1. Introdução

Bernhard Lesche

1.1 O objetivo da termodinâmica

A termodinâmica acrescenta novas grandezas na descrição macroscópica de corpos compostos de distribuições contínuas de matéria. Para podermos apreciar o que isto significa, lembremos primeiramente da mecânica de Newton. A segunda lei de Newton estabelece o seguinte conjunto de equações para um sistema de N partículas:

$$
\begin{aligned}
m_1 \ddot{\vec{r}}_1 &= \vec{F}_{12}\left(\vec{r}_1, \dot{\vec{r}}_1, \vec{r}_2, \dot{\vec{r}}_2\right) + \vec{F}_{13}\left(\vec{r}_1, \dot{\vec{r}}_1, \vec{r}_3, \dot{\vec{r}}_3\right) + \ldots \quad + \vec{F}_{1N}\left(\vec{r}_1, \dot{\vec{r}}_1, \vec{r}_N, \dot{\vec{r}}_N\right) \\
m_2 \ddot{\vec{r}}_2 &= \vec{F}_{21}\left(\vec{r}_2, \dot{\vec{r}}_2, \vec{r}_1, \dot{\vec{r}}_1\right) + \vec{F}_{23}\left(\vec{r}_2, \dot{\vec{r}}_2, \vec{r}_3, \dot{\vec{r}}_3\right) + \ldots \quad + \vec{F}_{2N}\left(\vec{r}_2, \dot{\vec{r}}_2, \vec{r}_N, \dot{\vec{r}}_N\right) \\
&\;\;. \\
&\;\;. \\
&\;\;. \\
m_N \ddot{\vec{r}}_N &= \vec{F}_{N1}\left(\vec{r}_N, \dot{\vec{r}}_N, \vec{r}_1, \dot{\vec{r}}_1\right) + \vec{F}_{N2}\left(\vec{r}_N, \dot{\vec{r}}_N, \vec{r}_2, \dot{\vec{r}}_2\right) + \ldots \quad + \vec{F}_{N\,N-1}\left(\vec{r}_N, \dot{\vec{r}}_N, \vec{r}_{N-1}, \dot{\vec{r}}_{N-1}\right)
\end{aligned}
\qquad (1.1.1)
$$

onde m_k, $\vec{r}_k$, $\dot{\vec{r}}_k$, $\ddot{\vec{r}}_k$ são massa, vetor posição, velocidade e aceleração da *k*-ésima partícula respectivamente e $\vec{F}_{kl}$ é a força que a *l*-ésima partícula exerce sobre a partícula *k*. Estas equações constituem um sistema de equações diferenciais que determinam a dinâmica do sistema de partículas, desde que as forças $\vec{F}_{kl}$ sejam conhecidas funções das variáveis $\vec{r}_k, \dot{\vec{r}}_k, \vec{r}_l, \dot{\vec{r}}_l$. Sem o conhecimento destas funções, as equações não teriam grande utilidade.

Quando utilizamos a mecânica de Newton para descrever os movimentos de corpos macroscópicos, imaginamos a distribuição contínua de matéria decomposta em pequenos elementos de volume que entram na descrição mecânica como as massas puntiformes do sistema de equações (1.1.1). Mas, para que estas equações formem realmente uma descrição da dinâmica do corpo, são necessárias expressões para as forças que atuam sobre estes elementos de massa. Investigando as forças que um elemento de massa exerce sobre seus vizinhos percebemos que a descrição mecânica macroscópica é incompleta. Podemos descrever estas forças de curto alcance como tensões. Mesmo no caso mais simples de tensões isotrópicas, podemos ver que a descrição mecânica macroscópica é incompleta. Por exemplo, se investigarmos a relação entre pressão e densidade de um fluido experimentalmente, percebemos que não existe uma relação bem definida entre estas grandezas. Imagine um cilindro metálico fechado que contenha um determinado fluido de massa m, volume *V* e pressão *P*. Se expusermos este cilindro por algum tempo à ação de uma chama de gás, a massa do fluido não mudará e o volume ficará também aproximadamente constante, mas a pressão aumentará notavelmente. Percebemos que a descrição das forças associadas à pressão precisa de mais grandezas. O mero saber onde há quanta matéria não é o suficiente para se avaliarem as forças. O objetivo da termodinâmica é introduzir estas grandezas adicionais.

As posições, velocidades e massas dos elementos que separamos do corpo macroscópico não são suficientes para descrever a dinâmica do corpo. Se olharmos para um dos pequenos elementos de massa, que separamos para tratá-lo como massa puntiforme, percebemos qual é o problema. Ser puntiforme pode ter dois significados diferentes: o primeiro é puramente

geométrico e significa que a extensão do elemento é muito menor que o tamanho do corpo que queremos descrever. O segundo significado é que este ponto de massa seria um objeto elementar sem estrutura interna. Se os elementos de massa fossem elementares, deveria ser possível descrever a dinâmica do corpo em termos das posições e velocidades destes elementos de massa. O fato de que isto não é possível significa que a matéria dentro dos pequenos volumes tem estrutura interna. As novas grandezas que a termodinâmica acrescenta descrevem *aspectos internos* da matéria. Isto significa aspectos que vão além da informação de posição, velocidade e massa.

O que se julga assombroso ou notável depende do grau de instrução de cada um. Uma pessoa sem instrução não vai considerar nada de especial no fato de que os objetos soltos da mão caem no chão. Já um físico considera este movimento algo digno de estudo. Também uma pessoa sem instrução não acha surpreendente que um determinado corpo pode numa vez causar a sensação de calor na nossa mão e numa outra ocasião pode provocar a sensação de frio. Para o físico esta propriedade de corpos poderem provocar sensações térmicas diferentes é algo surpreendente. Pensando bem, este fato é extremamente notável, pois, na descrição mecânica macroscópica, não temos nenhuma grandeza que poderia ser associada a estas sensações térmicas: Quando separarmos mentalmente um volume relativamente grande de um fluido em escoamento, encontraremos em geral dentro deste volume variações de densidade e velocidade. Na medida em que reduzirmos o tamanho do volume escolhido, as condições físicas tendem a ser mais uniformes. Então deveríamos esperar que, no limite, quando o tamanho do volume vá para zero, não resta nenhuma heterogeneidade e consequentemente posição, velocidade e densidade deveriam ser tudo que poderia ser dito sobre a matéria dentro do volume. Então não há lugar para grandezas que poderiam ser associadas ao quente e frio. Mas, isto não é o fato! Algo deve estar errado com este processo de limite. A tendência de crescente homogeneidade na redução do volume não deve persistir até o ponto do volume zero. Hoje se sabe que a matéria é composta de átomos e moléculas. Então, quando o volume escolhido atinge um tamanho comparável ao tamanho de moléculas, a uniformidade e simplicidade terminam e isto explica a existência da estrutura interna da matéria. Mas quando a termodinâmica foi criada, este fato não era conhecido. A beleza da teoria termodinâmica reside justamente no fato de que ela consegue introduzir as grandezas que faltam para formular a dinâmica da matéria contínua sem depender do conhecimento dos detalhes microscópicos. Este método é chamado método fenomenológico.

As grandezas novas que a termodinâmica acrescenta são essencialmente duas:

1) A *energia interna*: Na mecânica, observa-se frequentemente que a energia mecânica não é conservada. Na termodinâmica, explica-se esta não conservação como uma conversão de energia mecânica em energia dos graus microscópicos de liberdade. Esta explicação leva à introdução da *energia interna*.

2) A *entropia*: Enquanto a energia é uma grandeza com uma lei de conservação, a entropia pode ser imaginada como se fosse uma substância que não pode ser destruída, mas que pode ser criada. A criação de entropia é associada a *processos irreversíveis*.

A termodinâmica introduz, além da energia interna e da entropia, também outras grandezas fundamentais como a *temperatura*, e os *potenciais químico*; mas estas grandezas podem ser

consideradas secundárias no sentido de serem deriváveis da energia interna e da entropia. Além destas mais fundamentais, definem-se também grandezas como compressibilidades, capacidades térmicas, etc..

As afirmações da termodinâmica, em sua forma geral, consistem na existência da energia interna, da entropia e na descrição de certas propriedades gerais destas grandezas e em consequentes relações entre grandezas secundárias. Mas a termodinâmica não diz qual é a energia interna e a entropia para um dado sistema. Para aplicarmos a teoria a um sistema concreto, temos que medir estas grandezas ou calculá-las com modelos da *mecânica estatística*.

A mecânica estatística é a teoria que explica os fenômenos térmicos aplicando a mecânica no nível microscópico. O fato de que a termodinâmica fenomenológica não utiliza conhecimentos do mundo microscópico é uma fraqueza e uma virtude ao mesmo tempo. É uma fraqueza, ou um ponto negativo, porque as grandezas novas (energia interna, entropia e temperatura) não recebem uma interpretação. Dos fenômenos observados, extraí-se meramente a conclusão de que estas grandezas existem e de que elas têm certas propriedades gerais. Isto torna a termodinâmica uma teoria um tanto formal e abstrata. Por outro lado, esta ausência de interpretação em termos de movimentos de moléculas e átomos torna a termodinâmica uma teoria muito robusta e universal porque o que esta teoria diz não depende dos detalhes microscópicos.

A termodinâmica tem duas partes: 1) a termodinâmica do equilíbrio e 2) a termodinâmica fora do equilíbrio. Na termodinâmica fora do equilíbrio temos que introduzir ainda mais grandezas como condutividade térmica, viscosidade, coeficientes eletro-térmicos, etc. . Na maior parte deste curso trataremos do caso de equilíbrio.

Iniciamos esta introdução com a frase: "A termodinâmica acrescenta novas grandezas na descrição macroscópica de corpos compostos de distribuições contínuas de matéria". Mais tarde neste curso, veremos que a noção de matéria pode ser às vezes estendida a objetos estranhos como, por exemplo, campos de radiação eletromagnética. Também a condição de se tratar de corpos macroscópicos pode às vezes receber uma interpretação um tanto relativa. A termodinâmica criada pelos fundadores Julius Robert Mayer, James Prescott Joule, Hermann von Helmholtz, William Thomson (Lord Kelvin), Sadi Carnot e Rudolf Clausius tratava realmente de corpos macroscópicos. Mas hoje existem generalizações em que o método é aplicado em sistemas microscópicos. Por exemplo, pode-se aplicar a termodinâmica para descrever núcleos de átomos. Embora o núcleo seja muito pequeno, as partículas dentro dele são menores ainda. Para núcleos de grandes números atômicos ($A >> 1$) é bastante razoável descrever o núcleo como uma gota de um líquido contínuo. Com isto ignora-se toda a complexa estrutura dentro do núcleo. Mas em compensação há que se introduzirem grandezas internas como temperatura e entropia. Então o que podemos notar como características comuns nos sistemas térmicos são os seguintes fatos: 1) Trata-se de sistemas que descrevemos com poucas grandezas primárias. Mas na verdade precisar-se-ia de muitas grandezas microscópicas para uma descrição completa em termos de uma teoria elementar. 2) No lugar da descrição completa elementar, a termodinâmica oferece poucas grandezas adicionais para se descreverem os efeitos das inúmeras complicações microscópicas. Uma terceira propriedade é fundamental e condição para uma descrição termodinâmica: o sistema tem a tendência de se mover para um *estado de equilíbrio*.

1.2 Estados de equilíbrio termodinâmico

Se mantivermos um sistema macroscópico sob condições externas constantes no tempo, observaremos para a grande maioria dos sistemas que eles atingem um estado no qual não podemos notar qualquer movimento ou qualquer mudança macroscópica. Este tipo de estado é chamado de *estado de equilíbrio termodinâmico.*

É importante notar que na definição do estado de equilíbrio termodinâmico entra não apenas o comportamento do sistema estudado, mas também o ambiente do sistema. Estados sem movimentos ou qualquer mudança macroscópica do sistema que são mantidos com ajuda de mudanças no ambiente não são considerados estados de equilíbrio, mas são chamados *estados estacionários*. Um exemplo de um estado estacionário é o estado de uma resistência elétrica ligada a uma bateria. Após certo tempo de ligação, o estado da resistência não mostra qualquer mudança. Mas, a bateria tem que mudar seu estado para manter o estado estacionário do resistor. No resistor ter-se-ia um fluxo de carga elétrica que é mantido constante com a ajuda das mudanças que ocorrem na bateria. Nestes estados temos fluxos macroscópicos no sistema. O aparecimento de fluxos macroscópicos não é, no entanto, um critério para se distinguirem estados de equilíbrio dos estados estacionários: existem estados de equilíbrio com fluxos macroscópicos não nulos. Exemplos são fluxos elétricos em supercondutores, fluxos de matéria em superfluidos e fluxos de energia eletromagnética em configurações estáticas de campos elétricos e magnéticos. A própria pressão hidrostática constitui um fluxo de momento linear que é diferente de zero mesmo em sistemas em equilíbrio.

Usamos a palavra "*estado*". Temos que dar algumas explicações a respeito do uso desta palavra: embora não exista uma definição geral e obrigatória do conceito de *estado* na física, podemos observar que *estado* é geralmente usado no sentido de que o comportamento futuro ($t > t_0$) de um sistema é determinado de maneira única pelo *estado* do sistema num dado instante t_0 e pelas condições externas que impomos sobre o sistema a partir deste instante. Com isso queremos indicar que o futuro comportamento do sistema não depende da história anterior ao instante t_0. A termodinâmica de equilíbrio trata exclusivamente de sistemas que atingem este tipo de *estado de equilíbrio sem memória*. Com isso temos que excluir infelizmente um grande número de sistemas interessantes: por exemplo, uma amostra de aço de uma dada composição química com um dado volume e uma dada temperatura (antecipando este conceito que vamos definir só mais adiante) terá propriedades bem diferentes se ela foi aquecida anteriormente e esfriada abruptamente ou se ela simplesmente esfriou lentamente depois da sua formação a partir de uma mistura líquida de materiais. Há livros que nestes casos citam a desculpa de que estes sistemas na verdade também tenderiam a um verdadeiro estado de equilíbrio termodinâmico sem memória do passado se se esperasse um tempo suficiente. Mas este argumento não nos consola se o tempo de espera necessário for da ordem de 10^9 anos. Há ainda uma outra saída deste problema: poderíamos tentar aumentar a dimensão do espaço que descreve os estados de equilíbrio. No caso do aço poderíamos introduzir, além das grandezas citadas (composição química, volume e temperatura), uma concentração de certos tipos de defeitos cristalinos. É

naturalmente questionável se isso é possível a um nível puramente macroscópico. Mas vamos supor que conseguimos introduzir esta concentração fenomenologicamente. Com isso podemos talvez eliminar a dependência da história passada do sistema. Mas pode ser que a concentração destes defeitos cristalinos ainda não seja suficiente para esta finalidade e que teríamos que introduzir parâmetros que descrevem o material ainda mais detalhadamente. Pode ser que cheguemos neste processo de procurar descrições cada vez mais detalhadas a um fim autoconsistente. Pode ser também que o detalhamento cresça tanto que sairíamos do nível macroscópico da descrição.

O conceito de *estado de equilíbrio termodinâmico* inclui então as seguintes propriedades, além da ausência de mudanças macroscópicas:

1) O estado pode ser caracterizado por um número pequeno de grandezas macroscópicas (muito pequeno em comparação com o número de graus de liberdade microscópicos).

2) O sistema não tem memória do passado.

Além dos estados de equilíbrio termodinâmico existem outros estados que são estudados na termodinâmica fora do equilíbrio. Estes estados fora do equilíbrio requerem geralmente um número bem maior de parâmetros para sua caracterização. Mesmo os estados de equilíbrio podem tornar-se estados fora do equilíbrio se mudarmos as condições externas do sistema. Pensemos, por exemplo, num cilindro fechado cujo interior é dividido em duas partes por um pistão parafusado firmemente na parede do cilindro. As partes contêm, cada uma, uma certa quantia de gás. Com o pistão fixo podemos ter estados de equilíbrio termodinâmico que são caracterizados pelos volumes e pressões dos gases. No momento em que soltarmos o pistão, o estado em geral não será mais de equilíbrio. O sistema iria então procurar um novo estado de equilíbrio no qual as pressões dos gases seriam iguais. A termodinâmica trata da determinação dos novos estados de equilíbrio que resultam depois de uma remoção de vínculos externos que seguravam o sistema num equilíbrio condicionado a este vínculo.

O que pode ser considerado um estado de equilíbrio depende também da escala de tempo adotado. No exemplo de um cilindro que é separado em dois compartimentos por meio de um pistão parafusado na parede falamos acima que um estado com dois gases com pressões diferentes seria um estado de equilíbrio enquanto o pistão estiver parafusado. De fato, medindo as pressões diversas vezes com intervalos de algumas horas não notaríamos alterações nos valores. Mas, se deixássemos este cilindro algumas dezenas de anos, as pressões nos dois compartimentos iriam se igualar. Mesmo com um pistão bem vedado, teria uma pequena troca de matéria através de minúsculas fendas. Então quando falarmos de um estado de equilíbrio, temos que pensar num certo tempo característico $\tau_{Laboratório}$ das nossas experiências no laboratório. No sistema devem existir somente processos com tempos característicos, ou muito menores, ou muito maiores que $\tau_{Laboratório}$. Os processos rápidos têm tempos muito menores e os processos lentos têm tempos muito maiores; $\tau_{rápido} << \tau_{Laboratório}$ e $\tau_{lento} >> \tau_{Laboratório}$. Num estado de equilíbrio todos os processos rápidos já ocorreram e os processos lentos ainda não ocorreram.

1.3 A História da Termodinâmica

Bernhard Lesche

Fenômenos térmicos são conhecidos de longa data. A palavra θαλπος do grego antigo significa *calo*r. Mas a situação é parecida com a da óptica. Luz era conhecida de longa data, mas não se tinha uma idéia clara da natureza da luz. Para os fenômenos térmicos também não existia uma teoria consistente na antiguidade. Mas máquinas térmicas já existiam. Ktesibios (Κτησίβιος) (285–222 antes de Cristo) inventou uma máquina a vapor que foi também construída por Heron de Alexandria (Ἥρων ὁ Ἀλεξανδρεύς) (10–70). Esta máquina usava propulsão de foguete com dois jatos de vapor como mostra a figura 1.1.

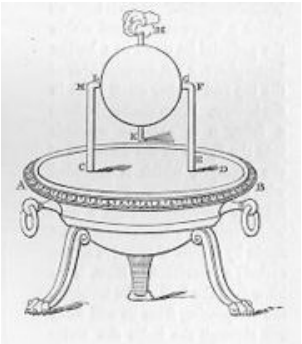


Fig. 1.1 Máquina a vapor inventada uns 200 anos antes de Cristo

Os filósofos ou cientistas gregos poderiam ter desenvolvido a física e especialmente a termodinâmica. Faltavam apenas alguns ingredientes, especialmente a álgebra. Antes que estes ingredientes pudessem ser acrescentados, o mundo grego desapareceu e foi substituído pelo Império Romano. Os romanos não tinham interesses desta natureza. Legislação e organização estatal eram os pilares do poder romano. Rapidamente o Império Romano degradou moralmente, a vida tornou-se insuportável. A salvação era uma nova religião. O mundo antigo mergulhou numa loucura religiosa. Em 529 o Imperador Justiniano mandou fechar as escolas de filosofia em Atenas[1]. Intensos movimentos migratórios de populações e formações de grupos étnicos envolvendo Cimbros, Teutões, Anglos, Saxões, Godos, Vândalos, Hunos, Árabes e Longobardos reestruturavam o mundo. Não havia condições para um desenvolvimento de ciências.

Na idade média os árabes conservaram ainda os antigos conhecimentos e, pelo contato com a Índia, acrescentaram a álgebra e o sistema numérico que usamos hoje. Dois gigantes da ciência se destacaram no mundo árabe: Alhacen [2] e Avicenna[3] . Ambos desenvolveram o método científico e deram grandes contribuições para a física; inclusive formularam o princípio de inércia uns 600 anos antes de Galileo Galilei. Avicenna deu importantes contribuições para a termodinâmica: ele inventou um termômetro a gás, a destilação de água e trocadores de calor. No entanto, não foi possível gerar uma tradição científica duradoura. Venceram as opiniões fanáticas que viam no Alcorão a verdade absoluta dispensando a necessidade de filosofia. O filósofo importante Averroes[4] , que conseguiu trabalhar graças à proteção de nobres liberais para os quais prestava serviços médicos, teve que ser exilado por pressão da oposição fanática.

---

[1] Bertrand Russell *História da Filosofia Ocidental.*

[2] Alhacen Abū Alī al-Ḥasan ibn al-Ḥasan ibn al-Haytham (Persian : ابن هيثم,)* 965 em Basra, † 1039 emin Cairo.

[3] Avicenna Abū Alī Sīnā (ابوعلى سينا) * 980 em Afshana (Persia) † 1037

[4] Ibn Rushd (ابن رشد)*1126 Cordoba †1198 rrakech, um nos mais influentes filósofos na Europa

Poder-se-ia dizer que entre Avicenna e Averroes houve uns 150 anos que teriam sido suficientes para desenvolver o cálculo diferencial, a mecânica e a termodinâmica. Por que isto não aconteceu? Havia fatores que tornavam o progresso das ciências mais lento. A motivação estimuladora por aplicações práticas era relativamente pequena em tempos de trabalho escravo[5] e numa sociedade feudal. Especialmente não havia muita motivação para o desenvolvimento de máquinas térmicas. Mas existe ainda outro fator, pois não se deve subestimar a capacidade do ser humano de se entusiasmar pela pura questão de entender o mundo sem nenhuma perspectiva de lucro. O segundo fator, que tornou o andar das ciências lento, era a falta de comunicação. Não havia ainda a reprodução mecânica de textos com tipos que pudessem ser trocados. Cópias de publicações eram feitas à mão. Com isto o conjunto de pesquisadores não se multiplicava com tanta facilidade e a evolução das ideias era mais lenta. A invenção de Gutenberg (1436) foi um elemento essencial para o desenvolvimento rápido das ciências a partir da época do renascimento (Renaissance).

Na termodinâmica têm-se as primeiras descobertas na era moderna, no século 17. Evangelista Torricelli e Otto von Guericke investigaram pressão. As pesquisas de Torricelli (1643) eram motivadas por fabricantes de bombas de água. Eles não conseguiam entender por que as bombas de sucção conseguiam levantar a água apenas 10 m. As bombas de água eram na época instrumentos extremamente importantes. Elas eram empregadas na mineração para eliminar água das minas. Por sua vez, a mineração era uma atividade importante na época da Guerra dos Trinta Anos (1618-1648). A matéria-prima dos canhões e do dinheiro[6] dependia disso. Esta guerra quase erradicou a população nas regiões que constituem a atual Alemanha e deixou a Europa num estado de miséria com epidemias de febre tifóide, disenteria, tifo e peste. Pode-se atribuir a morte precoce de Torricelli (febre tifóide) a esta situação lamentável. É surpreendente que a construção da bomba de vácuo de von Guericke na Alemanha foi feita apenas um ano após o fim desta guerra devastadora. Mas há uma explicação para este fato. Em 1640 Friedrich Wilhelm von Hohenzollern ("der Große Kurfürst") assumiu o governo na Prússia[7]. Ele logo montou um exército do Estado[8] e conseguiu manter as tropas mercenárias combatentes na Guerra dos Trinta Anos fora da Prússia. A Prússia rapidamente criou uma ordem interna com boa infraestrutura[7].

Em 1662 Huygens[9] descobriu pressão negativa em líquidos em estados metaestáveis. Na Inglaterra Boyle e Hooke, estimulados pelos resultados de Guericke, investigaram gases sistematicamente. Entre 1676 e 1679 Denis Papin trabalhou com Robert Boyle em Londres e nesta época inventou a panela de pressão. Os movimentos da alavanca da válvula de segurança desta panela levavam Papin à invenção de uma máquina a vapor (em 1690 enquanto vivia como Huguenot refugiado em Magdeburg – Prussia). Seguiu um intervalo de várias invenções práticas relacionadas a máquinas a vapor e de turbinas, mas há pouco

---

[5] Avicenna possuía escravos.

[6] Na Europa as primeiras cédulas monetárias de papel apareceram na Suécia em 1661. Na China e no mundo árabe já existiam cédulas anteriormente.

[7] Thomas Carlyle: *Frederick the Great Vol I* Chapman and Hall (London) 1872.

[8] As tropas combatendo na Guerra dos Trinta Anos eram, na linguagem moderna, "terceirizadas" e se auto-sustentavam com saques. Isto era uma das razões por que esta guerra era tão devastadora para a população.

[9] C. Huygens, Extrait d´une lettre de M. Hugens de l´Académie Royale des Sciences à l´auteur de ce journal, touchant les phénomènes de l´eau purgée dáir. J. des Sçavants, 25 juillet 1672. Tradução para o inglês: Phil. Trans. 7 (1672) 5027-5030.

avanço nos fundamentos da termodinâmica. O que faltava para um maior avanço eram desenvolvimentos na mecânica. As noções de energia e trabalho tinham que ser criadas e estabelecidas firmemente para se poder criar um arsenal consistente de noções básicas da termodinâmica. Os pesquisadores usavam palavras sugestivas associando a estas palavras ideias intuitivas, mas não se tinha um sistema de noções bem definidas. Por exemplo, existe uma publicação sem assinatura de autor publicada em 1701 nas "Philosophical Transactions of the Royal Society of London"[10] na qual a palavra *calor* era nitidamente usada como sinônimo de temperatura. A confusão de noções e palavras continuou até o início do século 19. Ao calor era frequentemente associada a ideia de uma substância indestrutível o "calórico".

Um passo importante na formação das noções adequadas foi a introdução do conceito de "vis viva" por Gottfried Wilhelm Leibniz. Leibniz percebeu que num sistema de N massas puntiformes sem interação a soma

$$\sum_{k=1}^{N} m_k \left(\vec{v}_k\right)^2$$

é uma grandeza conservada. Ele deu o nome de vis viva a esta grandeza. Somente no século 19 acrescentou-se o fator ½ nesta soma para formar aquilo que chamamos hoje de *energia cinética*[11]. Leibniz expressou a opinião que calor seria fruto do movimento randômico dos constituintes da matéria.

Uma idéia semelhante foi formulada por Daniel Bernoulli em 1738 na sua famosa teoria da hidrodinâmica. Daniel Bernoulli desenvolveu uma primeira tentativa de uma teoria cinética dos gases e descreveu o que chamamos hoje de energia interna, mas chamando esta grandeza de calor.

Um militar, Sir Benjamin Thompson (Count Rumford), uma personalidade interessante[12] , fez uma observação que ajudou enormemente na criação dos conceitos adequados na termodinâmica (1798). Na fabricação de canhões, ele percebeu que os tarugos de metal esquentavam na hora de abrir o furo central do canhão. Rumford não se contentou com uma simples observação. Ele logo começou uma investigação sistemática do fenômeno. De fato, Rumford se tornou cientista profissional. No caso dos canhões, ele mergulhou os tarugos em água e usou propositadamente brocas cegas. O calor gerado pela rotação das brocas era tanto que a água entrava em ebulição. Rumford percebeu que se podia acrescentar água e fervê-la indefinidamente. Isto não parecia compatível com a idéia do calórico, pois o calórico (uma substância conservada) deveria acabar num momento. Ficou evidente que o atrito das brocas cegas transformava trabalho mecânico em calor.

A formulação da primeira lei da termodinâmica, que expressa conservação de energia e define calor, demorou ainda uns 40 a 50 anos. Foram vários cientistas que contribuíram, muitas vezes independentemente depois de Rumford: William Hyde Wollaston (1805), Peter Ewart (1813), Benoit Paul Émile Clapeyron (1834-43), Germain Henri Hess (1840),

---

[10] Acredita-se que o autor era Sir Isaac Newton. Compare Eugene F. Adiutori "Origins of the Heat Transfer Coefficient" Mechanical Engineering August 1990 p.46 – 50.

[11] Gaspard-Gustave de Coriolis (1829)

[12] Quem bebe cerveja num Biergarten no Englischer Garten em Munique deve agradecer ao Count Rumford, pois foi ele que fundou este belo parque.

Julius Robert von Mayer (1842), James Prescott Joule (1843), Ludwig August Colding (1843), Sir William Robert Grove (1846), Hermann Ludwig Ferdinand von Helmholtz (1847), Rudolf Julius Emanuel Clausius (1850). A primeira determinação do equivalente mecânico da caloria foi feita pelo médico Julius Robert von Mayer em 1842. A ideia da conservação de energia que levou Mayer a fazer estas medidas nasceu da observação, feita numa viagem, de que nas regiões tropicais o sangue arterial das pessoas era mais claro. Ele concluiu que no clima quente o metabolismo precisava ser menos intenso para poder manter a temperatura corporal. Na época este trabalho de Mayer não foi devidamente reconhecido. É um mérito de John Tyndall fazer justiça pouco antes da morte de Mayer. A fama de ter medido o equivalente mecânico da caloria ficou com James Prescott Joule. Fora da questão de prioridade, esta fama não é injusta, pois Joule dedicou a sua vida a esta questão investindo esforços para aumentar a precisão das medidas. Hoje parece surpreendente que na época os trabalhos de Mayer e Joule foram recebidos de forma céptica.

Na formulação da primeira lei dada por Helmholtz, a *energia* figurava como uma entidade universal que pertencia tanto à mecânica como ao eletromagnetismo e à termodinâmica. Hoje a palavra *energia* é frequentemente usada por pessoas que não fazem ideia do que ela significa[13] e nem das dificuldades vencidas para a formação desta noção. A palavra ἐνέργεια (ação, eficácia, força, atividade, atuação) aparece nos textos de Aristóteles. Parece que Alhacen usou a palavra no sentido de uma grandeza física que seria a única propriedade perceptível das partículas que compõem a luz[14] . Isto mostra uma intuição admirável de Alhacen. Mas, faltavam definições desta grandeza em termos de prescrições de processos de medida. A situação no século 19 já era outra. Nesta época existiam expressões definidas da energia. Em 1833 William Rowan Hamilton criou sua formulação da dinâmica e esta revelou uma ligação entre energia e evolução temporal de um sistema. Hoje, com a Mecânica Quântica, temos de fato condições de entender a verdadeira natureza de energia: valores de energia são, na verdade, frequências angulares e todo desenvolvimento temporal de sistemas é fruto de interferências de estados com diferentes valores de energia.

O nascimento da segunda lei da termodinâmica ficou bem no meio do desenvolvimento da primeira lei. Em 1824 Nicolas Léonard Sadi Carnot publicou seu tratado "*Réflexions sur la puissance motrice du feu et sur les machines propres à développer cette puissance*". O importante desta obra foi a introdução dos conceitos de processo reversível e a percepção que irreversibilidade era acompanhada por perdas de eficiência de máquinas. Perdas nas máquinas, isto significa perdas de energia. Esta constatação causou tremenda confusão na formação dos conceitos. Como pode haver perda de energia se esta é conservada? Clapeyron notou que, no aquecimento de uma panela com água com uma chama de gás com mais de mil graus, havia perda de vis viva. Mas, com o tempo ficou claro que estas perdas não correspondiam a uma destruição de energia, mas uma transformação para uma forma

[13] Por exemplo é bastante comum encontrar pessoas, até com um nível de formação elevado, que confundem energia com carga elétrica.

[14] Rashed, Roshdi (2007), "The Celestial Kinematics of Ibn al-Haytham", *Arabic Sciences and Philosophy* (Cambridge University Press) **17**: 7–55, doi:10.1017/S0957423907000355 ("In his optics ''the smallest parts of light'', as he calls them, retain only properties that can be treated by geometry and verified by experiment; they lack all sensible qualities except energy.")

não aproveitável. Em 1850 Rudolf Julius Emanuel Clausius formulou finalmente a primeira e a segunda lei da termodinâmica juntas deixando a situação clara.

As peças do quebra-cabeça começaram de se juntar. Nesta época já era claro que as escalas de temperatura baseadas na dilatação de diferentes substâncias não mantinham uniformidade relativa. Pierre Louis Dulong tinha feito comparações de termômetros com precisão. Em 1848 William Thomson (Lord Kelvin) percebeu que a segunda lei da termodinâmica permitia definir uma escala de temperatura independente de propriedades de materiais. A termodinâmica clássica chegou finalmente ao seu ponto de perfeição com a invenção da entropia por Clausius. Este passo dependia fortemente do desenvolvimento do cálculo diferencial. Depois da descoberta do cálculo diferencial por Newton e Leibniz, houve uma explosão de trabalhos na matemática. O século 18, que na física mostra ainda um crescimento lento, contribuiu bastante com os trabalhos de Leonhard Paul Euler (1707 – 1783) e o início do século 19, com Joseph-Louis Lagrange (1736 – 1813), Johann Friedrich Pfaff (1765 – 1825), Johann Carl Friedrich Gauss (1777 – 1855). Com os trabalhos destes e outros matemáticos, o cálculo já era uma ferramenta cotidiana quando Clausius inventou a entropia. Posteriormente houve ainda uma outra contribuição de um matemático. Em 1909 Constantin Carathéodory formulou a termodinâmica de forma elegante introduzindo o conceito de *acessibilidade adiabática*.

Paralelamente à conquista das leis básicas I e II da termodinâmica apareceram tentativas de explicar os fenômenos térmicos microscopicamente em termos de átomos e moléculas. Os pesquisadores John Dalton, Lorenzo Romano Amedeo Carlo Avogadro di Quaregna e di Cerreto, John Herapath, John James Waterston**,** Johann Josef Loschmidt, Rudolf Julius Emanuel Clausius, August Karl Krönig, James Clerk Maxwell, Josiah Willard Gibbs, Ludwig Eduard Boltzmann, Jean Baptiste Perrin, Max Planck e Albert Einstein contribuíram para este desenvolvimento. Especialmente Ludwig Eduard Boltzmann e Josiah Willard Gibbs deram contribuições valiosas. Boltzmann deu, entre outras coisas, uma interpretação microscópica da entropia e Gibbs criou uma nova área da Física: a Mecânica Estatística.

As contribuições de Gibbs para a Física Térmica são enormes. Ele não só criou a Mecânica Estatística, mas também introduziu os potenciais termodinâmicos e estendeu a termodinâmica a sistemas com troca de partículas. Este último passo transformou a termodinâmica numa das principais ferramentas da Química.

A termodinâmica tem desempenhado um papel importante no desenvolvimento da Física. A investigação das propriedades da radiação térmica levou ao descobrimento da Mecânica Quântica[15]. A tentativa de gerar temperaturas cada vez mais baixas levou à descoberta da supercondutividade[16] e da superfluidez[17]. Efeitos de suma importância na Física de padrões e medidas, como o efeito Hall Quântico, só podem ser observados com baixas temperaturas. Modernos relógios atômicos (fountain clocks) usam átomos ultrafrios.

---

[15] Planck, Max. (1900). *"Entropy and Temperature of Radiant Heat."* Annalen der Physik, vol. 1. no 4. April, pg. 719-37.

[16] Kamerlingh Onnes, H., "The Superconductivity of Mercury." *Comm. Phys. Lab. Univ. Leiden*; Nos. 122 and 124, 1911.

[17] Pyotr Kapitsa , John F. Allen, and Don Misener (1937)

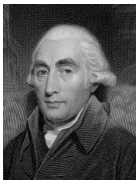
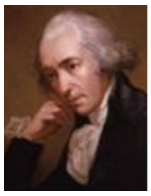
A Física Térmica se diversificou em vários ramos. A teoria das transições de fase ocupou muitos pesquisadores e deu até interessantes contribuições para a teoria quântica de campos (Leo P. Kadanoff e Kenneth Geddes Wilson). Sistemas fora do equilíbrio são de interesse e permitem concluir sobre questões como a origem da vida (Lars Onsager, Ilya Prigogine). Outra pesquisa, que é no momento ativa, trata da possibilidade de se determinarem valores de diferenças de potenciais como a *energia livre*, com ajuda de médias tomadas de muitas experiências com processos irreversíveis (Trabalhos de Denis Evans e Christopher Jarzynski). Neste curso de Introdução à Termodinâmica aprenderemos como tais diferenças podem ser determinadas com processos reversíveis. Mas processos irreversíveis também podem ser usados. Finalmente a Termodinâmica entrou também no tema da Cosmologia e da Teoria da Gravitação (Theodore A. Jacobson, Jacob David Bekenstein).

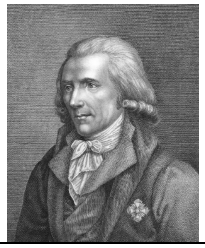
A seguinte tabela de pesquisadores fornece uma visão desde as invenções da Grécia antiga até os tempos modernos. (imagens da Wikipedia)

Ano de nascimento e morte	Pesquisador	Contribuição para a termodinâmica	Outras contribuições e itens do currículo
-285 -222	Ktesibios Κτησίβιος	Primeira máquina a vapor, bombas e pesquisa sobre ar comprimido.	Um barbeiro, que começou sua carreira de engenheiro com a invenção de um espelho ajustável, inventou o sifão, um órgão e até um canhão. Construiu um relógio hidráulico bastante preciso, .
+10 +70	Heron de Alexandria (Ἥρων ὁ Ἀλεξανδρεύς)	Construiu a máquina a vapor de Ktesibios	Fez diversas invenções práticas.
+980 +1037	Avicenna (Abū Alī Sīnā ابو علی سینا)	Inventou o termômetro a gás e a destilação assim como trocadores de calor.	Pai da medicina moderna, ele introduziu métodos experimentais sistemáticos na medicina. Inventou a extração de óleos essenciais de plantas e usou estes óleos como medicamentos. Criou a psicanálise e a geologia; tem contribuições importantes na lógica e filosofia. Na mecânica, formulou o princípio de inércia.
1572 1633	Cornelis Jacobszoon Drebbel	Inventou um termostato.	Construiu telescópios e microscópios e vários submarinos e levou o rei James I da Inglaterra a um passeio subaquático no rio Tâmisa.

1602 1686	Otto von Guericke	Construiu uma bomba de vácuo (1649), enterrou a hipótese do "horror vacui" com a famosa experiência dos hemisférios de Magdeburg.	Foi Prefeito de Magdeburg, fez o primeiro uso do barômetro para previsão de tempo, inventou o primeiro gerador eletrostático.
1608 1647	Evangelista Torricelli	Em 1643 inventou o barômetro de mercúrio.	Determinou a área de uma ciclóide, fez estudos de hidro-dinâmica, construiu lentes, telescópios e microscópios. Explicou as causas do vento.
1627 1691	Robert Boyle	Fez melhoramentos da bomba de v. Guericke. Lei de Boyle $PV=const.$ para gases com $T=const.$	Investigações de química.
1623 1668	Henry Power	Formulou a lei de Boyle	
1629 1695	Christiaan Huygens	Descobriu pressão negativa em mercúrio num estado metaestável.	Importantes contribuições para a mecânica: força centrífuga, colisões elásticas, pêndulos. Inventou o relógio de pêndulo. Formulou uma teoria ondulatória da luz, investigou birrefringência e explicou o fenômeno com polarização. Fez várias descobertas astronômicas. Escreveu o primeiro livro de probabilidade.
1635 1703	Robert Hooke	Colaborou com Boyle, investigou a pressão atmosférica em dependência com a altitude geográfica.	Formulou a lei da inércia com a forma das trajetórias de partículas livres, hipótese da gravitação que cai com a distância, lei de Hooke (elasticidade), descobriu uma estrela dupla. Contribuiu para a biologia, criou a noção de célula.
1644 1710	Olé Christensen Rømer	Inventou uma das primeiras escalas de temperatura (usada para a escala de Farenheit).	Concluiu com medidas astronômicas que a luz tem uma velocidade finita.

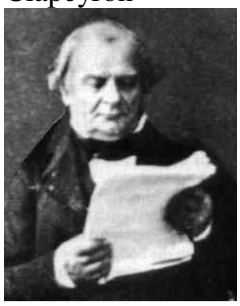
1647 1712	Denis Papin	Inventou a panela de pressão e uma máquina a vapor.	Construiu o primeiro navio movido por uma máquina a vapor. Colaborou com Boyle, Huygens e G. Leibniz.
1648 1716	Gottfried Wilhelm Leibniz	Introduziu a "vis viva" e colaborou com Papin na construção de uma máquina a vapor.	Foi diplomata e filósofo com importantes contribuições para a matemática: sistema binário, cálculo diferencial e integral (com Newton), contribuições para geometria.
1650 1715	Thomas Savery	Patenteou uma máquina a vapor que bombeava água.	Inventou uma máquina para polimento. O parlamento inglês estendeu a validade da patente da máquina a vapor de Savery (Fire Enguine Act). Isto atrapalhou os progressos nesta área.
1663 1705	Guillaume Amontons	Encontrou a lei dos gases perfeitos de forma semi-quantitativa, construiu termômetros, barômetros e higrômetros e especulou sobre um zero absoluto de temperatura.	Pesquisou sobre atrito entre sólidos.
1664 1729	Thomas Newcomen	Inventou uma máquina a vapor muito superior à máquina de Savery, mas, por causa do Fire Enguine Act, foi forçado a colaborar com Savery.	
1686 1736	Daniel Gabriel Fahrenheit	Em 1724 define uma escala de temperatura.	
1700 1782	Daniel Bernoulli	Primeira tentativa de uma teoria cinética dos gases (1738)	Importantes contribuições na hidrodinâmica, mecânica e matemática. Daniel teve um desentendimento muito sério com o seu pai Johann Bernoulli. O pai chegou a publicar os resultados da hidrodinâmica de Daniel como plágio.

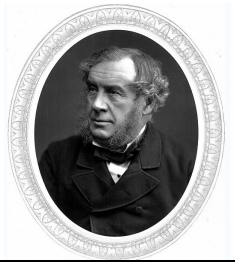
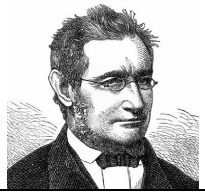
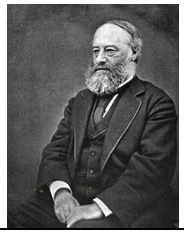
1701 1740	Anders Celsius	Investigou a dependência do ponto de fusão do gelo e o ponto de ebulição da água em dependência da altitude e introduziu a escala Celsius.	Astrônomo.
1710 1790	William Cullen	Em 1756 conseguiu a primeira geração artificial de baixas temperaturas.	Foi médico, químico e professor querido pelos alunos.
1728 1799	Joseph Black 	Em 1761 Black descobriu calor latente de transições de fase. Investigou calor específico de várias substâncias. Influenciou James Watt. Black foi o primeiro de falar de *equilíbrio termodinâmico*.	Professor de medicina, descobriu CO_2 e construiu uma balança analítica extremamente precisa.
1732 1796	Johan Carl Wilcke	Desenvolveu calorimetria, determinou o calor latente da transição gelo-água.	Trabalhou em eletricidade.
1734 1801	John Barber	Inventou uma turbina a gás.	
1736 1819	James Watt 	Inventou o condensador para aumento do rendimento de máquinas a vapor.	Foi engenheiro ativo, envolvido em inúmeras brigas por patentes inclusive com os seus empregados.
1742 1786	Carl Wilhelm Scheele	Em 1777 ele distinguiu troca de calor por radiação, por condução e por convecção.	Descobriu o oxigênio ("ar de fogo") antes de J. Priestley e descobriu molibdênio, tungstênio, bário e cloro. Desenvolveu um método de produzir fósforo em larga escala.
1743	Antoine-Laurent de Lavoisier	Em 1782 inventou o calorímetro de gelo.	Importantes contribuições para a química. Participação na elaboração do sistema métrico. Conservação de massa.
1746 1818	Gaspard Monge	Em 1784 fez a primeira liquefação de um gás (SO_2)	Foi matemático e inventor da geometria descritiva.
1746 1823	Jacques Alexandre	Investigou gases (lei de	Construiu balões e dirigíveis com

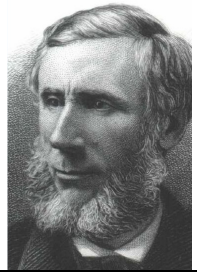
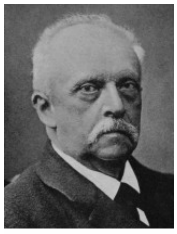
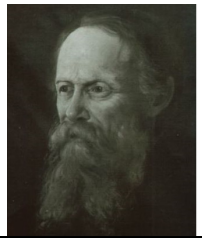
	César Charles	Charles V~T).	hidrogênio.
1749 1827	Pierre-Simon, marquis de Laplace	Em 1782 inventou o calorímetro de gelo. Mediu calores específicos. Explicou por que o cálculo da velocidade do som de Newton estava errado. Investigou tensão superficial.	Contribuiu em diversos campos: mecânica celeste, teoria de potencial, harmônicos esféricos, transformação de Laplaçe, teoria de probabilidade. Laplace respondeu à pergunta de Napoleão: "M. Laplace, on me dit que vous avez écrit ce volumineux ouvrage sur le système de l'Univers sans faire une seule fois mention de son Créateur" com "Sire, je n'ai pas eu besoin de cette hypothèse."
1753 1814	Sir Benjamin Thompson, Count Rumford 	Em 1798 matou a teoria calórica literalmente com canhões e preparou o caminho para a formulação da primeira lei. Investigou troca de calor por condução e convecção.	Lutou no lado real na revolução americana. Reorganizou o exército da Bavária, criou casas de trabalho e uma sopa nutritiva para pobres. Fundou o Englischer Garten em Munique. Estabeleceu um padrão para intensidade luminosa e inventou objetos práticos.
1755 1819	Oliver Evans	Em 1805 inventou um refrigerador. Criou uma máquina a vapor de alta pressão.	Fez várias invenções na indústria têxtil.
1766 1844	John Dalton	Formulo a lei de Dalton de soluções de gases. Defendeu a teoria atômica e determinou massas moleculares em 1803.	
1766 1832	Sir John Leslie	Estudou capilaridade. Em 1802 ele congelou água com ajuda de uma bomba de ar . Em 1804 estudou radiação térmica.	
1766 1828	William Hyde Wollaston	Em 1805 defende a teoria da conservação da vis viva	Descobriu dois elementos químicos e contribuiu na pesquisa sobre eletricidade e óptica.
1766 1849	Jacob Perkins	Em 1809 registrou patente de refrigerador com processo de compressão de vapores.	Foi engenheiro de alta criatividade. Na física contribuiu com a invenção de um medidor piezoelétrico de pressão e medidas da compressibilidade da água.

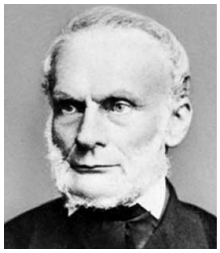
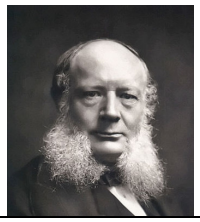
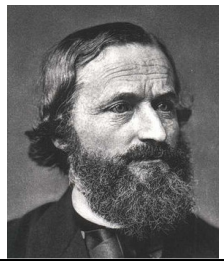
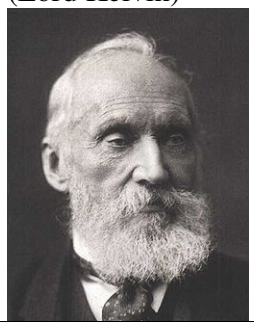
1767 1842	Peter Ewart	Em 1813 publicou um trabalho no qual ele defendia a idéia da conservação de energia.	Trabalhou sobre turbinas
1768 1830	Jean Baptiste Joseph Fourier	Introduziu os conceitos de fluxo e densidade de fluxo de calor e encontrou a lei de condução térmica (lei de Fourier). Considerou o balanço de radiação térmica entre sol, espaço e superfície terrestre (efeito estufa).	Antes de produzir resultados importantes na ciência, Fourier foi governador no Egito e prefeito numa cidade da França. Sua maior contribuição foi a análise de Fourier.
1770 1831	Thomas Johann Seebeck	Descobriu o Efeito termoelétrico	Descobriu o amalgama de potássio, observou propriedades magnéticas de níquel e cobalto e descobriu atividade óptica de soluções de açúcar.
1773 1858	Robert Brown	Em 1827 descobriu o movimento Brauniano.	Foi o botânico que descobriu o núcleo celular, o movimento do citoplasma, observou polinização e criou a Palinologia.
1774 1862	Jean-Baptiste Biot	Criou o critério de Biot na avaliação de sistemas com diferenças de temperatura.	Analisou meteoros caídos perto de l'Aigle (França) em 1803. Em 1804 construiu um balão junto com Gay-Lussac e investigou a atmosfera até a uma altura de 6,4km Em 1820 elaborou a lei de Biot-Savart.

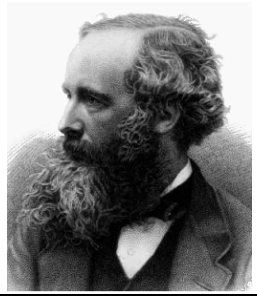
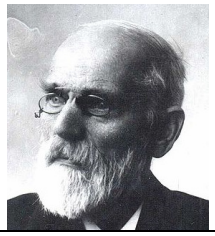
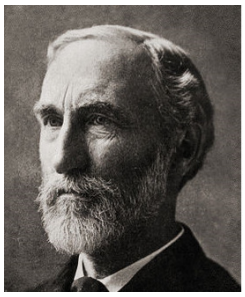
1776 1856	Lorenzo Romano Amedeo Carlo Avogadro di Quaregna e di Cerreto	Em 1811 formulou a hipótese de Avogadro: A razão de massas de gases do mesmo *V*, *P* e *T* é igual à razão das massas moleculares.	Professor de física da universidade de Turin, foi ativo também em movimentos revolucionários contra o rei da Sardenha.
1778 1850	Joseph Louis Gay-Lussac	Formulou a lei dos gases perfeitos em 1802.	Em 1804 construiu um balão junto com Biot e investigou a atmosfera até a uma altura de 6,4km. Descobriu o boro e mostrou que o iodo é um elemento. Desenvolveu técnicas químicas.
1784 1835	Leopoldo Nobili	Em 1831 mostrou junto com Melloni que radiação térmica pode ser polarizada, refletida e refratada como a luz.	
1785 1845	Jean Charles Athanase Peltier	Descobriu o efeito termoelétrico	
1785 1838	Pierre Louis Dulong	Estudou o calor molar de elementos metálicos e descobriu a lei de Dulong-Petit. Comparou o termômetro de gás com termômetro de mercúrio.	Fez importantes descobertas na química: HNO_2 , óxidos de fósforo, óxidos de nitrogênio, catálise com metais.
1790 1878	Robert Stirling	Em 1816 criou o recuperador de calor e a máquina de Stirling.	Foi Ministro da Igreja da Escócia. Construiu instrumentos ópticos.
1790 1868	John Herapath	Deu uma primeira, ainda que errônea, versão da teoria cinética dos gases em 1820.	
1791 1820	Alexis Thérèse Petit	Descobriu a Lei de Dulong-Petit, estimulou Carnot com trabalhos sobre rendimento de máquinas.	

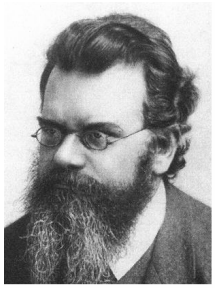
1791 1867	Michael Faraday	Estudou difusão. Liquefez vários gases. Investigou eletrólise. Em 1833 ele descobriu o primeiro termistor NTC (Sulfito de prata).	Introduziu o conceito de campo elétrico e magnético, linhas de força, descobriu a lei de indução, inventou o transformador, gaiola de Faraday, descobriu o efeito Faraday. Descobriu inúmeras substâncias químicas, por exemplo o benzeno.
17961832	Nicolas Léonard Sadi Carnot	Escreveu um trabalho fundamental sobre eficiência de máquinas térmicas. Introduziu o conceito de processo reversível.	
1798 1854	Macedonio Melloni	Em 1831 mostrou junto com Leopoldo Nobili que radiação térmica pode ser polarizada, refletida e refratada como a luz.	
1799 1864	Benoit Paul Émile Clapeyron 	Reformulou os resultados de Carnot sem usar a linguagem de "calórico". Em 1834 encontrou uma relação entre calor latente de transição de fase e inclinação da curva de vapor saturado. Formulou o problema de Stefan (determinação do avanço da fronteira de congelamento).	Trabalhou sobre estática de sólidos
1802 1850	Germain Henri Hess (Герман Иванович Гесс)	Deu em 1840 uma formulação química da primeira lei da termodinâmica.	Contribuiu em química.
1803 1855	John Gorrie	Inventou o ar condicionado (para curar doentes) em 1851.	
1805 1869	Thomas Graham	Estudou a difusão de gases (lei de Graham; a taxa de difusão ~ 1/raiz da massa molar).	Criou a química dos colóides e estabeleceu as bases para as máquinas modernas de hemodiálise.

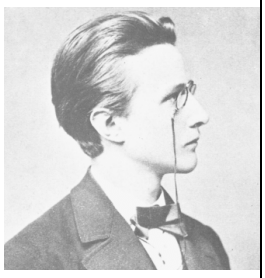
1808 1887	Felice Matteucci	Inventou uma máquina de combustão interna, precursora do motor Otto.	
1810 1878	Henri Victor Regnault	Fez inúmeras medidas termodinâmicas. Descobriu que os gases nem sempre obedecem à lei dos gases perfeitos.	Trabalhou em química orgânica. Deu contribuições para a fotografia.
1811 1883	John James Waterston	Em 1843 ele desenvolveu toda a teoria cinética dos gases corretamente, mas foi ridicularizado e esquecido.	
1811 1896	Sir William Robert Grove 	Em 1839 criou uma nova célula eletroquímica (célula de Grove). Em 1842 inventou a primeira célula de combustível e observou a dissociação térmica de vapor de água. Em 1846 formulou a conservação de energia.	Originalmente jurista, contribuiu também para a fotografia.
1814 1878	Julius Robert von Mayer 	Fez a primeira determinação do equivalente mecânico da caloria em 1842. Foi um dos pais da primeira lei da termodinâmica.	Explicou a produção de energia térmica pelos animais com sangue quente com a oxidação de nutrientes. Formulou a hipótese da fotossíntese.
1815 1888	Ludwig August Colding	Contribuiu par a descoberta da primeira lei da termodinâmica.	Investigou a compressibilidade da água.
1818 1889	James Prescott Joule 	Em 1840 formulou a lei de Joule, em 1843 determinou o equivalente mecânico da caloria. Foi um dos pais da primeira lei da termodinâmica.	

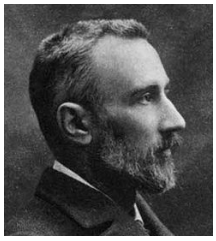
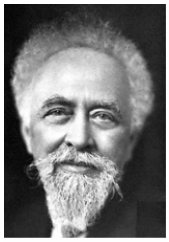
1820 1893	John Tyndall 	Fez estudos importantes sobre absorção de radiação térmica por gases. Consolidou a teoria do efeito estufa. Criou a Termoforesis.	Fez trabalhos experimentais sobre acústica. Desenvolveu um método de esterilização. Pesquisou o Efeito Tyndall (espalhamento por partículas). Estudou movimentos de geleiras.
1820 1872	William John Macquorn Rankine	Em 1849 cálculou a pressão de vapor saturado. Fez medidas de vapor. Trabalhou sobre calor específico de vapor saturado. Escreveu a relação entre calor, trabalho e variação da energia interna. Introduziu a escala Rankine de temperatura.	Trabalhou sobre ondas de choque e estática de solos. Criou a engenharia naval e estudou fatiga de materiais.
1821 1894	Hermann Ludwig Ferdinand von Helmholtz 	Em 1874 formulou a primeira lei da termodinâmica.	Deu contribuições fundamentais na acústica e oftalmologia. Trabalhou sobre eletromagnetismo. Helmholtz formou vários alunos famosos, entre eles Heinrich Hertz e Max Planck.
1821 1864	Eugenio Barsanti	Inventou uma máquina de combustão interna precursora do motor Otto.	
1821 1895	Johann Josef Loschmidt 	Determinou tamanhos de moléculas. Discutiu com Boltzmann o conceito de entropia. Estas discussões levaram Boltzmann à interpretação estatística da entropia.	Trabalhou sobre eletromagnetismo, óptica e química. Ele introduziu representações bidimensionais para moléculas. Ele representou o benzeno por um anel antes de Kekulé.

1822 1888	Rudolf Julius Emanuel Clausius 	Em 1850 formulou a primeira e a segunda lei da termodinâmica claramente. Em 1854 formulou o teorema de Clausius. Em 1857 estendeu a teoria cinética de Krönig e introduziu o caminho livre médio. Deduziu a equação de Clausius-Clapeyron. **Em 1865 introduziu a entropia.**	
1822 1879	August Karl Krönig	Em 1856 publicou um tratado sobre teoria cinética dos gases (provavelmente depois ter lido John James Waterston**).**	
1823 1883	Carl Wilhelm Siemens 	Inventou o processo de Siemens-Martin (recuperação de calor na fabricação de aço). Inventou um condensador com recuperação de calor. Em 1857 desenvolve o ciclo de refrigeração de Siemens.	Deu contribuições para a engenharia elétrica e de telecomunicações.
1824 1887	Gustav Robert Kirchhoff 	Em 1859 mostrou que a densidade de energia da radiação do corpo negro depende somente da temperatura.	Formulou as Leis de Kirchhoff de circuitos elétricos. Espectroscopia. Dinâmica de um sólido dentro de um fluido. Teoria da elasticidade. Teoria de grafos.
1824 1907	William Thomson, (Lord Kelvin) 	Em 1848 define a escala termodinâmica de temperatura. Em 1851 deu uma formulação alternativa da segunda lei. Em 1852 encontra o efeito Joule-Tomson.	Contribuiu para a engenharia em cabos submarinos e padrões elétricos. Estimou da idade da Terra (de forma errada). Previu problemas com a física clássica.

1824 1894	Ferdinand Carré	Em 1859 inventou um sistema de refrigeração com solução de amônia em água.	
1830 1901	François-Marie Raoult	Trabalhos sobre soluções (elevação do ponto de ebulição, alterações da pressão de vapor etc.)	
1831 1879	James Clerk Maxwell 	(1866) Distribuição de Maxwell-Boltzmann. Discutiu a segunda lei com o "Demônio de Maxwell". Em 1871 formula as relações de Maxwell.	Elaborou a Teoria eletromagnética. Contribuiu para a Fotografia a cores e formulou uma teoria de controle.
1832 1913	Louis-Paul Cailletet	Em 1877 liquefez O_2 usando o efeito Joule-Thomson (Raoul-Pierre Pictet usou um processo diferente)	Fez diversas invenções: máquina fotográfica automática, respirador para grandes altitudes, altímetro, etc..
1832 1891	Nicolaus Otto	Patenteou o Ciclo de Otto	
1837 1923	Johannes Diderik van der Waals 	Criou a Equação de van der Waals	Estudou forcas intermoleculares.
1839 1903	Josiah Willard Gibbs 	Nos anos 1876-1878 escreveu o livro "On the Equilibrium of Heterogeneous Substances" que constituiu o início da físico-química. Ele introduziu os potenciais termodinâmicos e a energia livre. Criou a mecânica estatística. Encontrou a regra de fases de Gibbs.	Formulou geometria vetorial com quaternions e álgebra externa de Grassmann . Contribuiu para cristalografia. Gibbs viveu totalmente dedicado à ciência.
1839 1917	James Mason Crafts	Inventou um termômetro com hidrogênio e criou pontos fixos de temperatura.	Inventou junto com Friedel importante método de síntese orgânica baseada num catalisador de cloreto de alumínio.

1842 1923	James Dewar	Liquefez oxigênio e outros gases, gerou hidrogênio sólido, mediu calores específicos e condutividades a baixas temperaturas. Inventou o recipiente Dewar (garrafa térmica).	Pesquisou física de altas temperaturas e arcos voltaicos.
1842 1934	Carl Paul Gottfried von Linde	Desenvolveu várias técnicas de gerar baixas temperaturas e liquefazer ar e separar O_2 e N_2 por destilação.	
1844 1906	Ludwig Eduard Boltzmann 	Trabalhou sobre a teoria cinética dos gases. Formulou a distribuição de Maxwell-Boltzmann, a Equação de Boltzmann e o teorema H. Deu uma interpretação estatística da entropia.	Fundou a Sociedade Austríaca de Matemática. Boltzmann sofreu de distúrbio bipolar e se suicidou numa fase de depressão.
1845 1913	Gustaf de Laval	Em 1882 inventou uma turbina de vapor que usa momento linear de um jato de vapor. Em 1890 ele desenvolveu o bocal de Laval que permite gerar jatos supersônicos.	Fez diversas invenções: engrenagens de alta rotação, separador de óleo e água por centrifugação, separador de nata de leite por centrifugação. Construiu a primeira máquina de ordenha e fundou uma fábrica de lacticínios.
1845 1888	Zygmunt Florenty Wróblewski	Em 1883 desenvolveu nova técnica de liquefazer ar. Em 1885 mediu os dados do ponto crítico de H_2.	Wróblewski morreu em consequência de um acidente no laboratório.
1846 1929	Raoul-Pierre Pictet	Em 1877 liquefez O_2. Desenvolveu técnicas para geração de baixas temperaturas.	
1850 1936	Henri Louis Le Chatelier	Formulou o princípio de Chatelier - Braun.	Exerceu atividades industriais.
1850 1918	Karl Ferdinand Braun	Formulou o princípio de Chatelier - Braun que descreve como constantes de equilíbrio químico dependem de temperatura e pressão.	Em 1874 descobriu que um contato de ponto retifica corrente alternada. Em 1897 construiu um tubo de raios catódicos e inventou o osciloscópio. Em 1998 inventou o diodo de cristal. Ele contribuiu com patentes para telecomunicação.

1852 1911	Jacobus Henricus van ,t Hoff	Aplicou termodinâmica no equilíbrio químico. Em 1886 mostrou analogia entre soluções diluídas e mistura de gases ideais. Encontrou a fórmula da pressão osmótica . Fez trabalhos sobre dissociação e teoria de Arrhenius.	Trabalhos sobre atividade óptica e esterio-química.
1853 1932	Friedrich Wilhelm Ostwald	Formulou a lei de diluição de Ostwald	Inventou um processo de fabricação de ácido nítrico. Ele introduziu a palavra "mol" na química. Pintor, defendeu uma língua internacional. Promoveu eugenia e eutanásia.
1853 1926	Heike Kamerlingh Onnes	Em 1901 criou a expansão virial Em 1908 liquefez hélio. Em 1911 descobriu a supercondutividade.	
1853 1923	Ernst Otto Beckmann	Inventou termômetro diferencial e determinou massas molares medindo temperaturas de ebulição e congelamento de soluções.	Trabalhos em química. Rearranjo de Beckmann.
1856 1920	Max Margules	Equação de Duhem-Margules.	Contribuições importantes para a meteorologia. Margules recebeu um premio científico, aceitou a honra, mas recusou a remuneração, morreu de fome.
1858 1947	Max Planck 	Trabalho experimental sobre difusão de H_2 em Pt. Trabalhos teóricos sobe termodinâmica parecidos mas independentes com trabalhos de Gibbs. A aplicação da termodinâmica à radiação levou Plack à descoberta que é considerada o nascimento da teoria quântica.	Na vida pessoal Planck foi repleto de sofrimentos: sua primeira mulher morreu de tuberculose, Planck perdeu um filho na primeira guerra mundial, outro foi executado pelos Nazistas e ele perdeu duas filhas nos partos das netas.
1858 1913	Rudolf Christian Karl Diesel	Motor Diesel	Empresário com fortes interesses sociais.

1859 1906	Pierre Curie 	Descobriu a equação térmica de estado de substâncias paramagnéticas.	Contribuições importantes na cristalografia, trabalhos sobre magnetismo e piezoeletricidade. Ele introduziu a teoria de grupos na física e criou o conceito de speudovetor. Trabalhou junto com Marie Curie sobre radioatividade. Pierre morreu atropelado por uma carroça.
1859 1927	Svante August Arrhenius	Hipótese da dissociação de íons de um sal na água. Equação de arrhenius que relaciona taxas de reação com energias de ativação. Criou um conceito de ácido.	
1861 1916	Pierre Maurice Marie Duhem	Equação de Gibbs-Duhem, equação de Duhem-Margules	Filosofia da Ciência (holismo), História da Ciência, destacando as contribuições dos escolásticos medievais.
1864 1941	Walther Nernst	(1905) Terceira lei da termodinâmica. Equação de Nernst que relaciona a força eletromotriz de uma célula eletroquímica com as atividades das espécies.	Desenvolveu um piano elétrico. Trabalhou também em astrofísica.
1865 1940	Pierre-Ernest Weiss	Descobriu a equação térmica de estado de substâncias paramagnéticas.	Pesquisas sobre propriedades magnéticas da matéria. Descobriu os domínios magnéticos em materiais ferromagnéticos.
1870 1942	Jean Baptiste Perrin 	Verificou as previsões teóricas de Einstein sobre movimento Brauniano experimentalmente e sustentou a hipótese da existência dos átomos. Calculou o número de Avogadro de várias maneiras.	1895 ele mostrou que os raios catódicos são constituídos de partículas elétricas negativas. Explicou a geração de energia no sol com reação nuclear do hidrogênio.

1873 1950	Constantin Carathéodory (Κωνσταντίνος Καραθεοδωρή)	1909 Formulação axiomática da termodinâmica.	Engenharia na barragem de Assiut (Egito). Escreveu um livro sobre o Egito. Contribuições para a matemática: medidas exteriores, prime endes (método de compactar discos topológicos), Conjetura de Carathéodory (cada superfície convexa fechada tem pelo menos dois pontos com vizinhança localmente esférica).Contribuições par a teoria da relatividade geral (em cartas para Einstein) Carathéodory falava grego, francês, alemão, inglês, italiano, turco e línguas antigas.
1876 1956	Willem Hendrik Keesom	Em 1926 congelou hélio líquido. Em 1930 descobriu o ponto λ do calor específico da transição He I –HeII.	
1879 1955	Albert Einstein	1905 Trabalho sobre movimento Brauniano, teorema de flutuação e dissipação. Explicação quântica do calor específico de sólidos, teoria quântica de gás monoatômicos: condensação de Bose – Einstein. Explicação da opalescência crítica.	Relatividade especial e geral, cálculo sobre o avanço de periélio de mercúrio, cosmologia, desvio gravitacional de luz, interpretação do efeito fotoelétrico, discussões críticas da mecânica quântica. Efeito Einstein-de Haas.
1880	Paul Ehrenfest	Modelo de Ehrenfest que ilustra o significado estatístico da segunda lei da termodinâmica. Classificação das transições de fase.	Trabalhos sobre Mecânica Quântica.
1882 1961	Percy Williams Bridgman	Termodinâmica de alta pressão.	Estudos do método científico. Criou a noção de *definição operacional*.
1882 -1974	Fritz Walther Meißner	Em 1933 descobriu o efeito Meißner-Ochsenfeld (expulsão de campo magnético de um supercondutor).	
1885 1965	Max Volmer	Teoria da nucleação com A. Weber (Z.Physik. Chem. 119 p. 289 1926)	Trabalhos na eletroquímica: equação de Butler-Volmer.
1887 1970	John Bertrand "Bert" Johnson	Em 1928 descobriu ruído térmico em resistores. (Ruído de Johnson-Nyquist)	Construiu o primeiro transistor efeito campo.

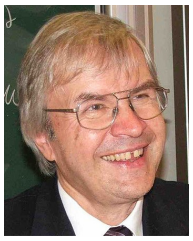
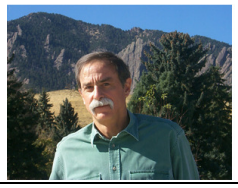
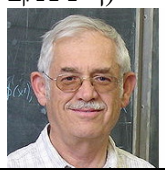
1887 1955	Richard Becker	Teoria de nucleação com W. Doering (Ann.Physik 24 p.719 1935) Autor de um dos melhores livros de termodinâmica.	Becker se formou e doutorou como Zoólogo e trabalhou como Físico Teórico. O livro Theorie der Elektrizität de Becker e Sauter é sem dúvida o melhor livro do eletromagnetismo escrito até hoje.
1888 1957	Wilhelm Lenz	Deu um problema ao seu estudante de Doutorado Ernst Ising que ocupa pesquisadores na área de mecânica estatística até hoje.	Lenz criou um centro internacional de física nuclear em Hamburgo. E. Ising, J.H.D. Jensen, W.Pauli, A. Unsöld e O. Stern trabalharam neste centro.
1889 1944	Sir Ralph Howard Fowler	Formulou a lei zero da termodinâmica e aplicou termodinâmica e mecânica estatística em astrofísica.	Explicou a emissão de elétrons por campo. Fowler apresentou a mecânica quântica a P. Dirac. Ele orientou 64 teses de doutoramento.
1889 1976	Harry Nyquist	Teoria do ruído de Johnson-Nyquist	Teoria de amplificadores com retro-alimentação. Critério de estabilidade de Nyquist. Relação de densidade de dados e largura de banda (Sampling Theorem). Desenvolviento de sistemas FAX.
1893 1956	Meghnad Saha (Bangla:□□□□□ • □□□□)	Lei zero da termodinâmica. Aplicou termodinâmica e mecânica estatística em astrofísica.	Foi quinto filho de uma família pobre em Bangladesh que estudou contra a vontade do pai e se tornou um dos astrofísicos mais importantes do século 20.
1894 1984	Pyotr Leonidovich Kapitsa (Пётр Леони́дович Капи́ца)	Desenvolveu métodos de gerar hélio líquido e descobriu superfluidez em ^{4}He (1937).	
1895 1982	William Francis Giauque	Para investigar a terceira lei da termodinâmica ele inventou refrigeração por desmagnetização e gerou $T < 1$K.	
1897 1989	Carl Georg Munters	Em 1922 inventou junto com B. von Platen um sistema de refrigeração com três fluidos que é movido a calor sem partes móveis.	Construiu desumidificadores de ar.
1898 1984	Baltzar von Platen	Em 1922 inventou junto com C. Munters um sistema de refrigeração com três fluidos que é movido à calor sem partes móveis.	

1898 1964	Leó Szilárd	Em 1926 inventou junto com A. Einstein um sistema de refrigeração parecido com o sistema de Munters e von Platen.	Físico nuclear, inventou reação nuclear em cadeia. Participou decisivamente no projeto Manhattam.
1898 1984	Samuel Cornette Collins	Desenvolveu máquina para produção de He líquido em grandes quantidades.	
1901 1993	Robert Ochsenfeld	Em 1933 descobriu o efeito Meißner-Ochsenfeld (expulsão de campo magnético de um supercondutor).	
1902 1988	Felix Heinrich Wankel	Criou o Motor Wankel nos anos 50.	Membro convicto da ala esquerda da NSDAP.
1903 1976	Lars Onsager	Em 1944 solveu o modelo Ising em duas dimensões sem campo. Teoria da superfluidez (1949), relações de reciprocidade de Onsager. Teoria da condutividade iônica.	
1904 1983	Joseph Edward Mayer	Cálculo de coeficiente da expansão virial.	
1907 -1970	Heinz London	Elaborou (junto com seu irmão Fritz) as equações de London que descrevem o efeito Meißner-Ochsenfeld. Inventou a refrigeração de diluição ^{3}He-^{4}He.	
1908 1968	Lev Davidovich Landau (Ле́в Дави́дович Ланда́у)	Teoria de Ginzburg–Landau da supercondutividade (1950), teoria de transições de fase de sugunda ordem, teoria da superfluidez.	Trabalhos sobre magnetismo. Trabalhos em teoria quântica de campos. Landau formou uma famosa escola de física teórica no Kharkiv Polytechnical Institute.
1908 2001	John Frank Allen	Descobriu superfluidez junto com Don Misener e Pyotr Kapitsa em ^{4}He em 1937.	
1908 1991	John Bardeen	1957 Teoria BCS da supercondutividade	Invenção do transistor com William Shockley e Walter Brattain.

1912 1997	Edward Mills Purcell	Realizou temperaturas absolutas negativas. Purcell e R.V. Pound: Phys. Rev. 81 p. 279 (1951)	Desenvolvou a técnica de ressonância magnética. Contribuiu para a radio- astronomia. Autor de livro texto de eletromagnetismo. Questionou com Ramsey a simetria PC dos partículas elementares e apresentou o "teorema vieira" (Scallop-theorem) numa palestra famosa ("Life at Low Reynolds Number").
1913 1966	Isaak Yakovlevich Pomeranchuk	Sugeriu um método de resfriamento baseado no fato que o calor latente da transição líquido sólido do ^{3}He é negativo. (efeito Pomeranchuk)	Efeito Landau–Pomeranchuk–Migdal (redução da Bremsstrahlung para altas energias ou altas densidades)
1915 2007	David Turnbull	Estudos de nucleação com J. C .Fisher J Chem. Phys. 17 71 1949	Ciências de materiais
1915	Norman Foster Ramsey, Jr.	Temperaturas absolutas negativas.	Contribuições importantes para relógios atômicos.
1916 2009	Vitaly Lazarevich Ginzburg (Вита́лий Ла́заревич Ги́нзбург)	Teoria de Ginzburg–Landau da supercondutividade (1950).	Ondas eletromagnéticas em plasmas, pesquisas sobre a origem da radiação cósmica de fundo. Luta política conte o anti-semitismo.
1917 2003	Ilya Prigogine (Илья́ Рома́нович Приго́жин)	Trabalhos sobre termodinâmica fora do equilíbrio e estruturas dissipatiavas.	
1918 1988	Richard Phillips Feynman	Trabalhos teóricos sobre superfluidez.	Eletrodinâmica quântica, gráficos de Feynman, formulação de integrais de caminho da teoria quântica.
1919 2010	Robert Vivian Pound	Realizou temperaturas absolutas negativas. Purcell e R.V. Pound: Phys. Ver. 81 p. 279 (1951)	Desenvolveu a técnica de ressonância magnética. Mostrou efeito Doppler gravitacional usando o efeito Mösbauer (experiência de Pound e Rebka)
1920 1995	Ryogo Kubo (□□ □□ Kubo Ryōgo)	1950 relações de Green–Kubo, que permitem calcular coeficientes lineares de transporte a partir da autocorrelação das correntes.	Autor de famosos livros de mecânica estatística.

1921 1999	Arthur Leonard Schawlow	Em 1975 propôs junto Theodor Wolfgang Hänsch o método do resfriamento por efeito Doppler para obter temperaturas na ordem de 0,15 mK.	Espectroscopia a laser, trabalhos sobre supercondutividade e ressonância magnética. Ele advogou o método de "Facilitated communication" para tratamento de autismo.
1922	Hans Georg Dehmelt	Em 1975 propôs junto com David J. Wineland o método do resfriamento por efeito Doppler para obter temperaturas na ordem de 0,15 mK.	Desenvolveu com Wolfgang Paul armadilhas de íons.
1927	John Werner Cahn	Termodinâmica da separação de fases. Elaborou junto com John E. Hilliard a equação de Cahn-Hilliard que descreve a dinâmica de separação de fases.	
1927	Karl Alexander Müller	Em 1986 descobriu supercondutividade num óxido de lanthanum-barium-cobre com T_C de 35 K	
1930	Leon N Cooper	1957 Teoria BCS da supercondutividade	
1931	John Robert Schrieffer	1957 Teoria BCS da supercondutividade	
1931	David Morris Lee	Em 1972 descobriu superfluidez em ^{3}He	
1933	Claude Cohen-Tannoudji	Desenvolveu métodos de resfriamento de átomos com laser.	Pesquisas em óptica quântica. Criou o conceito de átomo vestido.
1936	Kenneth Geddes Wilson	Tratamento de transições de fase de segunda ordem com grupo de renormalização.	Tratamento do efeito Kondo.

1937	Leo P. Kadanoff	Usou leis de escala para descrever transições de fase de segunda ordem.	
1937	Robert Coleman Richardson	1972 descobriu superfluidez em ^{3}He.	Usou ressonância magnética para estudar materiais em baixa temperatura.
1941	Paul Chu (Ching-Wu Chu; □□□)	Em 1987 descobriu supercondutividade com temperatura crítida de 77 K em YBCO.	

1941	Theodor Wolfgang Hänsch 	Em 1975 propôs junto com Arthur Leonard Schawlow o método do resfriamento por efeito Doppler para obter temperaturas na ordem de 0,15 mK.	Desenvolveu espectroscopia de altíssima resolução e inventou o pente de freqüência que permite comparar frequências ópticas com frequências de relógios atômicos.
1944	David J. Wineland 	Em 1978 realizou primeiro resfriamento com o efeito Doppler (com Drullinger e Walls).	Usou armadilhas de Paul na computação quântica.
1945	Douglas Dean Osheroff	1972 descobriu superfluidez em ^{3}He.	
1947	Jacob David Bekenstein (בקעי וייטשנקב) 	Termodinâmica de buracos negros.	Trabalhos em cosmologia.
1948	Steven Chu	Desenvolveu métodos de resfriamento a laser e estudou transições de fase em macromoléculas.	Trabalhos sobre aprisionamento de átomos em armadilhas magneto-ópticas. Trabalhos de biologia ao nível molecular. Defensor de energias renováveis. Atual secretário de energia dos Estados Unidos da América.
	Erich Meyer	Teoria da nucleação adiabática com Vitorvani Soares e Elon M. De Sá	

1948	William Daniel Phillips	Desenvolveu métodos de resfriamento a laser.	
1950	Johannes Georg Bednorz	Em 1986 descobriu supercondutividade num óxido de lanthanum barium cobre copper com T_C de 35 K	
1951	Denis Evans	Trabalhos sobre termodinâmica fora do equilíbrio. Teorema de flutuação.	
1954	Theodore A. (Ted) Jacobson	Combinou a relatividade geral com termodinâmica.	
1965	Christopher Jarzynski	Em 1997 encontrou a equação de Jarzynski que permite determinar diferenças de energia livre com médias tomadas em processos não reversíveis.	
1957	Wolfgang Ketterle	Em 1995 mostrou condensação de Bose-Einstein. Gerou temperaturas de $4{,}5\times10^{-10}\,\mathrm{K}$.	Realizou um “atom laser”.