

Os experimentos de Joule e a primeira lei da termodinâmica

(*Joule's experiments and the first law of thermodynamics*)

Júlio César Passos¹

*Laboratórios de Engenharia de Processos de Conversão e Tecnologia de Energia, Departamento de Engenharia Mecânica,
Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, Campus Universitário, Florianópolis, SC, Brasil*

Recebido em 18/12/2008; Aceito em 14/5/2009; Publicado em 12/10/2009

A formulação do princípio da conservação da energia é um exemplo de longo amadurecimento, quase dois séculos e meio, de uma idéia que se tornou uma das leis básicas da física e cuja generalização foi alcançada ao ser formalizada como primeira lei da termodinâmica. No presente artigo, apresenta-se uma análise das diferentes formulações da primeira lei com o objetivo de resgatar informações históricas que poderão contribuir para o ensino da termodinâmica. O estudo mostra que no final do século XIX já se considerava difícil afirmar quem teria descoberto o princípio da equivalência entre calor e trabalho, já que diversos estudiosos haviam abordado o tema, e como as meticulosas pesquisas experimentais de Joule permitiram a demonstração da equivalência de diferentes tipos de energia e contribuíram de forma definitiva para a elaboração da primeira lei da termodinâmica. **Palavras-chave:** conservação da energia, primeira lei, termodinâmica, história da ciência.

The formulation of the principle of conservation of energy is an example of the long maturation, almost two and a half centuries, of an idea that became one of the fundamental laws of physics whose generalization was attained when it was formalized as the first law of thermodynamics. In this paper, an analysis of the different formulations of the first law is presented, aimed at rescuing historic information that could contribute to the teaching of thermodynamics. It is shown that by the end of the nineteenth century it was already difficult to affirm who discovered the principle of equivalence of energy, because several scholars were interested in this subject, and how the meticulous experiments of Joule allowed the demonstration of equivalence among different kinds of energy and contributed definitively to the elaboration of the first law of thermodynamics.

Keywords: energy conservation, first law, thermodynamics, history of science.

1. Introdução

No início de um curso de termodinâmica, pode ocorrer que estudantes mais curiosos ou impacientes façam a pergunta “o que é entropia?” e, muito mais raro, que perguntem “o que é energia?”. Uma ou outra dessas questões é certamente motivo de tergiversação para quase todos os professores, embora muitos autores definam termodinâmica como a ciência que trata da energia e da entropia ou, simplesmente, a ciência que estuda a energia e suas transformações. Apesar de ambas as palavras serem bastante empregadas no cotidiano de jornalistas, economistas e pessoas de um modo geral, seus respectivos conceitos em termodinâmica não são evidentes e, em geral, acabam reportando-se ao papel que cada uma dessas propriedades desempenha na formulação matemática da disciplina. Tais dificuldades também são discutidas no texto básico de Van Hess [1]. É costume associar energia à sua capacidade de produzir trabalho enquanto que entropia é definida

como uma função que mede a irreversibilidade de um processo. No caso da energia, parece que todos conhecemos o seu significado, ficando mais claro quando o associamos a “algo que devemos pagar para poder realizar coisas” ou “àquilo que é necessário para realizar o que chamamos de trabalho” [2]. De fato, ninguém “pensa em pagar por uma força, por uma aceleração ou por uma quantidade de movimento”, sendo “a energia a moeda” [2]. French [2] lembra que Newton em sua dinâmica do universo não utiliza nem cita o conceito de energia em nenhum momento, apesar de alguns de seus contemporâneos, como Huygens e Leibniz, terem reconhecido a importância de uma magnitude similar a da energia, a chamada força viva ou *vis viva*, em latim, que indicava a energia cinética. “A chave do imenso valor da energia como um conceito baseia-se na sua transformação”, “e esta se conserva” [2].

O princípio de conservação da energia que domina a física moderna foi estabelecido por volta da metade do século XIX [3-5]. Bem antes disso, era comum que

¹E-mail: jpassos@emc.ufsc.br.

inventores tentassem registrar patentes de máquinas que pretendiam produzir trabalho do nada, o chamado moto perpétuo, conforme registram Kuhn [5] e Hogben [6]. Em 1775, a Academia de Ciências de Paris passou a recusar a publicação em seus anais de descrições de invenções de motos perpétuos [3]. Apesar da aparente ingenuidade, quando vistas com o olhar dos dias de hoje, muitas daquelas tentativas de criação do moto perpétuo acabaram por contribuir para o estabelecimento da primeira lei [3].

No presente artigo, pretende-se resgatar alguns dos aspectos históricos, com ênfase nos resultados de Joule e de Mayer para o equivalente mecânico do calor. As principais formulações para a primeira lei são apresentadas no Anexo, como indicador de caminhos que podem ser pesquisados visando a futuras contribuições ao ensino da termodinâmica. Dentre os vários trabalhos consultados e estudados destacamos o estudo de Kuhn [5] sobre a “simultaneidade” das descobertas concernentes à conservação da energia, o curso de termodinâmica de Poincaré [7], alguns dos artigos de Joule [8], e os dados históricos apresentados no capítulo I do livro de Bejan [4] e na primeira parte do livro de Hogben [6], dedicada à conquista da energia. O objetivo da pesquisa, Passos [9-11], é tentar mostrar a ponte entre o ensino atual da termodinâmica e as suas origens, buscando, sempre que possível, os textos originais dos pioneiros da termodinâmica.

2. Um longo processo de amadurecimento

“A produção moderna de energia começa com o emprego do vapor em meados do século XVII” [6]. As máquinas térmicas que então passaram a ser desenvolvidas e utilizadas inicialmente para bombear água das minas de carvão, foram aos poucos substituindo as rodas d’água e os rotores eólicos em várias atividades industriais. Mas o advento da máquina a vapor e a consequente revolução técnica que originou a revolução industrial também se beneficiou do desenvolvimento de mecanismos ocorrido durante os três séculos anteriores em que o vento e a água, além da força animal, reinaram como fontes absolutas de energia, conforme se lê em Hogben [6]. Foi preciso preparar o terreno para o florescimento de novas idéias e a cristalização do princípio de conservação da energia como lei geral e invariante da natureza.

Kuhn [5] mostra que já existia um conjunto de diferentes processos de conversão devido à proliferação de inúmeros fenômenos descobertos ao longo do século XIX, como a pilha de Volta, em 1800, que permitiu obter eletricidade por meio de reações químicas. Em 1822, Seebeck descobriu o efeito que leva o seu nome que relaciona o efeito térmico a um sinal elétrico (tensão) quando as extremidades de dois fios de materiais distintos estão em contato com meios a temperaturas dife-

rentes [12]. Em 1834, Peltier verificou um efeito, que também leva o seu nome, reverso ao de Seebeck, que permite transferir calor de um ponto frio a um ponto quente, como um refrigerador, por meio da aplicação de uma tensão elétrica [12]. Também foi descoberta a relação do magnetismo com a eletricidade, dentre outros fenômenos.

Na segunda metade do século XVIII, Lavoisier e Laplace publicaram em 1783 [13], o resultado de seus estudos sobre a fisiologia da respiração em um tratado sobre o calor (“Mémoire sur la Chaleur”), onde relacionavam o oxigênio inspirado com o calor perdido pelo corpo, conforme Kuhn [5], que permitiram que as primeiras idéias sobre o balanço de energia comessem a ser consideradas. Os conceitos de Lavoisier sobre a bioquímica e relacionados à oxidação do sangue foram retomados pelo médico alemão Julius Robert Mayer (1814-1878). Em 1840, Mayer estava a serviço da marinha holandesa, na ilha de Java [14], quando percebeu que o sangue de seus pacientes, no clima mais quente, era mais escuro do que no clima mais frio da Europa, e associou esta diferença da cor a maior quantidade de oxigênio no sangue, nas condições tropicais da ilha, causadas pela menor combustão dos alimentos para manter o calor do corpo [15]. Destas observações Mayer concluiu que a energia mecânica dos músculos provinha da energia química dos alimentos, sendo intercambiáveis a energia mecânica, o calor e a energia química [15]. Mayer considerou que a oxidação interna deve balancear-se com respeito à perda de calor pelo corpo bem como com respeito à atividade física que o corpo desempenha, conforme Kuhn [5]. Eis aí o princípio da conservação da energia e da equivalência dos processos de conversão de energia.

Um dado interessante sobre o pioneirismo do avanço da engenharia do vapor, termo bastante frequente em Kuhn [5], é o fato, conforme descrito por Hogben [6, p. 59], de “Boulton e Watt terem vencido a desconfiança contra a máquina a vapor graças a uma curiosa cláusula de venda do seu produto que consistia, enquanto vigorasse a patente - entre 1769 e 1800 - na concordância de que os compradores da máquina pagassem um prêmio igual à terça parte da economia de combustível conseguida pela substituição da máquina de Newcomen pela de Watt”. O que significava basear o lucro dos dois sócios no custo da produção de energia [6]. A necessidade de se determinar com precisão o custo da energia produzida fez com que a determinação de fatores de conversão, como o equivalente mecânico do calor, passasse a ser uma exigência dos novos tempos em que a máquina a vapor passou a ter um importante papel na economia. Porém medir não é, e nunca foi, tarefa fácil: vários sistemas, instrumentos e métodos tiveram de ser desenvolvidos, além de meios para se evitar a fraude, como um contador mecânico fixo ao eixo da máquina que servia para contar o número de cursos do êmbolo e que era mantido em caixa fechada

à chave, conforme citado por Hogben [6, p. 59].

Sobre o significado da energia e do princípio da conservação da energia, é interessante reler a passagem que Poincaré escreveu em seu livro *Ciência e Hipótese*, em 1902 [16, p. 143]: “não nos resta mais que um enunciado para o princípio da conservação da energia; *existe alguma coisa que permanece constante*” - “sob esta forma ele se acha protegido da experiência e se reduz a uma espécie de tautologia”. No mesmo artigo, descrevendo sobre a termodinâmica, Poincaré repete o prefácio do seu livro de termodinâmica de 1892, Poincaré [7], perguntando: “por que o primeiro princípio ocupa um lugar privilegiado entre todas as leis da física?”. Ele responde que rejeitar o primeiro princípio implicaria aceitar a possibilidade do movimento perpétuo.

Ao se tentar vislumbrar o que existia, quais eram as idéias dominantes e as condições de trabalho para um pesquisador, há um século e meio, não se deve esquecer das dificuldades de comunicação e de circulação de idéias. Um exemplo que ilustra bem este contexto é a nota explicativa de Clausius [17], na qual reconheceu que apesar de a obra de Carnot [18] ser a referência mais importante de seu trabalho ainda não havia conseguido uma cópia da mesma e que se familiarizara com ela através dos trabalhos de Émile Clapeyron (1799-1864) e Thomson (Lorde Kelvin) (1824-1907). Tais dificuldades ocorriam apesar da proximidade geográfica entre a França e a Alemanha.

3. O princípio da equivalência

A forma como estudamos ou ensinamos termodinâmica, hoje, quase não nos permite compreender a importância da descoberta do princípio da equivalência mecânica do calor ou da “equivalência da unidade de calor” [17], ou o “equivalente mecânico da caloria”, conforme Nussenzweig [19]. Após uma retrospectiva histórica conclui-se que o seu papel transcendeu a mera determinação de um coeficiente de conversão de unidades e foi determinante para o desenvolvimento do princípio de conservação da energia na sua forma geral.

Com a adoção do sistema internacional de unidades de medidas – SI e a utilização da unidade Joule (J) para energia o fator de conversão entre a unidade de energia de origem térmica e a unidade de energia de origem mecânica praticamente foi apagado dos livros de termodinâmica. No entanto, este problema esteve no centro das atenções de importantes pesquisadores ao longo da primeira metade do século XIX e, segundo Kuhn [5], doze pessoas entre 1830 e 1850, de forma mais ou menos independente e em vários países da Europa, ocuparam-se do problema da conservação da energia. Nesta lista, encontramos os seguintes nomes: Mayer, Joule, Colding, Helmholtz, Sadi Carnot, Marc Séguin, Boltzmann, Hirn, Mohr, Grove, Faraday e Liebig. Apesar de Kuhn ter incluído Carnot, não é certa a data em que teria

descoberto o equivalente mecânico do calor pois este resultado que aparece em suas notas póstumas pode ter sido obtido entre 1824 e 1832. Benjamin Thompson (Conde Rumford) também se ocupou do problema do equivalente mecânico, talvez em 1788.

Seguir as pegadas deixadas no tempo sobre os esforços realizados para a determinação do equivalente mecânico do calor representa um desafio aos que se interessam pela história da ciência e da termodinâmica, em particular. Segundo Poincaré [7], já em 1892, era muito difícil saber a quem se devia a honra da descoberta do princípio da equivalência entre calor e trabalho mecânico.

3.1. O pioneirismo de Rumford e o “azar” de Mayer

Benjamin Thompson (1753-1814), o conde Rumford, nasceu nos EUA e realizou a maior parte de suas pesquisas sobre transferência de calor, em Munique-Alemanha, onde permaneceu por 14 anos, até 1798 [20]. Outros aspectos curiosos de sua biografia incluem, ao que tudo indica, ter sido espião a serviço do governo inglês, e ter-se casado com a viúva de Lavoisier, morto na guilhotina durante a revolução francesa [20]. Observando a fabricação de canhões quando era diretor do arsenal de Munique concluiu que o aquecimento provocado pelo atrito entre a broca e o tubo de canhão podia gerar calor, indefinidamente. Tal conclusão derrubava a teoria do calórico que era defendida por vários pesquisadores. O calórico era visto como um fluido imponderável contido nos materiais e, portanto, a sua quantidade deveria ser finita. Com o auxílio de uma junta de cavalos Rumford fez girar um tubo de canhão de bronze contendo em seu interior uma bucha que, devido ao atrito, liberava o calor que causava o derretimento de gelo ou a ebulição da água colocados em contato, em volta do tubo [3, 20, 21]. Eis o comentário de Rumford, conforme Goldstein [20], “o calor gerado por atrito, nesses experimentos, era ilimitado... o que me pareceu extremamente difícil, ou quase impossível, imaginar qualquer coisa capaz de ser provocada e comunicada, nesses experimentos, exceto pelo movimento”. Ganhava força a associação entre calor e movimento ou vibração das partículas. Mesmo após as observações empíricas de Rumford a teoria do calórico ainda continuou sendo admitida por diversos pesquisadores, como Carnot [18] e Kelvin. Rumford também determinou, através dessas observações e com os conhecimentos de calorimetria da época, que o equivalente mecânico do calor valia 5,5 J/cal, conforme dado apresentado por Prigogine e Kondepudi [21].

Mayer considerou que era preciso fornecer uma quantidade maior de calor para provocar uma diferença de temperaturas ΔT em uma determinada massa de gás a pressão constante do que a volume constante e que o calor adicional era equivalente ao trabalho realizado so-

bre a atmosfera para aumentar de $\Delta V = m\Delta v$ o volume do gás, conforme as Refs. [4] e [6]. Na equação, abaixo, é apresentada a formulação matemática do raciocínio de Mayer, seguindo a notação matemática de nossos dias

$$J[mc_p\Delta T - mc_v\Delta T] = W = pm\Delta v, \quad (1)$$

onde J , m , c_p , c_v , W , p e Δv representam o equivalente mecânico do calor, a massa do sistema, o calor específico a pressão constante, o calor específico a volume constante, o trabalho de expansão do gás, a pressão e a variação do volume específico. A Eq. (1) pode ser reescrita da seguinte forma

$$J(c_p - c_v) = p \left(\frac{dv}{dT} \right)_p. \quad (2)$$

Utilizando os valores de c_p e c_v aceitos em sua época, Mayer obteve $J = 365 \text{ kgm/kcal}$ [3], e publicou os seus resultados em 1842.

Hoje, trabalhando no SI, demonstra-se sem dificuldades que a expressão geral para a diferença ($c_p - c_v$) é fornecida pela equação seguinte [22]

$$c_p - c_v = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right) + T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right), \quad (3)$$

que aplicando-se a um processo a pressão constante, como no problema de Mayer, obtém-se

$$c_p - c_v = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p. \quad (4)$$

As Eqs. (1) e (4), quando aplicadas a um gás perfeito, $pv = RT$, onde R representa a constante do gás, conduz, no SI, à equação conhecida como equação de Mayer

$$c_p - c_v = R \quad (5)$$

Tabela 1 - Dados sobre a determinação do equivalente mecânico do calor.

Ano	Autor	Detalhamento e referências	Equivalente mecânico
1788	Benjamim Thompson (Conde de Rumford) (1753-1814)	Com cilindros metálicos mergulhados em água através do atrito fez ferver a água [21]. Na condição de diretor do Arsenal de Munich, Rumford fez com que dois cavalos fizessem girar no interior de um tubo de canhão de bronze, envolto por 13 litros de água, uma peça. Ao final de duas horas a água começou a ferver [3].	5,5 J/cal = 560,65 kgf.m/kcal
1824-1832	Sadi Carnot (1796-1832)	[28]	3,7 J/cal = 377,17 kgf.m/kcal
1842	Julius Robert Mayer (1814-1878)	Obteve o equivalente mecânico por meio de cálculo para o ar [3, 13].	3,6 J/cal = 365 kgf.m/kcal
1854	Hirn	A experimento de Hirn consistia de um cilindro girante no interior de outro cilindro, cujo espaço anular entre os cilindros era preenchido com um líquido em escoamento cujas temperaturas de entrada e saída eram medidas. Com uma balança media-se o torque exercido sobre o tambor externo. Joule [29] faz referência à seriedade do trabalho de Hirn sobre o equivalente mecânico.	3,6 J/cal = 370 kgf.m/kcal 4,2 J/cal = 432 kgf.m/kcal
1875	Maxwell	Experimento semelhante ao de Hirn. Utilizou, porém, canais cônicos, com o eixo de revolução vertical.	Não encontrado

Comparando as Eqs. (2) e (4) vê-se que Mayer chegou a um resultado correto, considerando os valores de c_p e c_v de sua época, por vias errôneas, pois a Eq. (1) só é correta para um gás perfeito, ver Ref. [23].

De acordo com Maury [24], Mayer foi o mais “azarado” dos pesquisadores pois, embora tenha publicado os seus resultados sobre o equivalente mecânico do calor, em maio de 1842, foi Joule quem teve o próprio nome imortalizado como unidade de energia do SI. De acordo com Bruhat [3], Mayer também foi o primeiro a formular, em 1845, o princípio geral de conservação da energia e sugeriu aplicá-lo aos fenômenos elétricos, às reações químicas e aos processos biológicos. Na Tabela 1, são resumidos os valores do equivalente mecânico do calor obtidos por diferentes autores e as descrições re-

sumidas dos métodos empregados. Os valores obtidos por Joule serão apresentados na próxima sub-seção.

3.2. Os experimentos de Joule

James Prescott Joule (1818-1889) caracterizou-se por ter realizado várias contribuições importantes para a termodinâmica, a principal delas um minucioso e perseverante trabalho experimental para determinar o equivalente mecânico do calor onde, ao longo de 35 anos, aperfeiçoou métodos experimentais a fim de conseguir crescente precisão, como se observa em seus sucessivos trabalhos [25, 26, 29]. Chegou a estudar com Dalton por dois anos, em um grupo privado de estudantes, filhos de famílias que professavam a doutrina quacre [27],

de quem recebeu grande influência, mas foi um cientista “amador” filho de proprietário de uma cervejaria [21]. Realizou os seus trabalhos experimentais em Oak Field, perto de Manchester, na Inglaterra. Um traço comum a Joule e Mayer é que tendo sido ambos cientistas “amadores” tiveram dificuldades para apresentar os seus resultados perante as Academias de Ciências.

A precisão ou incerteza experimental do valor do equivalente mecânico do calor dependia da precisão dos valores dos calores específicos de várias substâncias. Joule [26, 29] analisou os diferentes métodos até então empregados: como o do calorímetro empregado por Lavoisier e Laplace, o de dois corpos com massas conhecidas a temperaturas diferentes colocados em contato, e um terceiro que consistia em comparar as taxas de resfriamento de diferentes materiais submetidos às mesmas condições de resfriamento. Considerou que poderia obter melhor precisão com um novo método [26], baseado na dissipação de calor em um corpo atravessado por uma corrente elétrica. Este fenômeno é hoje conhecido como efeito Joule. A quantidade de calor dissipado quando uma corrente elétrica de intensidade i atravessa um fio com resistência elétrica R , durante um intervalo de tempo t , é $Q = Ri^2t$. Joule utilizou dois fios de platina de mesma resistência, com os mesmos comprimentos e diâmetros, o primeiro mergulhado em água e o segundo em outro líquido, cujo calor específico devia ser determinado, ambos ligados em série e fazendo parte de um mesmo circuito elétrico alimentado por uma bateria. Após um intervalo de tempo de 5 a 10 min e tendo medido a variação de temperatura no líquido e na água podia-se chegar ao calor específico. Uma das dificuldades era a necessidade de se medir com precisão a corrente elétrica, o que exigia galvanômetros suficientemente precisos, tarefa não muito fácil, em 1845. O método exigia, ainda, a determinação experimental da capacidade térmica dos vasos utilizados, cuja espessura de parede era bem fina de forma a se chegar a uma capacidade térmica bem menor do que a do material nele contido e podia ser aplicado na determinação do calor específico de sólidos e gases.

As publicações de Joule [8] mostram um conjunto de estudos com forte embasamento experimental que certamente pesaram para que o seu nome ficasse mais fortemente associado à determinação do equivalente mecânico do calor, além, é claro, de ter tido o privilégio de ter suas idéias defendidas por William Thomson (lord Kelvin), um dos mais respeitados cientistas da época. O primeiro encontro entre William Thomson e Joule ocorreu em 1847, [27]. Joule [29] relembra a sua primeira comunicação à Sociedade Real da Inglaterra, em 1843, e à qual retornava a fim de apresentar o “valor exato” do equivalente mecânico do calor, cuja comunicação foi feita por Michel Faraday. O artigo de Joule [26] demonstra que foi realizado um cuidadoso e metucioso trabalho experimental, com a repetição de vários testes e a análise estatística dos resultados. Chama

atenção a informação sobre a incerteza do termômetro, cerca de $0,008\text{ }^\circ\text{F}$ ($= 0,0044\text{ }^\circ\text{C}$), utilizado para medir a temperatura do banho, o que, mesmo para os dias de hoje seria algo bastante duvidoso. Na Fig. 1 é apresentado o esquema do calorímetro utilizado. Vários outros detalhes do aparato foram omitidos, como os três compartimentos de madeira que compõem o aparato a fim de reduzir perdas de calor para o exterior, além de suportes hidráulicos para o calorímetro que mostram que Joule era um minucioso experimentalista. Todos os resultados foram apresentados em forma de tabelas. O calorímetro era um vaso cilíndrico de latão contendo em seu interior placas verticais fixas, em intervalos de 90° e um agitador com dez pás presas a um eixo vertical capaz de girar quando as massas totais M , situadas no exterior, caíam de uma altura H , conforme mostrado na Fig. 1. Várias operações de descida das massas eram repetidas enquanto o número de rotações do eixo era determinado por um contador. A variação de energia potencial da massa total M transmitida ao eixo proporcionava o aquecimento do líquido contido no calorímetro devido ao atrito com as pás em movimento.

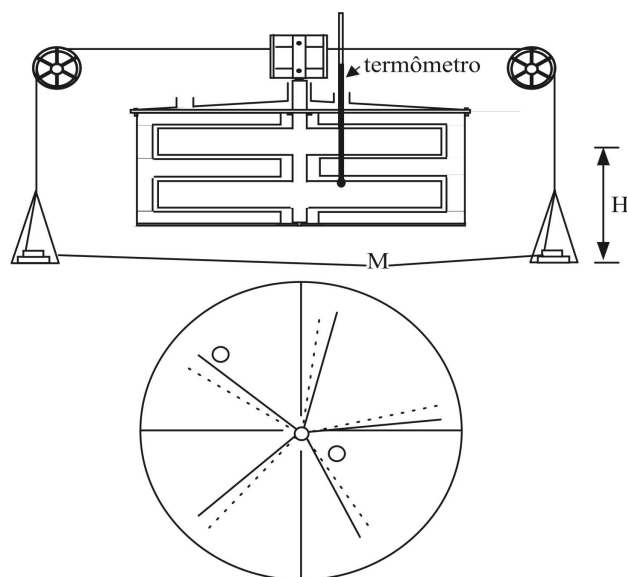


Figura 1 - Esquema do calorímetro utilizado por Joule [25]. Diâmetro: 0,84 m; altura: 0,34 m.

A fim de determinar, com precisão, a capacidade térmica do latão que constituía o calorímetro, Joule não se contentou em utilizar dados aceitos à época e construiu um aparato auxiliar para a determinação do calor específico utilizando um bloco compacto de latão conformado a partir do mesmo material utilizado na fabricação do calorímetro e das pás, conforme a Fig. 2. O bloco de latão era aquecido por três horas, suspenso por um fio no interior de um poço C aquecido por um banho de água, este aquecido com o auxílio de um bico de Bunsen b. O banho de água era aquecido de forma homogênea com o auxílio de um misturador S munido de pás e mantido em rotação. Após três horas, o bloco aquecido era retirado, rapidamente, a temperatura do

banho anotada e mergulhado em um outro vaso com água destilada à temperatura uniforme. Cinco minutos após, era anotada a temperatura e realizado o balanço de energia, determinando-se o calor específico do latão. A fim de calcular a incerteza experimental dos resultados, também determinou o calor específico do cobre. Joule analisou, ainda, a influência da temperatura do ar exterior sobre as medições de temperatura no calorímetro. Os valores do equivalente mecânico obtidos por Joule foram: 424,77 kgf.m/kcal, utilizando água, 435,36 kgf.m/kcal, mediante o resfriamento do ar por rarefação e 451,66 kgf.m/kcal, utilizando um experimento eletro-magnético [26]. Em publicações posteriores, forneceu os valores de 424 kgf.m/kcal, em 1850, com um experimento de atrito em fluidos, e 429,4 kgf.m/kcal, em 1867, com um experimento de dissipação do calor em uma resistência elétrica percorrida por corrente elétrica [25]. Os últimos valores do equivalente mecânico fornecidos por Joule [25] foram bem próximos de 424 kgf.m/kcal (= 772,55 lbf.pé/BTU). O valor aceito, hoje, é 427 kgf.m/kcal (= 778,16 lbf.pé/BTU). Como se pode observar, além da experiência clássica, Fig. (1), Joule também utilizou outras formas de energia, além da mecânica, como o calor dissipado por uma resistência elétrica, em uma experiência realizada em 1867.

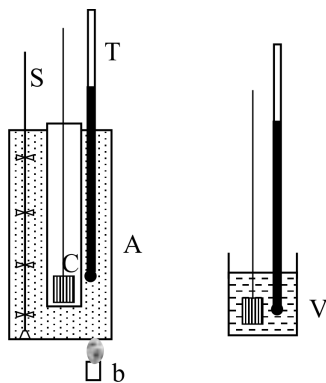


Figura 2 - Aparato auxiliar para a determinação dos calores específicos do latão e do cobre [26].

Eis como Joule conclui um de seus trabalhos, conforme citado por Prigogine e Kondepudi [21, p. 34], “De fato, os fenômenos naturais, sejam eles mecânicos, químicos ou da vida, consistem quase unicamente em conversão entre a atração através do espaço (energia potencial), a força viva (energia cinética) e o calor. É assim que a ordem é mantida no universo - nada é perturbado, nada é nunca mais perdido, mas toda máquina, por mais complicada que seja, trabalha de forma continuada e harmoniosa” e conclui da seguinte forma “no entanto tudo é preservado com a mais perfeita das regularidades - o todo sendo governado pela soberana vontade de Deus”.

4. Conclusões

A formulação geral do princípio de conservação da energia exigiu um longo processo de amadurecimento até ter sido demonstrado, de forma experimental, não apenas que a energia se conserva mas que os diversos tipos de energia são equivalentes. Vários pesquisadores estiveram trabalhando, de forma mais ou menos independente, sobre o problema do equivalente mecânico do calor. Destaque-se a mente iluminada de Mayer que conseguiu, a partir dos fenômenos relacionados à fisiologia da respiração e da análise do corpo humano, visto como uma máquina, generalizar o princípio de conservação da energia para diferentes fenômenos. Mayer, porém, obteve menor reconhecimento do que Joule, embora tenha enunciado o princípio da equivalência entre trabalho e calor, em maio de 1842, um ano e meio antes da publicação de Joule. Este último, apesar de ter publicado os resultados da sua análise sobre o princípio da equivalência, somente em agosto 1843, realizou um metódico e criativo trabalho experimental que levou a comunidade científica a imortalizá-lo ao associar o seu nome à unidade de energia, no sistema internacional de unidades. Sem dúvida, o apoio de William Thomson, o lorde Kelvin, a suas idéias também contribuíram para a sua glória. A presente pesquisa também mostra que Poincaré [7], em seu livro sobre termodinâmica, de 1892, chama o primeiro princípio da termodinâmica de princípio de Mayer, conforme mostrado no Anexo.

Agradecimentos

O autor agradece o apoio do CNPq e o incentivo que tem recebido de colegas e estudantes através dos comentários recebidos, e ao revisor deste trabalho pelos questionamentos e sugestões apresentados.

Apêndice - Formulações distintas para o primeiro princípio da termodinâmica

A seguir, são apresentadas diferentes formulações para o primeiro princípio da termodinâmica. Embora todas essas formulações sejam equivalentes, representam diferentes caminhos para tentar explicar o que Henri Poincaré (1854-1912) chamou de espécie de tautologia do primeiro princípio [16], conforme ressaltado na seção 2 do presente artigo.

A.1 Formulação de Poincaré

Sonntag *et al.* [30], por exemplo, apresentam o princípio da conservação da energia partindo da formulação do princípio da equivalência tal como apresentado por Poincaré [7]. Bejan [4] nomeia este enfoque de esquema de Poincaré que por sua vez chama o primeiro princípio da termodinâmica de princípio de Mayer [7]. De acordo com esta formulação, em um sistema fechado submetido

a uma transformação cíclica, a integral cíclica do calor é igual à integral cíclica do trabalho [7]

$$J \oint \delta Q = \oint \delta W. \quad (\text{A-1})$$

A Eq. (A-1) pode ser aplicada à água contida no calorímetro de Joule (ver Fig. 1). Considerando-se uma transformação adiabática 1-2 em que o sistema-água é aquecido devido ao atrito com as pás do eixo que gira ao receber o trabalho

$${}_1W_2 = MgH = mc_p(T_2 - T_1). \quad (\text{A-2})$$

Para que o sistema retorne ao estado 1, retira-se o isolamento térmico do calorímetro permitindo que o sistema perca calor para o exterior, durante a transformação 2-1, ${}_2Q_1 = mc_p(T_1 - T_2)$, com M mantida na posição $h = 0$, ${}_2W_1 = 0$.

Uma vez aceito como verdadeiro o princípio da equivalência entre calor e trabalho tal como formulado na Eq. (A-1), demonstra-se que a diferença $Q - W$ independe da transformação, sendo função apenas dos estados inicial e final e que, portanto, trata-se de algo que se conserva. Na Fig. A-1 é apresentado um esquema que permite que se aplique a Eq. (A-1) e se obtenha o seguinte resultado, para duas transformações cíclicas 1A2C1 e 1B2C1

$$({}_1Q_2 - {}_1W_2)_A = ({}_1Q_2 - {}_1W_2)_B = U_2 - U_1, \quad (\text{A-3})$$

onde U_1 e U_2 representam as energias internas nos estados inicial e final, respectivamente.

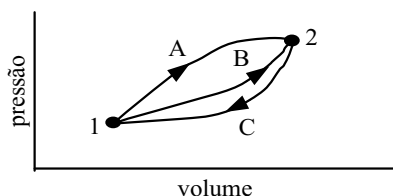


Figura A1 - Esquema para a demonstração da invariabilidade de $(Q - W)$ em um processo.

A.2 Formulação de Carathéodory

Borel [22] apresenta o seguinte enunciado do primeiro princípio da termodinâmica: “para se fazer passar um sistema termodinâmico, adiabático e fechado, de um estado 1 a um estado 2, é necessário que o meio exterior realize um certo trabalho sobre o sistema. Este trabalho é independente: a) da sucessão de estados intermediários entre os estados inicial -1 e final -2 ; b) do tipo de energia – mecânica , elétrica ou outra. Matematicamente, tem-se

$$\Delta U \equiv U_2 - U_1 = -{}_1W_2, \quad (\text{A-4})$$

onde ΔU e ${}_1W_2$ representam a variação de energia interna, entre os estados final e inicial, e o trabalho

que o meio exterior realiza sobre o sistema, respectivamente. O sinal negativo diante do trabalho é uma questão de convenção que, neste caso, considera positivo o trabalho que o sistema realiza sobre o meio exterior. Esta também é considerada uma notação coerente com o funcionamento de uma máquina térmica. Como observado por Fermi [31], a Eq. (A-4) é considerada uma definição experimental para a energia interna do sistema. A Eq. (A-4) é também uma representação matemática do experimento de Joule e informa que o trabalho em um processo adiabático não depende do caminho, o que ficou provado pelos resultados de Joule.

O enfoque apresentado por Borel [22] também é adotado por Moran e Shapiro [32] e representa a segunda forma de apresentar o primeiro princípio e é atribuída a Carathéodory, conforme Bejan [4].

A.3 Formulação de Keenan e Shapiro

Uma terceira formulação atribuída a Keenan e Shapiro [4], e análoga à da Eq. (A-4) considera uma transformação sem realização de trabalho

$$\Delta U \equiv U_2 - U_1 = {}_1Q_2, \quad (\text{A-5})$$

onde ${}_1Q_2$ representa o calor fornecido do meio exterior ao sistema. Neste caso, o calor em um processo sem trabalho não depende do caminho.

Referências

- [1] H.C. Van Ness, *Understanding Thermodynamics* (Dover Publications, New York, 1983).
- [2] A.P. French, *Mecânica Newtoniana* (Editorial Reverté, Barcelona, 1974), p. 381-440.
- [3] G. Bruhat, *Thermodynamique* (Masson & Cie, Paris, 1968), p. 37-75 e p. 344.
- [4] A. Bejan, *Advanced Engineering Thermodynamics* (John Wiley & Sons, New York, 1988), p. 1-49.
- [5] T.S. Kuhn, in *La Tension Esencial: Estudios Selectos sobre la Tradición y el Cambio en el Ámbito de la Ciencia* (Fondo de Cultura Económica, México, 1996), p. 91-128.
- [6] L. Hogben, *O Homem e a Ciência* (Editora Globo, Porto Alegre, 1952), v. 2, p. 3-93.
- [7] J.H. Poincaré, *Cours de Physique Mathématique: Thermodynamique* (George Carré, Paris, 1892).
- [8] J.P. Joule, *Joint Scientific Papers of James Prescott Joule* (Taylor & Francis, London, 1887).
- [9] J.C. Passos, *Revista de Ensino de Engenharia* **22**, 25 (2003).
- [10] J.C. Passos, in *Anais do COBENGE 2003-Congresso Brasileiro de Ensino de Engenharia* (CD-Rom), IME, Rio de Janeiro, p. 1-11.
- [11] J.C. Passos, in *Anais do III CONEM - Congresso Nacional de Engenharia Mecânica* (CD-Rom), ABCM, Belém, 2004, p. 1-10.

- [12] H.B. Callen, *Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics* (John Wiley & Sons, New York, 1985), 2nd ed.
- [13] D.S.L. Cardwell, *From Watt to Clausius- The Rise of Thermodynamics in the Early Industrial Age*, (Iowa State University Press, AMES, 1989).
- [14] P. Rousseau, *Histoire de la Science* (Librairie Arthème Fayard, Paris, 1945), 48^a ed., p. 587-588.
- [15] S.F. Mason, *Historia de las Ciencias* (Alianza Editorial, Madrid, 2001), v. 4, 48^a ed., p. 135-136.
- [16] J.H. Poincaré, in *La Science et l'Hypothèse* (Flammarion, Paris, 1968), p. 140-149.
- [17] R. Clausius, *Poggendorff's Annalen der Physik* **LXXIX**, 368, 500, (1850).
- [18] S. Carnot, *Réflexions sur la Puissance Motrice du Feu et sur les Machines Propres à Développer cette Puissance* (Chez Bachelier, Paris, 1824) in R. Fox, Reprodução do trabalho original de Sadi Carnot, p. 55-179.
- [19] H.M. Nussenzveig, *Curso de Física Básica* (Editora Edgard Blücher, São Paulo, 1999), v. 2, p. 167-184.
- [20] R.J. Goldstein, in *Proceedings of the Int. Conference in Heat Transfer*, Jerusalem, 1990, PL-1, p. 3-13.
- [21] I. Prigogine and D. Kondepudi, *Thermodynamique: Des Moteurs Thermiques aux Structures Dissipatives* (Ed. Odile Jacob, Paris, 1999), p. 58.
- [22] L. Borel, *Thermodynamique et Energétique* (Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, Lausanne-Suisse, 1991), p. 10.
- [23] A.C.S. Luís, *Termodinâmica Macroscópica* (Livros Técnicos e Científicos Editora, Rio de Janeiro, 1980) p. 4.30-4.31.
- [24] J.P. Maury, *Carnot et la Machine a Vapeur* (Presse Universitaire de France, Paris, 1986).
- [25] J.P. Joule, in *The Scientific Papers of James Prescott Joule* (Dawson's, London, 1963), p. 192-200.
- [26] J.P. Joule, *On Specific Heat*, 1844, Ref. [25], p. 189-192.
- [27] C. Smith, *The Science of Energy – A Cultural History of Energy Physics in Victorian Britain*, (The Athlone Press, London, 1998).
- [28] R. Fox, *Sadi Carnot: Réflexions sur la Puissance Motrice du Feu* (Librairie Philosophique J. Vrin, Paris, 1978).
- [29] J.P. Joule, *On the Mechanical Equivalent of Heat*, 1849, Ref. [25], p. 298-328.
- [30] R.E. Sonntag, C. Borgnakke and G.J. Van Wylen, *Fundamentals of Thermodynamics* (John Wiley & Sons, New York, 1998), p. 96.
- [31] E. Fermi, *Thermodynamics* (Dover Publications, New York, 1937).
- [32] M.J. Moran and H.N. Shapiro, *Fundamentals of Engineering Thermodynamics* (John Wiley & Sons, New York, 1995), 3rd ed., p. 43-44.