termo à direita da igualdade corresponde ao calor recebido pelo sistema durante a expansão, que, por ser livre, é igual ao trabalho pdV . Como as variações da pressão e do volume são muito pequenas, o trabalho é aproximadamente zero, $dW=0$. Desse modo, resta escrever a diferencial da entropia como uma diferencial do volume ao longo da isotérmica:

Figura 5.18

$$pdV - Nc_VdT - T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T,N} dV = 0 \quad (5.33)$$

Não há arbitrariedade nesta transformação $dS \rightarrow dV$, pois é feita sobre o termo que se origina do processo isotérmico do ciclo. A derivada parcial da equação acima comparece entre as relações de Maxwell, que, por sua vez, pode ser reduzida como $(\partial S/\partial V)_{T,N} = (\partial p/\partial T)_{V,N} = \alpha/k_T$. Assim, mantendo a diferencial da temperatura do lado esquerdo e passando os termos com a diferencial do volume para o lado direito, obtém-se a equação (5.30). A intuição desenvolvida nas últimas secções, prevenir-nos-ia de tentar deduzir a equação (5.31) do ciclo da figura (5.18), pois não é possível desaparecer com o calor específico a volume constante, e transformá-lo no calor específico a pressão constante através da relação $c_V = c_p - TV\alpha^2/Nk_T$, não contorna o problema. Mas será este o caso também aqui? Verifiquemos. O ponto de partida deve ser a expressão da primeira lei para o ciclo da figura (5.18). A mudança de coordenadas de $dV \rightarrow dp$ deve ser feita neste momento, pois, postergá-la para depois de obtido o resultado (5.30) é simplesmente reproduzir o mecanismo testado na abordagem de potenciais por meio da transformação (5.32), que, como mostrado, é consistente. É nesse sentido também que a abordagem de ciclos multiplica resultados (incompatíveis): dependendo do momento em que a transformação de coordenadas é feita, o resultado pode ser um ou outro. A equação $dW=pdV-TdS-C_VdT$, respeitando a natureza dos processos correspondentes a cada termo, é transformada em:

$$p\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{U,N} dp - Nc_VdT - T\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_{T,N} dp = 0 \quad (5.34)$$

Desenvolvendo a equação (5.34), encontra-se:

$$dT = \left(\frac{pVk_T}{pV\alpha - Nc_p} - \frac{TV\alpha}{Nc_V} \right) dp \quad (5.35)$$

que coincide com a equação (5.31) se $Nc_V = pV\alpha - Nc_p$, o que ocorre somente em casos especiais. São duas as razões da divergência entre (5.31) e (5.35). A primeira é a presença do termo Nc_V que multiplica a diferencial da temperatura e a segunda é a derivada parcial $(\partial S/\partial p)_{T,N}$. Para tornar mais fácil a visualização da segunda razão, um dos passos para a obtenção da equação (5.30) é rearranjar a identidade (5.33) da seguinte forma:

$$dT = \frac{1}{Nc_V} \left[p - T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{T,N} \right] dV$$

cujo lado direito, desenvolvendo a derivada parcial, é idêntico ao lado direito da equação (5.30). A transformação que leva à equação (5.31) é $dV = [(\partial V/\partial p)_{U,N}] dp$, mantendo o termo entre colchetes intacto. No caso da identidade (5.34), tanto a derivada $(\partial S/\partial V)_{T,N}$ cede lugar a $(\partial S/\partial p)_{T,N}$, quanto a transformação, $dV = [(\partial V/\partial p)_{U,N}] dp$, é aplicada somente sobre o primeiro termo entre colchetes, fazendo com que o resultado diverja de (5.31). Uma tentativa de contornar esta dificuldade seria exprimir $(\partial S/\partial p)_{T,N}$, em termos de $(\partial S/\partial V)_{T,N}$ e $(\partial V/\partial p)_{U,N}$, mas isso é impossível, pois $(\partial S/\partial p)_{T,N} = (\partial S/\partial V)_{T,N} (\partial V/\partial p)_{T,N}$, onde a última derivada deve ser calculada ao longo de uma isotérmica e não ao longo de um processo no qual a energia interna mantém-se constante. A tentativa seria bem sucedida se $(\partial S/\partial p)_{T,N} = (\partial S/\partial V)_{T,N} (\partial V/\partial p)_{U,N}$, o que é vetado pelas regras do cálculo diferencial. Em princípio, outro modo de se obter a equação (5.31) sem recorrer à transformação de variáveis é através do ciclo da figura (5.19).

Figura 5.19

Repetindo os passos já conhecidos, a primeira lei produz a identidade: $p dV - T dS - C_p dT = 0$. Respeitando a natureza de cada um dos processos envolvidos no ciclo, esta identidade pode ser reformulada assim:

$$dT = \frac{1}{Nc_p} \left[p \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_{U,N} - T \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_{T,N} \right] dp$$

de onde resulta a relação

$$dT = \frac{1}{Nc_p} \left(TV\alpha - \frac{NpVc_V k_T}{Nc_p - pV\alpha} \right) dp$$

que não coincide com (5.31) pelo mesmo motivo apresentado no caso da equação (5.35), ou seja, a transformação $dS = [(\partial S/\partial p)_{T,N}] dp$. Mas, ao ajustar esta transformação, o

Figura 5.20

problema abre-se a uma série de arbitrariedades com o fim de se reproduzir a equação (5.31), que comprometem a racionalidade da solução. Com isso, o *insight* sobre a relação entre ciclos e leis de variação ao longo de um processo termodinâmico específico encontra uma primeira exceção. Resta então a pergunta: de qual ciclo a equação (5.31) pode ser derivada? Não parece tarefa fácil encontrá-lo, podendo até, talvez, não existir. Portanto – de modo provisório –, para o fenômeno da expansão livre, as relações empíricas (5.30) e (5.31) são ambas deduzidas a partir do ciclo da figura (5.18), mas realizando as transformações de coordenadas necessárias em momentos diferentes. Para finalizar esta seção, a própria transformação expressa pela equação (5.32) pode ser interpretada como uma lei empírica. O candidato natural a ciclo de onde a mesma poderia ser derivada é o representado na figura (5.20).

Caso exista, a identidade que resulta do anterior ciclo é

$$C_p dT + C_v dT - p dV = 0 \quad (5.36)$$

Há, aparentemente, diferentes modos de transformar as diferenciais de (5.36) para se obter uma relação entre dV e dp , sendo que apenas uma delas conduz à equação (5.32). Respeitando, porém, a natureza de cada processo constituinte do ciclo, ou seja, qualquer transformação da diferencial da temperatura do termo $C_p dT$ deve ser através de um processo isobárico, de $C_v dT$ uma isométrica e de $p dV$ uma transformação a energia interna constante, nem toda transformação revela-se implementável. Por exemplo, em $C_p dT$, a diferencial da temperatura pode ser transformada na diferencial da pressão através de $dT = [(\partial T / \partial p)_{p,N}] dp$, porém, como o respectivo processo do ciclo é uma isobárica, isto é, $dp = 0$, este termo desapareceria da identidade (5.36), perdendo-se também em generalidade. Portanto, a diferencial da temperatura de $C_p dT$ deve ser transformada na diferencial do volume e a diferencial da temperatura de $C_v dT$, na diferencial da pressão. Resta o termo $p dV$, que pode ou ser mantido ou a diferencial dV ser transformada em dp . As relações entre dV e dp , que brotam de cada uma dessas transformações, são iguais e idênticas a (5.32).

Por outro lado, as relações derivadas de (5.36) que envolvem dT e dV ou dT e dp são inúmeras. Abaixo, apresentamos um quadro que relaciona a transformação a partir da equação (5.36) e a lei empírica resultante:

Transformação	Lei empírica
Nenhuma	$dT = \frac{p}{N(c_p + c_v)} dV$
$C_p dT \rightarrow C_p \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_{p,N} dV$	$dT = \left(\frac{p}{Nc_v} - \frac{c_p}{V\alpha c_v} \right) dV$
$p dV \rightarrow p \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_{U,N} dp$	$dT = \frac{-Vc_v k_T}{(c_p + c_v)(Nc_p - pV\alpha)} dp$
$C_v dT \rightarrow C_v \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_{V,N} dp$ $p dV \rightarrow p \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_{U,N} dp$	$dT = \frac{-Nc_v k_T}{\alpha(Nc_p - pV\alpha)} dp$
$C_v dT \rightarrow C_v \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_{V,N} dp$ $p dV \rightarrow p \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{U,N} dT$	$dT = \frac{-c_v k_T (T\alpha - pk_T)}{T\alpha^2 c_p - p\alpha(c_p + c_v)k_T} dp$

Portanto, o ciclo da figura (5.20) produz um único resultado para a relação entre dV e dp , que, por sinal, coincide com o fornecido pela abordagem de potenciais. Em compensação, no que diz respeito às relações dT , dV e dT , dp , o mesmo fornece uma série de resultados que não coincidem entre si e nem com os obtidos anteriormente, por meio dos ciclos das figuras (5.18) e (5.19). Evidentemente, os dados da tabela acima podem ser desconsiderados, melhor, nem mencionados ao analisar o ciclo da figura (5.20), se impomos a restrição (hipótese *ad hoc*) de que do mesmo apenas é possível extrair relação ou relações entre a variação do volume e da pressão ao longo de um processo a energia interna constante, conforme o insight de construção de ciclos. Novamente, sem estas restrições, a termodinâmica de ciclos multiplica as conclusões testáveis de um mesmo ciclo, perdendo robustez lógica, pois de idênticas premissas [a primeira lei e o ciclo da figura (5.20)] é possível extrair diversas conclusões empíricas (ver tabela acima). Esta inconsistência não é mais que um dos reflexos do método empregado pela teoria: cada ciclo gera uma identidade referente ao princípio de conservação da energia, cujas diferenciais podem ser diferentemente transformadas através das relações de Maxwell. É a diversidade de possibilidade de transformações que multiplica as relações empiricamente testáveis de um ciclo. A teoria em si não possui recursos metodológicos para excluir algumas transformações e estabelecer um vínculo (lógico) mais forte entre premissas e conclusões. Isso

deve ser feito, por assim dizer, desde o exterior, impondo *ad hoc* algumas hipóteses adicionais.

A arbitrariedade das hipóteses adicionais corresponde à variedade de transformações que as diferenciais podem ser submetidas. Como as implicações testáveis não podem ser auferidas sem o auxílio das relações de Maxwell, a termodinâmica de ciclos mostra-se como uma teoria dependente de hipóteses auxiliares para derivar leis empíricas – a termodinâmica de potenciais também o é, mas as hipóteses auxiliares nesta última são de uma natureza diferente, como foi dito na seção anterior – e de outras hipóteses, *ad hoc*, para selecionar os resultados experimentalmente relevantes em cada caso, como exemplifica a derivação das leis (5.30) e (5.31) do mesmo ciclo da figura (5.18), o colapso do insight sobre a relação entre ciclos e leis de variação ao longo de um processo termodinâmico específico no ciclo da figura (5.19) e o resurgimento do mesmo insight de seleção diante dos resultados que o ciclo da figura (5.20) pode oferecer.

É a insuficiente articulação entre o método de ciclos e a necessidade das relações de Maxwell para a derivação das implicações empíricas que debilita logicamente a termodinâmica de ciclos. O método de ciclos está mais próximo de um método geométrico ou sintético, onde os fenômenos complexos, como a compressão adiabática ou isotérmica e a expansão livre, são apresentados como a combinação cíclica de fenômenos simples descritos em termos de troca de calor com o ambiente $C_v dT$, $C_p dT$, TdS , pdV , Vdp , etc. O fenômeno térmico é coberto na sua extensão empírica não por meio de uma função característica do sistema, como é típico nas teorias analíticas, mas pela estrutura cíclica que permite compô-lo como uma colcha de muitos retalhos, como é típico das teorias sintéticas, ainda que aqui esteja ausente o compromisso de redução à mecânica.

5.7 Processo de estrangulamento ou de Joule-Thomson

No fenômeno de estrangulamento, processo comumente usado para resfriar e liquefazer gases, um gás passa de uma região a alta pressão para outra a baixa pressão sem troca de calor com o ambiente. Seria uma expansão livre se o gás, ao passar de uma região para outra, não fosse forçado, estrangulado, através de uma barreira porosa devido à diferença de pressão, que é mantida pelo lento movimento das paredes (adiabáticas) laterais do aparato, conforme indicam as setas da figura (5.21):

Figura 5.21

onde a barreira porosa funciona como uma válvula, válvula de estrangulamento, que permite a passagem de gás de acordo com a diferença de pressão ($p_1 > p_2$). Para mais detalhar, ver (Callen 1986, pp. 160-167; Faires 1957, pp. 86-87; Zemansky pp. 335-346). A lei a ser determinada é como varia a temperatura em relação à pressão do lado direito da barreira porosa, mantendo temperatura e pressão imutáveis do lado esquerdo da barreira. A variação e a manutenção da pressão dos lados direito e esquerdo, respectivamente, faz-se por meio do movimento dos êmbulos indicados pelas setas. O potencial termodinâmico entalpia é fundamental para caracterizar a natureza do processo de estrangulamento. Recordando, este é definido como $H=U+pV$. Como não há trocas de calor, durante um processo de estrangulamento, é justamente a entalpia a manter-se constante, o estrangulamento é um processo isentálpico, pois a energia interna adicionada ao lado direito é igual à energia interna retirada do lado esquerdo mais a diferença do trabalho realizado pelos dois êmbulos, $U_2=U_1+p_1V_1-p_2V_2$, que pode ser escrita como $H_1=H_2$, ou, equivalentemente, $dH=0$, para o sistema.

Usando uma vez mais o insight para a construção de ciclos, o presente deve ser composto por uma isentálpica, uma isotérmica e uma isobárica, visto que as diferenciais a serem relacionadas são as da temperatura e da pressão, conforme a figura (5.22). Como dito, o processo de estrangulamento ocorre adiabaticamente, ainda assim, deve ser atribuída uma quantidade de calor à isentálpica, pois, quando se escreve a diferencial da entalpia $dH=dU+pdV+Vdp$, identificando $dQ=dU+pdV$ e aplicando a condição $dH=0$, obtém-se $dQ=-Vdp$.

Figura 5.22

Desse modo, extrai-se do ciclo da figura (5.22) a identidade $Vdp+C_pdT+TdS=0$, cuja diferencial da entropia pode ser escrita como $dS=[(\partial S/\partial p)_{T,N}]=-[(\partial V/\partial T)_{p,N}]dp=-V\alpha$. Repare que o termo correspondente à isentálpica possui, por definição, sinal negativo, o que faz com que o mesmo compareça com sinal positivo na identidade apenas citada, por causa da diferença de sinal

que deve haver entre Vdp e $C_p dT$, TdS . obtém-se daí que

$$dT = \frac{V}{Nc_p} (T\alpha - 1) dp \quad (5.37)$$

A lei de variação entre a temperatura e o volume pode ser deduzida diretamente de (37) através da transformação $dp = [(\partial p / \partial V)_{H,N}] dV = -Nc_p dV / V(Nc_v k_T + V\alpha)$, resultando em:

$$dT = \frac{(1 - T\alpha)}{Nc_v k_T + V\alpha} dV \quad (5.38)$$

Por outro lado, fazer a transformação anteriormente, na identidade $Vdp + C_p dT + TdS = 0$, por meio de $dp = [(\partial p / \partial V)_{H,N}] dV$ e $dS = [(\partial S / \partial V)_{T,N}] dV$, produz um resultado diferente de (5.38). Igualmente, de um ciclo semelhante ao da figura (5.22), no qual o processo isobárico é substituído por outro isométrico, não é possível derivar a equação (5.38). É a segunda exceção ao insight sobre a construção de ciclos. O presente estudo, juntamente com o da Expansão livre, ajuda-nos a entender melhor o que está ocorrendo. A diferencial do termo correspondente ao processo em estudo – $p dV$ para a expansão livre e $V dp$ para o efeito Joule-Thomson –, na identidade derivada da aplicação do ciclo proposto à primeira lei da termodinâmica, não pode ser transformado em outra diferencial. Uma vez obtida a lei empírica, então sim a diferencial pode ser transformada; antes, não! A questão é saber se esta proibição é válida para todos os ciclos que geram identidades com três ou mais diferenciais diferentes, como foram os casos analisados nas últimas duas secções. Nosso objetivo, porém, é confrontar o poder explicativo das duas abordagens e como ambas se estruturam racionalmente. E com os problemas tratados e resolvidos neste capítulo acreditamos ter material suficiente para tanto. Falta ainda abordar o efeito Joule-Thomson segundo a abordagem de potenciais, segundo a qual se pode escrever diretamente:

$$dT = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_{H,N} dp$$

de onde segue a equação (5.37). Semelhantemente, a relação entre as diferenciais da temperatura e do volume é derivada de:

$$dT = \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_{H,N} dV$$

que, como era de se esperar, coincide com a equação (5.38). Portanto, a abordagem de

potenciais permite obter as equações (5.37) e (5.38) direta e independentemente, enquanto a abordagem de ciclos deriva a equação (5.38) a partir da equação (5.37), sendo muito difícil, senão impossível, derivar diretamente a equação (5.38) de outro ciclo. Não apenas isso. Incluindo os resultados da discussão sobre a expansão livre, a termodinâmica de ciclos produz uma diversidade de resultados muitos dos quais contradizentes e insustentáveis simultaneamente. Um modo de contornar esta dificuldade é impor uma hipótese a partir do insight de construção que limita as relações matemáticas deriváveis de um específico ciclo. Além disso, em alguns casos, outra hipótese deverá ser acrescentada proibindo transformações sobre as diferenciais das identidades derivadas dos ciclos termodinâmicos. Estas hipóteses foram formuladas a partir de intuições formadas indutivamente da análise dos fenômenos examinados neste capítulo. Exceções também foram encontradas, fato que configura as hipóteses restritivas a hipóteses *ad hoc*, ou seja, hipóteses introduzidas para ‘salvar a teoria’ não em sentido experimental, mas racional. Por isso, do ponto de vista metodológico, a termodinâmica de potenciais deve ser vista como uma teoria mais racional que a rival de ciclos, racionalidade maior que lhe advém sobretudo por sua robustez lógica e conceitual.

Sem as hipóteses restritivas, geralmente, a termodinâmica de ciclos proporciona mais de uma implicação testável para o mesmo par de variáveis (diferenciais). Descartadas as implicações testáveis derivadas das leis gerais e de certas hipóteses auxiliares, entre as quais a principal é a escolha de um específico ciclo termodinâmico, outros ciclos podem ser propostos de onde novas implicações testáveis podem ser derivadas, mantendo-se intactas as leis gerais da teoria. Em termos popperianos, a teoria nunca poderá ser falsificada, graças ao papel que as hipóteses auxiliares desenvolvem nela. No entanto, pelo que testemunhamos neste capítulo, há uma nuância importante nesta história. Entre a teoria e as implicações testáveis, no caso da termodinâmica de ciclos, é preciso supor uma hipótese auxiliar na forma de um ciclo, sendo que para um determinado processo é possível hipotetizar vários ciclos. Nesse sentido, não sendo verificada experimentalmente uma implicação testável, outros ciclos podem ser supostos como hipótese auxiliar, sem prejuízo às leis gerais da teoria. Entre a teoria e as implicações testáveis, no caso da termodinâmica de potenciais, também é preciso supor uma hipótese auxiliar, mas esta é única, é o próprio processo que será reproduzido em laboratório. O nível de comprometimento da teoria em vista das implicações testáveis é muito maior.

A diferença está, portanto, na natureza das hipóteses auxiliares que cada teoria requer, que, por sua vez, é um reflexo da natureza da própria teoria. De fato, a termodinâmica de ciclos

é uma teoria de construção ou demonstração de soluções a partir de algumas leis que relacionam a quantidade de calor transferida entre o sistema e o ambiente com a variação da temperatura, ou da entropia, ou de outra variável termodinâmica, conforme o princípio da conservação da energia (1ª lei) e as restrições impostas pela diferença de temperatura ao fluxo de calor (2ª lei): os processos e as representações matemáticas das quantidades de calor trocadas desenvolvem, metodologicamente, um papel de causa (o mais simples, o universal, o absoluto), que, adequadamente combinadas e estruturadas, constroem ou demonstram o efeito ou solução desejada (o composto, o particular, o dependente). Nesse contexto, o ciclo é mais que uma hipótese física. É, por assim dizer, uma estrutura hipotética física, que acolhe em si a informação a respeito do processo a ser realizado em laboratório, mas cujos outros componentes permanecem livres, à disposição, em vista da demonstração teórica de uma lei empírica. A termodinâmica de ciclos poderia ser definida como a arte de construção de ciclos. Este é o núcleo da teoria. De fato, por um lado, estão os tijolos com os quais o edifício deverá ser construído; por outro, o próprio edifício, ou melhor, a ideia dele, obtida da experiência ou de uma outra teoria (como a termodinâmica de potenciais). A termodinâmica de ciclos, então, combina e organiza os tijolos conformemente às suas duas primeiras leis, que restringem assim as possibilidades de estruturas termodinâmicas cíclicas.

Elucidemos este ponto. Os tijolos não são materiais, mas, por dizer de alguma forma, energéticos e correspondem às trocas de calor durante os processos mais simples e usuais, como os isotérmicos, adiabáticos, isométricos, etc, podendo constituir unidades básicas como $\delta Q = C_p dT$, $\delta Q = C_v dT$, $\delta Q = T dS$, $\delta Q = p dV$, $\delta Q = V dp$, etc, que, adequadamente combinados, modelarmente ao princípio de conservação da energia ou à reversibilidade das trocas de calor descrita através da entropia, formam a estrutura chamada a cobrir a extensão empírica do fenômeno térmico em análise, não no movimento de suas partes como nos modelos mecânicos substanciais, mas nas implicações empíricas dela deriváveis por subsunção sob as duas primeiras leis da termodinâmica.

Por tratar-se de uma teoria fenomenológica, ou abstrativa, as unidades básicas da termodinâmica de ciclos correspondem a propriedades ou dados imediatos percebidos pelos sentidos. A teoria é, nesse sentido, uma pura descrição da realidade. Com isso, estas unidades básicas devem ser ao mesmo tempo as regras de correspondência que conectam a teoria nos seus postulados com propriedades ou dados experimentais. Os termos básicos de uma teoria, que, em geral, não estão associados a procedimentos experimentais definidos, na

termodinâmica de ciclos são ao mesmo tempo os termos empíricos da teoria, apesar de C_p e C_v serem determinados geralmente pela própria experiência. Rankine advogou por este método de adaptar ou ajustar (*method of framing a physical theory*) uma teoria física, em detrimento do hipotético ou conjectural, por considerá-lo mais vantajoso na medida em que não se compromete com componentes ocultos dos fenômenos físicos, atendo-se exclusivamente aos fatos observados. Estas duas características acabariam por levar, prometia Rankine, os membros da comunidade científica a depositarem suas esperanças em unificar todos os ramos da Física em um só sistema em teorias dessa natureza. A História, porém, parece não ter dado ouvidos a Rankine (cf. Nagel 1961, pp. 125-126). Deixando de lado o veredito da História, as unidades básicas da termodinâmica de ciclos possuem, nesse contexto, um estatuto metodológico semelhante ao do binômio movimento e extensão de Descartes. Neste último, ao referido binômio deve ser atribuída a causa/razão de todos os fenômenos físicos, a razão da superioridade epistemológica da demonstração segundo o método geométrico e a necessidade dos modelos mecânicos. O mesmo pode ser dito em relação à termodinâmica de ciclos: às unidades básicas devem ser atribuídas a razão – entendida não como causa física, eficiente, mas como razão heurística – dos fenômenos térmicos. A termodinâmica de ciclos é, em sentido forte, uma teoria que permite apenas a demonstração de relações empíricas; não de descobri-las. Algo de um método de descoberta ela possuiria se assumimos de antemão algumas hipóteses *ad hoc* como regras orientativas diante das muitas encruzilhadas em que a abordagem de ciclos nos coloca. Mesmo estas, porém, não são universalmente válidas como pudemos observar para as hipóteses (c) e (d). A termodinâmica de ciclos é portanto uma teoria híbrida. Ela combina o método geométrico cartesiano com o compromisso fenomenológico de construir todas as ideias a partir dos dados elementares dos sentidos (cf. Nagel 1961, p. 121).

A crítica que os apologistas da ciência da energética dirigem ao mecanicismo cartesiano não tem como foco o método, mas a teoria do conhecimento pressuposta pelos oponentes. Dessa forma, as teorias propostas por aqueles estão sujeitas às mesmas inconsistências e limitações que as mecanicistas como a irrefutabilidade empírica e a dependência, em relação à demonstração teórica, do conhecimento prévio das leis experimentais. É verdade que estes aspectos não afetam o que parece ser o objetivo maior desses apologistas: oferecer a energética como novo sistema de unificação da Física. No entanto, não é garantida nem a existência de um ciclo que estabeleça a ponte lógica entre as leis gerais e as implicações testáveis nem, caso exista, que o ciclo seja único, sendo que, pelo menos segundo o que foi visto neste capítulo,

parece prevalecer os casos em que de um único ciclo são deriváveis várias leis empíricas. Esta situação está longe, porém, de ser exclusiva: houve, por exemplo, casos de leis empíricas em que não foi encontrado um ciclo de onde aquela poderia ser derivada diretamente e também casos em que de dois ciclos diferentes foram derivadas leis empíricas idênticas. Tudo isso robustece a impressão de que os ciclos são introduzidos de modo quase arbitrário, não havendo modos para atenuar tal impressão, senão apenas psicologicamente, na medida em que se acumula experiência sobre a resolução de problemas nesta específica área, e com ela, habilidades intelectuais igualmente específicas. Com isso, podem ser propostas algumas rotinas para construção e teste de ciclos para a resolução de problemas concretas. O mais provável, porém, é que não exista uma única rotina geral, mas várias, que seriam catalogadas e classificadas segundo um histórico de aplicação, como no caso do insight de construção de ciclos para o qual encontramos duas exceções.

Além disso, o ciclo não representa o fenômeno. Como muito, um dos seus processos o faz, mas o faz de modo ineficaz no que diz respeito à extração de implicações testáveis. Tal extração só é possível por subsunção sob as leis cíclicas da termodinâmica. Nesse sentido, a termodinâmica de ciclos, falando em termos lógicos, é tal que os pressupostos e os princípios gerais (princípios arquitetônicos) desempenham, analogicamente, o mesmo papel dos axiomas da geometria. Estes são tidos como certos (certezas), cabendo ao bom cientista a destreza de combiná-los corretamente para a demonstração das leis físicas testáveis. Os fracassos nesta tarefa são fruto da inépcia humana e não por debilidades da teoria. Uma teoria assim, obviamente, jamais poderá ser falsificada.

5.8 Alguns reflexos sobre a filosofia da ciência

Este tipo de teoria, inspirada na geometria euclidiana, são chamadas sintéticas, pois privilegiam o movimento construtivo demonstrativo do método de análise cartesiano. Além da contrastação com os resultados da experiência, o princípio de simplicidade – referente às causas e às leis gerais que as combinam –, possui um grande peso na aceitação das teorias sintéticas. Quanto mais simples o corpo axiomático da teoria, mais facilmente aceita esta será, caso, claro, produza ou demonstre, ao mesmo tempo, efeitos verificáveis de modo experimental. Curiosamente, para extrair as implicações testáveis de uma teoria tão simples, é preciso recorrer a hipóteses auxiliares que não são igualmente simples, mas estruturas que em parte guardam

relação com a situação empírica de contrastação e em parte são arbitrárias. Esta arbitrariedade pode ser evitada impondo outras suposições sobre a teoria, mas isso, como uma vingança metodológica, iria contra a simplicidade. Insistindo em se preservar a simplicidade, a estrutura hipotética introduzida tem o poder de multiplicar os enunciados contrastáveis da teoria: de dois ciclos é possível deduzir um conjunto de implicações testáveis que se ratificam ou se contradizem, dependendo do modo e momento em que as variáveis do problema são transformadas. Assim, falsear a teoria torna-se realmente impossível: os fracassos na demonstração de um resultado em particular são fracassos do engenho humano, e não da teoria.

Em contrapartida, a termodinâmica de potenciais é uma teoria muito mais robusta, tanto do ponto de vista matemático quanto conceitual. Semelhante robustez permite que as derivações das implicações testáveis sejam feitas recorrendo a um número limitado de hipóteses auxiliares. Não só: além de limitadas, as hipóteses evocadas são de natureza estritamente física – pequenas variações no valor das variáveis relacionadas ao longo de um específico processo termodinâmico –, cujo controle em laboratório é executável segundo um determinável erro experimental. Desse modo, o raciocínio dedutivo de tipo *modus tollens*, onde H designa as hipóteses teóricas (ou gerais), A as hipóteses auxiliares e I as implicações testáveis:

Se H e A são verdadeiros, então também o é I

mas se I não é verdadeiro

então H e A não são ambos verdadeiros

Uma vez, porém, estabelecida a validade/veracidade de A ⁵³, o falseamento de I transfere-se para a teoria, isto é, para H . A conclusão é: a termodinâmica de potenciais é uma teoria que pode ser contrastada de modo mais rigoroso que a termodinâmica de ciclos. Tal rigorosidade não diz respeito somente à quantidade e qualidade dos testes experimentais realizados, mas possui uma dimensão metodológica ineludível: por mais que um sistema teórico seja exposto à contrastação experimental – contrastando os enunciados deduzidos da teoria com os provenientes da experiência –, os testes podem permanecer inconclusivos no que se refere às hipóteses gerais da

⁵³ Segundo Popper, a verdade de enunciados universais não pode ser estabelecida indutivamente (cf. POPPER 1973, pp. 28-29). No presente caso, a hipótese A não é de natureza universal como o é H : há um decréscimo no grau da universalidade no sentido de H para A , sem que esta última chegue a ser um enunciado singular, mas uma condição que caracteriza um conjunto de eventos. A veracidade das hipóteses auxiliares, no presente caso, não pode ser estabelecida nem dedutiva nem indutivamente, pois dizem respeito a condições impostas sobre o experimento. Estas hipóteses devem caracterizar o sistema em análise, manifestando-se como condições do experimento, as quais são impostas sobre o sistema na forma de um controle exercido ou à luz de uma teoria ou à base de ajustes empíricos por meio de tentativa e erro em direção à aproximação, dentro de uma margem tolerável de erro experimental, a uma situação ideal.

teoria, pois o resultado (negativo) do contraste é atribuído conjuntamente às hipóteses teóricas e auxiliares. Nesse sentido, o método empírico, que, segundo Popper, expõe os sistemas teóricos a falseação de todos os modos imagináveis (cf. POPPER 1973, p. 41), não é suficiente, enquanto permanece estritamente empírico, para falsear teorias, visto que estas podem possuir uma forma axiomática semelhante à da termodinâmica de ciclos. Não basta, assim, que a lógica de derivação dos enunciados contrastáveis seja a hipotético dedutiva para se falar legitimamente de falseamento de teorias; é preciso algo mais, pois os testes empíricos alcançam as hipóteses gerais somente quando as hipóteses auxiliares o permitem, o que se dá quando o papel destas últimas no raciocínio dedutivo é circunscrito estritamente à experiência sob a lógica do controle. Na lógica de dedução, à luz do estudo sobre as abordagens da Termodinâmica, as hipóteses auxiliares devem simplesmente fornecer as condições de particularização da teoria e não estruturas ou modelos aos quais as hipóteses gerais são aplicadas. No primeiro caso, as contrastações experimentais negativas alcançam as hipóteses gerais da teoria, enquanto no segundo caso, não. Como conclusão parcial, os mais rigorosos testes experimentais podem chegar a falsear uma teoria somente no caso desta estar formulada de modo metodologicamente semelhante à termodinâmica de potenciais, pois somente teorias com esta “cara” podem ser rigorosamente contrastáveis graças à forte implicação lógica entre as hipóteses gerais na base da teoria e os enunciados basilares testáveis empiricamente.

Esclarecido o engodo lógico, entende-se melhor – algo que o próprio Popper não fez na sua *Lógica da pesquisa científica* – o contexto metodológico e o alcance da tese popperiana. De fato, após caracterizar uma teoria falseável como sendo aquela cuja classe de enunciados básicos falseadores não é uma classe vazia, Popper conclui que “se a classe dos possíveis falseadores de uma teoria é maior que a correspondente de outra, a primeira teoria terá mais ocasiões de ser refutada pela experiência; portanto, comparada com a segunda, poderá se dizer que aquela é falseável em maior grau” (POPPER 1973, p. 107), erigindo assim o grau de falseabilidade ou contrastabilidade como um critério de seleção entre teorias rivais. Ao dar este passo, o requisito da falseabilidade é relativizado, como o próprio Popper reconhece, tornando-se uma espécie de instrumento para a gradação de teorias, cujo topo seria ocupado por aquela que não apenas resistisse às contrastações mais exigentes, mas também que forneça a maior quantidade de informações empíricas sobre o mundo. Este parece ser o sentido das seguintes palavras: “escolhemos a teoria que se mantém melhor na competição com as outras teorias, a que a seleção natural mostra ser a mais apta a sobreviver; e esta será a que não somente haja

resistido às contrastações mais exigentes, mas também a que seja contrastável do modo mais rigoroso” (*Idem*, p. 103).

Cabe uma breve reflexão sobre a proposta popperiana. A refutação de teorias em Popper diz-se, geralmente, resultar de testes empíricos. No entanto, outro critério de seleção é o grau de contrastabilidade, entendido como explicado no anterior parágrafo. Algumas não o podem ser, pois o falseamento originado do teste empírico recai exclusivamente sobre as hipóteses auxiliares, como ocorre com as teorias sintéticas (axiomáticas ou modelares). Com isso, um modo de aumentar a contrastabilidade da teoria é diminuir o peso lógico/metodológico das hipóteses auxiliares em vista da dedução dos enunciados básicos, fazendo com que a refutação destes últimos implique maiormente o falseamento da própria teoria nas suas hipóteses gerais. Assim, a falseabilidade erige-se, além de critério de demarcação, em critério de racionalidade científica: é mais racional, em sentido científico, as teorias com maior grau de contrastabilidade. Dessa forma, resulta natural a aproximação entre Popper e Duhem⁵⁴. De fato, Duhem, ao expulsar as teorias sintéticas do ideário de teorias físicas, tanto aquelas de tipo axiomático, mais próprias do racionalismo cartesiano, quanto aquelas constituídas segundo modelos mecânicos, mais típicas do empirismo inglês, faz-o por um motivo comum: ambas redundam em uma visão do crescimento científico que não é nem racional nem contínuo. A concepção epistemológica duhemiana do crescimento científico como racional e contínuo proíbe a adoção de compromissos metafísicos – compromisso que se manifesta como a resposta natural ao anelo por explicações causais dos fenômenos físicos que atendam a critérios como simplicidade, coerência e unidade lógica nos moldes da geometria euclidiana –, típicos do mecanicismo cartesiano, pois estes introduzem descontinuidades no desenvolvimento histórico da ciência. Semelhantemente, a mesma concepção também proíbe os compromissos empiristas/pragmáticos/convencionalistas que fazem repousar sobre a adequação empírica o critério mais relevante para a aceitação de explicações mecânicas, em detrimento da simplicidade e da coerência, reduzindo, na prática, a teorização dos fenômenos físicos à modelização mecânica dos mesmos, estratégia que, além disso, multiplica a representação mecânica dos fenômenos devido à subdeterminação da teoria pelos dados, atentando, dessa forma, contra a racionalidade do empreendimento.

Esta tese de natureza histórica acaba, portanto, de um só golpe, tanto exigindo a

⁵⁴ Eu me inspirei para realizar tal aproximação em algumas conversas mantidas com o prof. Chiappin, no capítulo 5 de (CHIAPPIN 1990) e em (CHIAPPIN; LEISTER 2014).

liberdade da ciência física em relação a compromissos metafísicos quanto privilegiando, no contexto da seleção, as teorias mais racionais, isto é, logicamente coesas. Ao ser exigida, a continuidade histórica demarca o terreno próprio das explicações físicas como aquele no qual não há espaço para assunções de carácter ontológico. Por outro lado, ao ser privilegiada, a racionalidade entendida em sentido lógico-dedutivo torna-se o elemento hierarquizador das várias propostas de explicação científica de um mesmo fenómeno físico. Portanto, a tese de Duhem se apresenta simultaneamente como um veto no que diz respeito aos compromissos metafísicos incorporados à ciência física e como um estímulo à procura por sistemas lógicos cada vez mais abrangentes onde deduções rigorosas unem as hipóteses na base da teoria às consequências empiricamente testáveis dela deriváveis. O veto e o estímulo confluem, na visão de Duhem, no abandono do método sintético e na escolha do método analítico como candidato a recurso metodológico próprio das ciências físicas. Não é aqui o local para aprofundar na discussão sobre este tema, mas o objetivo do estudo de Duhem sobre as teorias mecanicistas axiomáticas e pragmatiscas é justamente mostrar que, metodologicamente, elas se fazem acompanhar ou por revoluções ou constituem um corpo de precária unidade lógica. A conclusão é a necessidade de um novo recurso metodológico que evite ambos problemas. Portanto, quando Duhem julga negativamente a respeito dos compromissos metafísicos, ele não tem em vista fazer um juízo sobre o estatuto cognitivo das teorias, defendendo o instrumentalismo e atacando o realismo. O mesmo vale para a carência de rigor lógico das teorias pragmáticas dos físicos ingleses. Em ambos os casos, ele está mais interessado em questões metodológicas e como os métodos sintético e analítico se relacionam com o projeto de uma ciência física racional e historicamente contínua.

Propor teorias segundo um sistema lógico onde deduções rigorosas unam as hipóteses teóricas às consequências empiricamente testáveis delas deriváveis, que é o que Duhem retém do racionalismo clássico, coincide quase ponto a ponto com o que Popper exige das teorias científicas, isto é, que delas sejam deriváveis enunciados empíricos, e que assim, a teoria seja falseável. Ambos concordam que a lógica da ciência deva ser hipotético dedutiva. O acordo, porém, vai além! Ao afirmar que a lógica da pesquisa científica é hipotético dedutiva, Popper traça ao mesmo tempo uma linha divisória entre o saber científico e os outros saberes – chamados de metafísicos de maneira geral por ele –, através do critério de demarcação, que consiste não na verificabilidade, como costumam defender os indutivistas, mas na falseabilidade como característica principal dos sistemas científicos. Há também uma espécie

de critério de demarcação na proposta duhemiana cuja função não é separar propositalmente campos do conhecimento humano, mas estabelecer um campo (da ciência física) cuja história não esteja sujeita a rupturas e revoluções e sim à continuidade e à evolução. Esta demarcação é feita evitando-se inserir compromissos metafísicos na base axiomática das teorias, a qual, dessa forma, demarca uma precisa região epistemológica dentro do grande campo das ciências físicas já caracterizada como hipotético dedutiva e, portanto, submetidas às regras lógicas do *modus tollens* e à assimetria entre verificabilidade e falseabilidade. As teorias Físicas, segundo Duhem, constituem assim um subgrupo do conjunto de teorias científicas de Popper. Este subgrupo é caracterizado não somente pela ausência de compromissos metafísicos na base da teoria. Duhem joga sobre os ombros dos físicos o fardo de elaborar teorias que sejam também sistemas racionais, que, pelas restrições impostas pela tese histórica, devem tomar uma feição metodológica analítica e não sintética. O recurso analítico, exemplificado nas teorias analíticas da Mecânica, da Termodinâmica, do Eletromagnetismo, da Quântica, etc, seria aquele que incentivaria a busca por teorias físicas cada vez mais amplas, com maior grau de contrastação, compatíveis com uma metodologia que proporcione meios para a decidibilidade e escolha entre teorias.

Quanto foi dito projeta luz também sobre a visão alternativa, em relação a Popper, a respeito da atividade científica. Trata-se da proposta de Kuhn, que, em poucas palavras, mantém que o paradigma que estrutura uma teoria é imune à falsificação e superável somente por um novo paradigma, o que se dá através de uma revolução. O período denominado por Kuhn de “ciência normal”, representado pela imagem de montagem de quebra-cabeça (*puzzle solving*), é o próprio da atividade científica entre revoluções, no qual o paradigma é utilizado para resolver os problemas atinentes a um saber científico, dos mais simples aos mais complexos e difíceis. Nesse contexto, Putnam propõe dois esquemas a respeito da atividade científica:

Esquema 1	Esquema 2
Teoria	Teoria
<u>Proposições auxiliares</u>	<u>????????????????</u>
Predição – Verdadeira ou falsa?	Fato a ser explicado

O esquema 2 é apropriado para ilustrar a atividade normal da ciência, pois esta pode ser vista como a procura de algo que preencha um vazio, um buraco, a busca da peça ou peças na montagem de um ‘quebra-cabeça’, segundo a qual, dando a palavra a Putnam, “falhas não

falsificam uma teoria, porque a falha não é uma falsa predição a partir de uma teoria juntamente com fatos conhecidos e confiáveis, mas uma falha em encontrar alguma coisa, de fato, uma falha em encontrar uma proposição auxiliar” (PUTNAM 1991, p. 131) . Tais esquemas, contudo, não são teorias, mas técnicas explanatórias e, portanto, o emprego delas evidencia como que tendências, sendo que o primeiro corresponderia a uma tendência crítica, que vai em busca de fatos que contestem a teoria, e o segundo corresponderia a uma tendência explanatória, ao estilo dos *puzzles solving*. Apesar de evidenciarem tendências opostas, Putnam diz que os dois esquemas são interdependentes e o mostra no caso do problema da explicação da órbita de Urano (cf. *Idem*, pp. 129-131).

Voltando à Termodinâmica, não é que o formalismo de ciclos recorra unicamente à técnica explanatória representada pelo esquema 2; e o formalismo de potenciais ao esquema 1. Os esquemas são igualmente aplicáveis no interior de cada uma das duas teorias. Pode-se, tanto para a termodinâmica de potenciais (TP) quanto para a ciclos (TC), ser feito uso do esquema 1 ou do 2 para problemas particulares. Por exemplo, os problemas analisados no corpo do presente capítulo foram a maioria apresentados conforme o esquema 1 para ambas: TP+hipótese auxiliar→predição e TC+ciclo→predição, onde, nesse esquema, evidenciou-se, para TC que as predições podem ser diversas e diferentes para um mesmo ciclo, sendo que o ciclo, como hipótese, engloba a hipótese auxiliar de TP. Outros problemas foram sugeridos de acordo com o segundo esquema, especialmente para a TC: TC+??????→fato a ser explicado. Aqui, em alguns casos, foram encontrados dois ou três ciclos que explicavam igualmente a lei experimental, em outros, nenhum ciclo entre os testados explicou o fato, permanecendo a pergunta se tal ciclo existiria. Nada impede que tal esquema seja também utilizado na TP. Na verdade, cada um dos problemas analisados podem ser invertidos e apresentados segundo o esquema 2: TP+??????→fato a ser explicado. Em cada caso, a resposta será a hipótese auxiliar tomada como a condição de realização do experimento, a saber, compressão adiabática, compressão isotérmica, expansão livre, etc, sem as deficiências lógicas observados para a TC.

Vê-se, com isso, que as características lógicas de cada abordagem não é fruto da técnica de explanação adotada. TP é mais racional, racionalidade entendida como algoritmização, que TC qualquer que seja o esquema de explanação utilizado, de onde se conclui que a maior racionalidade de TP não é circunstancial, mas intrínseca: os métodos realmente informam cada uma das teorias⁵⁵. A TP, como teoria analítica, é mais coesa e por isso os testes empíricos

55 Esta é apenas uma das concepções de racionalidade científica. Sabidamente, evitamos problematizações em

alcançam o cerne da teoria, tornando-a falsificável; a TC, como teoria sintética, é mais desarticulada e por isso os testes empíricos não alcançam a teoria, caracterizando-a como imune à falsificação.

Nesse contexto, faz sentido continuar a busca por algo que preencha o buraco ?????? em teorias sintéticas mesmo depois do fracasso de alguns candidatos em explicar um fato. No caso da TC, é até razoável que seja assim, pois a proposição auxiliar correspondente a ?????? é mais abrangente fenomenologicamente que as condições impostas em laboratório. A peça que se encaixa em ?????? é complexa, requer um ciclo termodinâmico composto pelo menos por três processos, sendo que, em geral, apenas um deles corresponde às condições de reprodução da experiência em laboratório. Em poucas palavras, na TC há margem para testes. E na TP, há também margem para testes? De acordo com os cálculos realizados neste capítulo, até onde pudemos chegar e observar, a resposta é negativa: não há! Portanto, até onde a TP serve como modelo de teoria analítica, o fracasso em explicar um fato, sob claras condições de realização, deve levar à busca por outra teoria, pelo menos para explicar o preciso fato falsificador. Não há outro modo de preencher o espaço referente a ?????? senão com a proposição auxiliar dada pela própria condição de realização do experimento. O teste empírico alcança a teoria, falseando-a.

E o que resta, então? Restaria a Termodinâmica. Teria caído a TP, mas a Termodinâmica permaneceria, pois aquela é uma das formulações possíveis desta. Há, na verdade, um limite de validade da termodinâmica de Gibbs, que é que os processos ocorram quase estaticamente. Fora do equilíbrio, como se costuma dizer, a relação $dQ = TdS$ dá lugar a uma desigualdade, a qual é transferida também para a equação (4.3) [do quarto capítulo]. É como se, fora do equilíbrio, a roupagem analítica, entendida como o método de Hamilton, deixasse de se ajustar à termodinâmica. Não temos aqui elementos para continuar a discussão nesta direção, pois exigiria adentrar no tema da termodinâmica fora do equilíbrio.

torno deste tema, pois escapa ao objetivo deste trabalho, sem falar, é claro, que demandaria um esforço muito grande por se tratar de matéria difícil. Um trabalho interessante e muito didático sobre alguns problemas relacionados à racionalidade científica é (PLASTINO 1997).

Capítulo 6

Conclusão

As principais conclusões referentes ao presente estudo foram quase todas já expressas no corpo do trabalho. Algumas poucas restam ainda por estabelecer. Antes de adentrar neste terreno, vamos elencar os estudos e conclusões secundários realizados em cada capítulo. No primeiro, vimos como a ferramenta matemática de investigação da natureza e do movimento foi flexibilizada da teoria das proporções até o cálculo variacional. O próprio Galileu foi um dos artífices desta flexibilização, modificando a teoria das proporções para o estudo do movimento e recorrendo não raramente à ideia de limite, tão preciosa ao cálculo diferencial. Este posicionamento diante da matemática descrendencia atribuir-lhe um qualificativo tipicamente utilizado para se referir àqueles que veem a matemática como o conhecimento de formas eternas e imutáveis. O posicionamento de Galileu sobre esta questão não é simplesmente nem platônico, nem aristotélico, é moderno.

Prosseguindo na história da Mecânica, vimos como a avaliação de Leibniz de que seu método possuía a vantagem de não requerer esforços da imaginação, foi corroborado por Euler que conseguiu resolver de modo mais simples e geral os problemas afrontados por Newton no *Principia*, ao traduzir a Mecânica para a linguagem da análise matemática. Lagrange, por fim, pôde se orgulhar de formular a Mecânica, entendida como estática e dinâmica, sem fazer uso de uma só figura geométrica. Ao mesmo tempo, como parte integrante do projeto de Lagrange explicitamente manifestado na reconstrução histórica por ele elaborada, a Mecânica assume uma organização analítica variacional a partir do princípio das velocidades virtuais alterado pelo princípio de d'Alembert. Esta organização é que lhe possibilitou prescindir da geometria.

No segundo capítulo, vimos que Lagrange poderia ter organizado sua mecânica analítica sobre o princípio da mínima ação; não o fez por uma razão bem específica: o princípio das

velocidades virtuais parecia-lhe mais fundamental que o princípio da mínima ação. A intenção dele parece ser ancorar seu método mais fortemente na mecânica. Porém, ancorar não é fixar! Hamilton desenvolve um método para analisar a Óptica geométrica tal como havia feito Lagrange a partir de um princípio aparentado com o princípio da menor ação. Hamilton o chama de princípio da ação variante que é uma generalização daquele, onde, além da condição de estacionariedade da curva, é imposta também a transversalidade das condições de contorno (nas fronteiras). Diante do sucesso alcançado, Hamilton reformula a mecânica a partir de um princípio desta natureza, que é, este sim, um princípio variacional. Ele diz que seu método permite determinar a integral das equações de movimento a partir de uma relação central ou equação de uma função característica. Este é o núcleo do método de Hamilton, que, a menos de uma integração, é semelhante ao de Lagrange. Diferentemente da mecânica newtoniana, a mecânica hamiltoniana, graças ao método analítico, consegue incorporar algumas classes de efeitos desconhecidos, conferindo-lhes ao final certo significado e conteúdo físico, como no caso de sistemas macroscópicos. Por fim, a paralela metodização da Óptica e da Mecânica confere ao método de Hamilton, e com o dele também o de Lagrange, um *status* de formalismo matemático isento fisicamente. O método de Hamilton é um método abstrato.

Os dois capítulos seguintes versam sobre a história da Termodinâmica. O terceiro é dedicado ao período de Carnot a Clausius, onde os ciclos termodinâmicos desempenham um papel heurístico principal. A máquina ideal, a segunda lei e, posteriormente, as relações de Maxwell são deduzidas segundo este modelo heurístico. Contudo, à medida em estes recursos heurísticos são utilizados para racionalizar a termodinâmica, leis gerais são descobertas e passam a caracterizar este campo da Física. Na enunciação destas últimas, os antigos recursos passam a ser desnecessários, como testemunha Clausius em um de seus derradeiros trabalhos, que resume as leis da termodinâmica no clássico binômio: a energia do universo é constante, a entropia do universo tende a um máximo. Este período da história da Termodinâmica pode ser encarado, já que não existem cânones metodológicos nem históricos neutros, como o período de discernimento do papel primordial da energia e da entropia.

No quarto capítulo, a teoria de Gibbs é apresentada; o substrato geométrico de *On the equilibrium of heterogeneous substances* é explicitado à luz dos dois primeiros trabalhos, os princípios de equilíbrio e estabilidade explicados, o carácter variacional explorado e a multiplicidade de representações elucidada pelas transformações de Legendre. A esta obra, tal como fizera Lagrange no *Avertissement de Mécanique analytique*, poderia também ser

acrescentado como introdução: “*On ne trouvera point de figures dans cet ouvrage. Les méthodes que j’y expose ne demandent ni constructions, ni raisonnemens géométriques ou mécaniques, mais seulement des opérations algébriques, assujetties à une marche régulière & uniforme*” (LAGRANGE 1989, p. vi). Ciclos e gráficos desaparecem, substituídos por um método analítico, operável algebricamente, que avança, dedutivamente, de modo regular e uniforme a partir de um princípio variacional. Não são mais necessários os esforços da imaginação; as anteriores soluções, restritas a um único problema, são agora generalizadas e aplicadas a uma quantidade sem fim de problemas semelhantes. Tal como ocorrera com a Mecânica, sucede agora à Termodinâmica com a assimilação da análise matemática – cálculo diferencial e variacional –, entendida como raciocínio cego.

Em particular, as relações de Maxwell, que por este haviam sido deduzidas através de um expediente quase mirabolante, são, em Gibbs, internalizadas à teoria por meio das equações de estado e das condições de integrabilidade dos potenciais. Nesse sentido, apesar de primeiramente derivadas através do método sintético, as relações de Maxwell constituem parte integrante da termodinâmica de potenciais. Na termodinâmica de ciclos, estas são deduzidas de um modelo assaz particular, que envolve mais que hipóteses físicas. Contudo, as citadas relações são igualmente patrimônio da termodinâmica de ciclos. Outra questão, mais sutil, é se o procedimento para redução das derivadas parciais, desenvolvido por Callen (cf. CALLEN, 1985, pp. 186-192), relacionadas a processos em que um potencial termodinâmico é mantido constante, pertence igualmente à termodinâmica de ciclos? A sutileza da questão está em que o procedimento é operado tendo em conta somente as propriedades do cálculo diferencial, sem necessidade de recorrer aos princípios variacionais ou às transformações de Legendre. Nesse sentido, tal procedimento não é especificamente analítico. Por outro lado, também não é especificamente sintético. Posto sobre a balança, o procedimento é tendencialmente analítico, pois introduz repetidamente processos termodinâmicos em que potenciais são constantes. Quando estes não são a energia U ou a entropia S , os outros potenciais são derivados destes através de transformações de Legendre, ingrediente específico de uma teoria analítica. Portanto, analisado em seu conjunto, o procedimento de Callen é prioritariamente analítico, apesar de não exclusivo. Isso, de certo modo, atenua a inicial vantagem da termodinâmica de potenciais, detectada no capítulo 5, sobre a rival de ciclos, pois muitos resultados ali foram obtidos por meio deste procedimento. A ideia, porém, era tipificar as teorias e proceder com o que elas possuem de mais próprio: para a termodinâmica de ciclos, o mais próprio são os ciclos como

estruturas modelares que possibilitam a aplicação das leis fundamentais à experiência. Para a termodinâmica de potenciais, o mais próprio é extrair as propriedades de sistemas a partir das funções características e suas equivalentes obtidas pelas transformações de Legendre. Nesse sentido, os modelos de solução de problemas, as heurísticas, da termodinâmica de potenciais são em maior número que as da termodinâmica de ciclos.

É preciso admitir que, dessa forma, o formalismo de ciclos já nasceu em desvantagem e o veredito final do presente trabalho não poderia ser outro que o expresso no capítulo 5. Porém, outro modo de proceder senão o da tipificação das teorias inviabilizaria o estudo comparativo, pois a aplicação das duas leis da termodinâmica pode ser feita por outros meios além dos ciclos, como o próprio cálculo diferencial. Por exemplo, a determinação da diferença entre as capacidades de calor a pressão e a volume constante pode ser feita a partir da definição destas. Com isso, porém, cria-se uma região em que os dois formalismos se sobrepõem e era isso o que queríamos evitar. Além do mais, o projeto inicial era justamente comparar a termodinâmica de ciclos e de potenciais como teorias sintética e analítica, respectivamente. A mais clara caracterização da termodinâmica como uma teoria sintética é a que recorre sistematicamente a ciclos tanto para obter as leis fundamentais deste campo quanto para solucionar problemas mais específicos.

Com isso, passamos ao quinto capítulo. Mas há ainda interessantes esclarecimentos realizados no quarto. Na opinião de Tisza, a termodinâmica de Carathéodory é aparentada com as propostas de Thomson e Clausius e não com a de Gibbs. A razão é manifesta! O estabelecimento dos conceitos de energia e de entropia se faz por meio de medidas macroscópicas, ordenadas não segundo um ciclo termodinâmico, mas, no caso concreto da entropia, construído segundo um sofisticado teorema matemático. A entropia, como função, é construída através de um sofisticado teorema a respeito de funções pfaffianas. Também aqui se verifica a polarização peculiar a cada um dos movimentos metodológicos: na formalização de Carathéodory, a entropia é uma função construída e demonstrada obedecer a uma lei de maximização; na de Gibbs, tal característica é simplesmente assumida, a qual acarreta a analiticidade (continuidade e diferenciabilidade) e convexidade (sujeita às transformações de Legendre) desta função. A aplicação da teoria se dá desvelando as propriedades matemáticas associadas a esta função (multirepresentação do sistema, relações de Maxwell e procedimento de Callen). Trata-se da clássica estratégia metodológica, registrada por Descartes, de assumir o problema como resolvido, assumir a resposta como descoberta!

No entanto, tal como em Descartes, estes dois movimentos não se excluem, mas formam um único método, o método de análise. Carathéodory também, tal como observamos que ocorreu com Clausius, após demonstrar que existe uma função com as propriedades da entropia, poderia então proceder analiticamente admitindo que a função S é uma função característica dos sistemas termodinâmicos. Tanto no movimento de descoberta quanto no de demonstração há uma ideia intermediária. No movimento descendente da lei ou princípio mais geral até a base empírica, esta ideia é a integrabilidade da função característica do sistema, que torna possível a multirepresentação, a explicitação das equações de estado e das relações de Maxwell (teoria de Gibbs). No movimento ascendente, a ideia é a exatidão da diferencial do calor, que significa que existe um fator de integração dado pela temperatura absoluta que permite escrever a forma linear relacionada com a quantidade de calor como a diferencial exata de uma função, a entropia S (teoria de Carathéodory). Nesse sentido, a teoria de Carathéodory elucida o movimento metodológico próprio da teoria de Gibbs e viceversa.

Através de uma imagem sugerida pelo prof. Chiappin, ciclos, fluxo de calor, etc, são elementos heurísticos importantes para gerar ideias, conceitos e leis. Mas, são como os andaimes que se usam para construir prédios, os quais, uma vez construídos, aqueles podem ser retirados. O edifício está pronto e não necessita mais daqueles elementos! A axiomatização, como entendida por Hilbert na geometria e por Carathéodory na termodinâmica, exige prescindir desses elementos heurísticos. E no caso de Carathéodory, tal axiomatização procede, em decorrência do compromisso operacionalista, como que de baixo para cima, em sentido ascendente diria Hamilton. Mas no caso de Gibbs, a axiomatização é a partir de um princípio variacional, isto é, de cima para baixo, em sentido descendente. Ambas são axiomatizações, mas a de Gibbs, como teoria analítica, possui as vantagens assinaladas.

Ainda sobre o capítulo 4, caracterizamos a termodinâmica de Gibbs como uma teoria hamiltoniana. Apenas isso justifica o longo estudo apresentado no segundo capítulo sobre as obras e método de Hamilton. Com isso, vem corroborada a impressão a respeito do método de Lagrange e de Hamilton, cuja unidade constitui o método analítico, de que este é um método matemático, um modo, uma linguagem com a qual diversos saberes referentes às ciências naturais podem ser organizados e racionalizados. Hamilton formalizou a óptica e a mecânica segundo o método analítico; Gibbs o fez para a termodinâmica. Dissolvem-se assim as dúvidas a respeito da vinculação semântica (interpretativa) do método analítico com a mecânica. Este é linguagem matemática, isenta semanticamente diante dos outros saberes, mas passível de ser

interpretada a posteriori como mecânica, como óptica, como termodinâmica, etc. Tal linguagem não consiste somente em um conjunto de termos matemáticos isolados e desconexos, mas organizados e estruturados a partir de um princípio variacional sob rigorosas condições de estacionariedade e transversalidade. Ela é portanto portadora de racionalidade. Cada campo da Física que a incorpora tem seus conceitos e relações reordenados segundo um princípio variacional sob as condições apenas mencionadas. Em compensação, a linguagem matemática adquire um específico valor semântico. O método de Hamilton, em teorias físicas analiticamente organizadas, é mais que um instrumento de representação e manipulação dos símbolos da teoria. Parte da racionalidade destas advém do método.

Basicamente, o método analítico comporta a organização da ciência do movimento entendida em sentido amplo: [o método lagrangiano é] “um método de derivação de equações do movimento, onde movimento é entendido em sentido amplo e não somente como mudança de lugar em um espaço físico” (BUNGE 1957, p. 215). Este corresponde a um modo de conceber e pensar os movimentos, as variações, os processos e as transformações, o qual serve para erigir tanto uma ciência do movimento físico, a mecânica lagrangiana ou hamiltoniana, quanto uma ciência dos processos térmicos ou das transformações de energia, a termodinâmica de Gibbs.

O princípio variacional, na forma da ação variante, funciona como uma força que funde logicamente os vários componentes de uma teoria, ou seja, funciona como um princípio de unidade lógica. A teoria organizada a partir de um princípio assim tem suas partes logicamente conectadas: do princípio são derivadas as equações de movimento e/ou as integrais das equações de movimento, que, uma vez condicionadas segundo o fenômeno a ser representado, engendram um resultado empiricamente testável. É este forte vínculo lógico entre princípios fundamentais e proposições empiricamente testáveis que confere à teoria maior a possibilidade de ser falseada. Sem tal unidade, o falseamento produzido por um teste não alcança a teoria, mas permanece no nível das hipóteses auxiliares. Vimos que é isto o que ocorre com a termodinâmica de ciclos através dos fenômenos analisados no quinto capítulo. Em particular, a termodinâmica de potenciais mostrou-se mais poderosa do ponto de vista explicativo (ela alcança mais fenômenos) e mais racional na medida em que o recurso a hipóteses *ad hoc* lhe é estranho.

Diante dos resultados atingidos e expostos nesta conclusão, compreende-se ao mesmo

tempo a própria estrutura desta tese. Sem os dois primeiros capítulos, o substrato metodológico e matemático da termodinâmica de potenciais não se deixaria ver com a mesma clareza. Estes são realmente imprescindíveis em vista da melhor caracterização de teorias analiticamente formuladas, do reconhecimento do método analítico como linguagem e para a identificação da termodinâmica de Gibbs como uma teoria hamiltoniana. Mas com isso perscrutamos a intenção de Gibbs ao consumir o trabalho de Massieu: organizar a termodinâmica como Lagrange fez com a Mecânica e Hamilton com a Óptica geométrica e depois para a Mecânica através de um método que é ao mesmo tempo mais poderoso e mais racional.

Sob a luz do capítulo 5 de (CHIAPPIN 1990) e (CHIAPPIN; LEISTER 2011), vemos que para Gibbs o método experimental é um método geométrico na medida em que pode falsificar a teoria. Gibbs faz uma escolha racional. Para os adeptos da termodinâmica de ciclos, o método experimental é incapaz de confirmar ou falsificar uma proposição científica. A escolha é pragmática.

Bibliografia

- ABREU, Rodrigo; GUERRA, Vasco (2012). Introducing thermodynamics through energy and entropy . *American Journal of Physics* **80**: 627-637.
- ADKINS, C. J. (1983). *Equilibrium thermodynamics*. Cambridge: Cambridge University Press.
- APOSTOL, Tom M. (1969). *Calculus II: multi-variable calculus and linear algebra, with applications to differential equations and probability*. New York: John Wiley & Sons.
- BATTISTI, C. A. (2002). *O método de análise em Descartes: da resolução de problemas à constituição do sistema do conhecimento*. Cascável: Edunioeste.
- BATTISTI, C.A. (2010). O método de análise cartesiano e o seu fundamento. *Scientiae Studia* **8**, n.4: 571-596.
- BERTOLONI MELI, Domenico (1991). Public claims, private worries: Newton's Principia and Leibniz's theory of planetary motions. *Studies in History and Philosophy of Science* **22**: 415- 449.
- BRACKENRIDGE, J. Bruce (1995). *The key to Newton's dynamics: the Kepler problem and the Principia*. Berkeley: University of California Press.
- BUCHDAHL, Hans Adolph (1949). On the unrestricted theorem of Carathéodory and its application in the treatment of the second law of thermodynamics. *American Journal of Physics* **17**: 212-218.
- BUCHDAHL, Hans Adolph (1960). The concepts of classical thermodynamics. *American Journal of Physics* **28**: 196-201.
- BUCHDAHL, Hans Adolph (1966). *The concepts of classical thermodynamics*. Cambridge: Cambridge University Press.
- BUCHDAHL, Hans Adolph (1993). *An introduction to hamiltonian optics*. New York: Dover Publications, Inc.
- BUNGE, Mario (1957). Lagrangian formulation and mechanical interpretation. *American Journal of Physics* **25**: 211-218.
- BUNGE, Mario (1982). *Filosofia de la física*. Barcelona: Editorial Ariel.
- CALLEN, Herbert B. (1985). *Thermodynamics and an introduction to thermostatistics*. New York: John Wiley & Sons.
- CARNEIRO, Fernando L. L. B. (1989). Galileu avaliado por Newton. In *300 anos dos Principia de Newton*, M. Nussenzveig et al. (eds), pp. 25-39. Núcleo de publicações da Coppe/Dazibao.
- CARNOT, Sadi (2005). *Réflexions sur la puissance motrice du feu et sur les machines propres a développer cette puissance*. Paris: Éditions Jacques Gabay.
- CHANDRASEKHAR, Subrahmanyan (1995). *Newton's Principia for the common reader*.

Oxford: Clarendon Press.

- CHIAPPIN, J.R.N. (1990). *Duhem's theory of science: an interplay between philosophy and history of science*. Michigan: Michigan University Microfilms.
- CHIAPPIN, J.R.N. (1996). Racionalidade, decisão, solução de problemas e o programa racionalista. *Ciência e Filosofia* **5**: 155-219.
- CHIAPPIN, J.R.N. (2009). Uma Reconstrução Racional da Concepção Popperiana da Ciência: O Racionalismo Crítico como um Termo Médio entre o Dogmatismo e o Relativismo. *Khronos: Revista de História da Ciência (FFLCH-USP)* **1**: 10-25.
- CHIAPPIN, J.R.N.; LEISTER, Carolina (2009a). A reconstrução racional do programa de pesquisa do racionalismo clássico da perspectiva da abordagem de solução de problemas. *Discurso (FFLCH-USP)* **39**: 107-153.
- CHIAPPIN, J.R.N.; LEISTER, Carolina (2010). A filosofia da história de Duhem: natureza e função. *Revista de Historia (USP)*, **161**: 245-273.
- CHIAPPIN, J.R.N.; LEISTER, Carolina (2011). Uma reconstrução racional do programa de pesquisa do racionalismo neoclássico: os subprogramas do convencionalismo/pragmatismo (Poincaré) e do realismo estrutural convergente (Duhem). *Trans/Form/Ação (UNESP)* **34**: 103-134.
- CHIAPPIN, J.R.N. (2013). A concepção metafísica de Descartes da ciência e da representação mecanicista da natureza. *Discurso (FFLCH-USP)* **43**: 253-287.
- CHIAPPIN, J.R.N. (2013a). A matematização da natureza e os fundamentos filosóficos da mecânica. *Argumentos: Revista de Filosofia (Impresso)* **10**: 167-192.
- CHIAPPIN, J.R.N. (2014). O método analítico de construções de explicações mecânicas e suas consequências epistemológicas e metodológicas: o pragmatismo de Poincaré e a partícula de Deus vs. racionalismo de Duhem. *Cognitio (PUCSP)*. No prelo.
- CHIAPPIN, J.R.N.; LEISTER, Carolina (2014). Duhem como precursor de Popper, Kuhn e Lakatos sobre escolha racional de teorias: A dualidade metodológica. *Veritas (Porto Alegre)*. No prelo.
- CLAPEYRON, Benoit P. E. (1837). *Memoir on the motive power of heat*. Paris: Journal de l'Ecole Polytechnique, XIV, 153.
- CLAUSIUS, Rudolf (1868). *The mechanical theory of heat, with its applications to the steam-engine and to the physical properties of bodies*. London: John Van Voorst, 1 Paternoster Row. MDCCCLXVII.
- CORBEN, H.C.; STEHLE, P. (1994). *Classical mechanics*. New York: Dover Publications, Inc.
- CRONIN, Jeremiah A. (1967). *University of Chicago graduate problems in physics with solutions*. Massachusetts: Addison-Wesley Publishing Co.
- De GANDT, François (1995). *Force and geometry in Newton's Principia*. Princeton: Princeton University Press.
- DERIGLAZOV, Alexei (2010). *Classical mechanics: hamiltonian and lagrangian formalism*. Springer: New York.
- DIAS, P. M.; PINTO, S. P.; CASSIANO, D. H. (1996). The conceptual import of Carnot's theorem to the discovery of the entropy. *Archive for History of Exact Sciences*: 135-

- DRAGO, Antonito; VITIELLO, Ornella (1990). The cycle method vs. the analytical method in thermodynamics. In *Structures in mathematical theories: reports of the San Sebastian international symposium*, A. Díes et al. (eds), pp. 349-355. San Sebastian: Servicio Editorial Universidad del Pais Vasco.
- DRAGO, A.; CAPUOZZO, L.; GRILLI, M. (2004). Analisi critica della termodinamica formulata da Carnot, Clausius e Kelvin. *Gionale di Fisica* **4**, v. XLV: 207-224.
- DUGAS, René (1988). *A history of mechanics*. New York: Dover Publications, Inc.
- DUHEM, Pierre (1893). Física e metafísica. *Ciência e filosofia* **4** (1989b): 41-59.
- DUHEM, Pierre (1953). *The aim and structure of physical theories*. Princeton: Princeton University Press.
- DUHEM, Pierre (1955). *Études sur Léonardi de Vinci*. Paris: F. de Nobele.
- FAIRES, Virgil M. (1957). *Thermodynamics*. New York: The Macmillan Company.
- FOX, Robert (1971). *The caloric theory of gases: from Lavoisier to Regnault*. Oxford: Oxford University Press.
- FOX, Robert (1976). The challenge of a new technology: theorists and the high-pressure steam engine before 1824. In *Sadi Carnot et l'essor de la thermodynamique*, pp. 149-167. Paris: Éditions du Centre National de la Recherche Scientifique.
- GALILEI, Galileu (1985). *Duas novas ciências*. São Paulo: Nova Stella Editorial e Instituto Cultural Ítalo-brasileiro.
- GARBI, Gilberto Geraldo (2007). *A rainha das ciências: um passeio histórico pelo maravilhoso munda da matemática*. São Paulo: Editora Livraria da Física.
- GIBBS, J. Willard (1931). *The collected works of J. Willard Gibbs* (v. I.). New York: Longmans, Grenn and Co.
- GILES, Robert (1964). *Mathematical foundations of thermodynamics*. New York: The Macmillan Company.
- GIRVIN, Harvey F. (1948). *A historical appraisal of mechanics*. Scranton: International Textbook Co.
- GIUSTI, Enrico (1993). *Euclides reformatus: la teoria delle proporzioni nella scuola galileiana*. Torino: Bollati Boringhieri.
- GOMES, Luciano Carvalhais (2012). A ascensão e queda da teoria do calórico. *Caderno Brasileiro de Ensino de Física* **29**, v. 3: 1030-1073.
- GOLDHABER, A. Scharff; NIETO, M. Martin (2010). Photon and graviton mas limits, *Rev. Mod. Phys.* (American Physical Society) **82**: 939-979.
- GOLDSTEIN, Herbert (1980). *Classical mechanics*. New Delhi: Narosa Publishing House.
- GUICCIARDINI, Niccolò (1999). *Reading the Principia: the debate on Newton's mathematical methods for natural philosophy from 1687 to 1736*. Cambridge: Cambridge University Press.
- HAMILTON, W. R. (1931). *The mathematical papers of Sir William Rowan Hamilton*:

- geometrical optics* (vol. I). Cambridge: Cambridge University Press.
- HAMILTON, W. R. (1940). *The mathematical papers of Sir William Rowan Hamilton: dynamics* (vol. II). Cambridge: Cambridge University Press.
- HEMPEL, Carl G. (1966). *Philosophy of natural science*. London: Prentice-Hall, Inc.
- HEPBURN, Brian (2010). Euler, *vis viva*, and equilibrium. *Studies in History and Philosophy of Science* **41**: 120-127.
- HERMANN, Robert (1973). *Geometry, physics and systems*. New York: Dekker.
- ILTIS, Carolyn (1973). The leibnizian-newtonian debates: natural philosophy and social psychology. *The British Journal for the History of Science* **24**: 343-377.
- KESTIN, Joseph (1978). *A course in thermodynamics* v. 1. Washington: Hemisphere Publishing Corporation
- KLASTER, Alfred (1976). L'œuvre posthume de Sadi Carnot. In *Sadi Carnot et l'essor de la thermodynamique*, pp. 195-198. Paris: Éditions du Centre National de la Recherche Scientifique.
- KOETSIER, Teum (2007). Euler and kinematics. In *Leonhard Euler: life, work and legacy*, R. Bradley et al. (eds), pp. 167-194. Amsterdam, Boston, Heidelberg: Elsevier.
- KOYRÉ, Alexandre (1943). Galileo and Plato. *Journal of the History of ideas* **4**: 400-428.
- KOYRÉ, Alexandre (1968). *Études newtoniennes*. Paris: Éditions Gallimard.
- KOYRÉ, Alexandre (1986). *Estudos galilaicos*. Lisboa: Dom Quixote.
- KRAGH, Helge (2008). *Entropic creation: religious contexts of thermodynamics and cosmology*. Burlington: Ashgate Publishing Company.
- JOSÉ, Jorge V.; SALETAN, Eugene J. (2002). *Classical dynamics: a contemporary approach*. Cambridge: Cambridge University Press.
- LACEY, Hugh (1998). *Valores e atividade científica*. São Paulo: Discurso Editorial.
- LANCZOS, Cornelius (1970). *The variational principles of mechanics*. New York: Dover Publications, Inc.
- LAGRANGE, Joseph-Louis (1867). *Oeuvres de Lagrange: tome premier*. Paris: Gauthier-Villars, Imprimeur-Libraire.
- LAGRANGE, Joseph-Louis (1877). *Oeuvres de Lagrange: tome septième*. Paris: Gauthier-Villars, Imprimeur-Libraire.
- LAGRANGE, Joseph-Louis (1989). *Mécanique analytique*. Paris: Éditions Jacques Gabay.
- LARANJEIRAS, Cassio Costa (2002). *O programa de pesquisa de Ludwig Boltzmann para a mecânica estatística: uma reconstrução racional*. São Paulo (tese de doutorado)
- LARANJEIRAS, C.C.; CHIAPPIN, J.R.N. (2006). A heurística de Boltzmann e a emergência do programa mecânico-estatístico. *Revista Brasileira de Ensino de Física* **28**: 297-312.
- LARANJEIRAS, C.C.; CHIAPPIN, J.R.N. (2008). A construção de uma teoria dos ensembles: os antecedentes em Maxwell e Boltzmann. *Revista Brasileira de Ensino de Física* **30**: 1601-1611.
- LERVIG, Philip (1976). The existence of a work function in Carnot's theory. In *Sadi Carnot et*

- l'essor de la thermodynamique*, pp. 199-211. Paris: Éditions du Centre National de la Recherche Scientifique.
- LIM, Yung-Kuo (1990). *Problems and solutions on thermodynamics and statistical mechanics*. Singapore: World Scientific Publishing Co.
- LOW, David A. (1920). *Heat Engines*. London: Longmans, Green and Co.
- LUIS, Adir M. (1980). *Problemas de física II*. Rio de Janeiro: Editora Guanabara Dois S.A.
- MARTINS, R. A.; SILVA, A. P. B. (2007). Maupertius, d'Arcy, d'Alembert e o princípio de ação mínima na óptica: uma análise crítica. *Revista Brasileira de Ensino de Física* **29** (3): 453-461.
- MARICONDA, P. R. (2006). Galileu e a ciência moderna. *Especiaria* (UESC) **9**: 26-, 2006.
- MARICONDA, P. R. (2006a). O controle da natureza e as origens da dicotomia entre o fato e valor. *Scientiae Studia* (USP) **4**: 453-472.
- MASSIEU, M. F. (1869). Sur les fonctions caractéristiques des divers fluides. *Comptes Rendus des Séances de l'Académie des Sciences* **69**: 858-862; 1057-1061.
- MAXWELL, James Clerck (1902). *Theory of heat*. London: Longmans, Green & Co. 39 Paternoster Row.
- MAXWELL, James Clerck (1954). *A treatise on electricity & magnetism*. New York: Dover Publications, Inc.
- MCTINGUE, Thomas P. (1988). Galileo's platonism: a reconsideration. In *Galileo: man of science*, Ernan McMullin (ed), pp. 365-387. Princeton: The Scholar's Bookshelf.
- MENDOZA, Eric (1976). The writing of the *Réflexions* and their reception. In *Sadi Carnot et l'essor de la thermodynamique*, pp. 169-181. Paris: Éditions du Centre National de la Recherche Scientifique.
- MIKHAÏLOV, G. K.; SEDOV, L. I. (2007). The foundations of mechanics and hydrodynamics in Euler's works. In *Euler and modern science*, N. N. Bogolyubov *et al.* (eds.), pp. 167-181. The Mathematical Association of America.
- MRUGAŁA, R. (1978). Geometrical formulation of equilibrium phenomenological thermodynamics. *Rep. Math. Phys.* **14**: 419-427.
- MRUGAŁA, R. (1980). A new representation of thermodynamic phase space. *Bull. Polish. Acad. Sci.* **28**: 13-18.
- MRUGAŁA, R. (1989). Geometrical structure of the state space in classical statistical and phenomenological thermodynamics. *Rep. Math. Phys.* **27**: 145-159
- MÜLLER, Ingo; MÜLLER, Wolfgang H (2009). *Fundamentals of thermodynamics and applications: with historical annotations and many citations from Avogadro to Zermelo*. Berlin: Springer
- NAGEL, Ernest (1961). *The structure of science: problems in the logic of scientific explanation*. New York: Harcourt, Brace & World, INC.
- NETO, João Barcelos (2004). *Mecânica newtoniana, lagrangiana e hamiltoniana*. São Paulo: Editora Livraria da Física.
- NEWTON, Issac (2002). *Principia: princípios matemáticos de filosofia natural*. São Paulo:

Editora da Universidade de São Paulo.

- PESSOA Jr., O. (2006). Modelos Causais em História da Ciência. *Especiaria* (UESC) **9**: 383-395.
- PESSOA Jr., O. (2006). O que é uma Causa? *Cadernos de História da Ciência* **2**: 29-45.
- PLASTINO, C.E. (1997). A verdade é objetivo da ciência? *Cadernos de História e Filosofia da Ciência* (UNICAMP) **7**, n.1: 9-21.
- PLASTINO, C.E. (2004). Notas sobre o Relativismo Cognitivo. *Philosophos* (UFG) **9**: 167-178.
- POINCARÉ, Henri (1952). *Science and hypothesis*. New York: Dover Publications Inc.
- POPPER, Karl R. (1973). *La lógica de la investigación científica*. Madrid: Editorial Recnos, S.A.
- PUTNAM, Hilary (1991). The corroboration of theories. In *The philosophy of science*, R. Boyd, P. Gasper and J.D. Trout (eds), pp. 121-137. A Bradford Book.
- RAMOS, M. de C. (2005). A Vênus física de Maupertuis: antigas idéias sobre a geração reformadas pelo mecanicismo newtoniano. *Scientiae Studia* (USP) **3**, n. 1: 79-101.
- ROSA, Luiz Pinquelli (1989). Os *Principia* de Newton em confronto com Aristóteles e Leibniz. In *300 anos dos Principia de Newton*, M. Nussenzveig *et al.* (eds), pp. 45-68. Núcleo de publicações da Coppe/Dazibao.
- ROSA, Luiz Pinquelli (1989). Homenagem a Plínio Sussekund Rocha. In *300 anos dos Principia de Newton*, M. Nussenzveig *et al.* (eds), pp. 71-75. Núcleo de publicações da Coppe/Dazibao.
- RUMYANTSEV, V. V. (2007). Leonhard Euler and the variational principles of mechanics. In *Euler and modern science*, N. N. Bogolyubov *et al.* (eds.), pp. 183-212. The Mathematical Association of America.
- SAFATLE, V. P. (2006). Linguagem e Negação: sobre as relações entre ontologia e pragmática em Hegel. *Dois Pontos* (UFPR) **3**, n.1: 124-167.
- SCHRESCHESKY, Philippe (1976). Sadi Carnot and the foundation of the science of energy. In *Sadi Carnot et l'essor de la thermodynamique*, pp. 183-190. Paris: Éditions du Centre National de la Recherche Scientifique
- SHAW, John E. (2008). Comparing Carnot, Stirling, Otto, Brayton and Diesel cycles. *American Journal of Physics* **42**: 1-6.
- SILVERBERG, J.; WIDOM, A. (2007). Classical analytical mechanics and entropy production. *American Journal of Physics* **75**: 993-996.
- SMITH, Crosbie W. (1977). William Thomson and the creation of thermodynamics: 1840-1855. *Archive for History of Exact Sciences* **16** (3): 231-288.
- SMITH, Crosbie W.; WISE, M. Norton (1989). *Energy and empire: a biographical study of Lord Kelvin*. Cambridge: Cambridge University Press.
- SOMMERFELD, Arnold (1964). *Mechanics*. New York: Academic Press.
- STILLWELL, John (1989). *Mathematics and his history*. New York: Springer-Verlag.
- TISZA, Laszlo (1966). *Generalized thermodynamics*. Massachusetts: The MIT Press.

- THOMSON, William (1882). *Mathematical and physical papers by Sir William Thomson*. Cambridge: Cambridge University Press.
- TRUESDELL, Clifford (1968). *Essays in the history of mechanics*. New York: Springer-Verlag.
- VAN WYLEN, Gordon J. (1976). *Fundamentos da termodinâmica clássica*. São Paulo: Editora Edgard Blücher Ltda.
- WARK, Kenneth (1966). *Thermodynamics*. New York: McGraw-Hill Book Company.
- ZIA, R. K. P.; REDISH, Edward F.; MCKAY, Susan R. (2009). Making sense of the Legendre transform. *American Journal of Physics* **77**: 614-626.
- ZEMANSKY, Mark W. (1957). *Heat and thermodynamics: an intermediate textbook*. New York: McGraw-Hill Book Company.
- ZEMANSKY, Mark W. (1966). Kelvin and Carathéodory – a reconciliation. *American Journal of Physics* **34**: 914-920.
- WILSON, Edwin B. (1936). Papers I and II as illustrated by Gibbs' lectures on thermodynamics. In *A commentary on the scientific writings of J. Willard Gibbs*, pp. 19-59. New Haven: Yale University Press.