

ASPECTOS HISTÓRICOS REFERENTES À PRIMEIRA LEI DA TERMODINÂMICA

Júlio César Passos - jpassos@emc.ufsc.br

Departamento de Engenharia Mecânica/LABSOLAR/NCTS
Centro Tecnológico - Universidade Federal de Santa Catarina
Campus Universitário - Trindade
88.040-900 – Florianópolis, SC

Resumo: *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 em virtude do grande número de estudiosos que teriam se interessado pelo assunto e como as meticolosas experiências 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, ensino de engenharia*

1. INTRODUÇÃO

No início de um curso de termodinâmica, é comum 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 aos papéis que cada uma dessas propriedades desempenha na formulação matemática da disciplina. Tais dificuldades também são discutidas no texto básico de Van Hess (1983). 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 “aquilo que é necessário para realizar o que chamamos de trabalho”, French (1974). De fato, ninguém “pensa em pagar por uma força, por uma aceleração ou por uma quantidade de movimento”, sendo “a energia a moeda” (French, 1974). De acordo com French (1974), 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 Leibnitz, 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 : $mV^2/2$. Para Newton, $F=ma$, era suficiente, French (1974). “A chave do imenso valor da energia como um conceito baseia-se na sua transformação” (French, 1974). E esta se conserva (French, 1974).

O Princípio da Conservação da Energia que domina a Física moderna foi estabelecido por volta da metade do século XIX (Bruhat, 1968; Bejan, 1988; Kuhn, 1996). Bem antes disso, era comum que inventores tentassem registrar patentes de máquinas que pretendiam produzir trabalho do nada, o chamado moto perpétuo, conforme registram Kuhn (1996) e Hogben (1952). Em 1775, a Academia de Ciências de Paris passou a recusar a publicação em seus anais de descrições de invenções de motos perpétuos, Bruhat (1968). Apesar da ingenuidade, muitas daquelas tentativas de criação do moto perpétuo acabaram por contribuir para o estabelecimento da primeira lei, Bruhat (1968).

No presente artigo são consideradas as diferentes formulações da primeira lei, tentando resgatar informações históricas que poderão contribuir para o ensino da termodinâmica. Dentre os vários trabalhos que o autor pôde consultar e estudar destacam-se o estudo de Kuhn (1996) sobre a “simultaneidade” das descobertas concernentes à conservação da energia, o curso de termodinâmica de Poincaré (1892), alguns dos artigos de Joule (1887), e os dados históricos apresentados no capítulo I do livro de Bejan (1988) e na primeira parte do livro de Hogben (1952), dedicada à conquista da energia. Pretende-se com a presente linha de pesquisa, Passos (2003a-b), mostrar a ponte entre o ensino atual da termodinâmica e as suas origens.

2. UM LONGO PROCESSO DE AMADURECIMENTO

“A produção moderna de energia começa com o emprego do vapor em meados do século XVII” (Hogben, 1952). As máquinas térmicas que então passaram a ser desenvolvidas e utilizadas, inicialmente para bombear água das minas de carvão, passaram a substituir as rodas d’água e os rotores eólicos em várias atividades industriais. Mas o advento da máquina a vapor e a conseqüente 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 (1952). Foi preciso preparar o terreno para o florescimento de novas idéias e a cristalização do princípio da conservação da energia como lei geral e invariante da natureza.

Os estudos de Lavoisier e Laplace sobre a fisiologia da respiração foram publicados em um estudo sobre o calor (“*Mémoire sur la Chaleur*”) de 1780, onde relacionavam o oxigênio inspirado ao calor perdido pelo corpo, conforme Kuhn (1996), e permitiram que as primeiras idéias sobre o balanço de energia comesçassem a ser consideradas. Os conceitos de Lavoisier sobre a bioquímica e relacionados à oxidação do sangue foram retomados pelo médico alemão Jules Robert Mayer, em 1840, conforme Bejan (1988). Este último 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 (1996). Eis aí o princípio da conservação da energia.

De acordo com Kuhn (1996), já existia um conjunto de diferentes processos de conversão devido ao surgimento de vários fenômenos descobertos ao longo do século XIX, como a pilha de Volta, em 1800, que permitiu obter eletricidade às custas de reações químicas, os efeitos seebeck, em 1822, peltier, em 1834, e o magnetismo e sua relação com a eletricidade, dentre outros.

Um dado interessante sobre o pioneirismo do avanço da engenharia do vapor, termo bastante freqüente em Kuhn (1996), é o fato, conforme descrito por Hogben (1952), à página 59, de “Boulton e Watt terem vencido a prevenção 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 os compradores da máquina pagarem 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, Hogben (1952). 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, passassem a ser uma

exigência dos tempos em que a máquina a vapor passou a ter um importante papel na economia. Porém medir não é e nunca foi tarefa fácil e 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 a chave, conforme citado por Hogben (1952), à página. 59.

Sobre o significado da energia e do princípio da conservação da energia, é interessante reler a passagem que Poincaré escreveu, à página 143, do *Ciência e Hipótese*, Poincaré (1968): “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, Poincaré (1892), 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 (1850), na qual reconheceu que apesar de a obra de Carnot (1824) ser a referência mais importante de seu trabalho ainda não havia conseguido uma cópia da mesma e que familiarizara-se com ela através dos trabalhos de Clapeyron e Thomson (Lorde Kelvin). Tais dificuldades ocorriam apesar de a França e a Alemanha serem países vizinhos.

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, Clausius (1850), ou o equivalente mecânico da caloria, conforme Nussenzveig (1999). 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 a desenvolvimento do princípio de conservação da energia na sua forma geral.

Com a adoção do sistema internacional de unidade de medidas – SI e a conseqüente 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 (1996), 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, Holtzmann, 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 termodinâmica. Segundo Poincaré (1892), era muito difícil saber a quem se devia a honra da descoberta do princípio da equivalência entre calor e trabalho mecânico e considerou que Galileu já havia demonstrado o princípio de conservação da energia para o caso particular de um corpo em queda livre.

3.1 O pioneirismo de Rumford e o azar de Mayer

Benjamin Thompson, o conde de Rumford, embora nascido nos EUA, realizou a maior parte de suas pesquisas sobre transferência de calor, em Munique-Alemanha, onde permaneceu por 14 anos, até 1798, Goldstein (1990). 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, Goldstein (1990). 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, causou o derretimento de gelo ou a ebulição da água colocados em contato, em volta do tubo (Bruhat, 1968; Prigogine e Kondepudi, 1999; Goldstein, 1990). Eis o comentário de Rumford, conforme Goldstein (1990), “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 (1824) e Kelvin. Rumford também determinou, através dessas observações, que o equivalente mecânico do calor valia 5,5 J/cal, conforme dado apresentado por Prigogine e Kondepudi (1999).

Mayer considerou que era preciso fornecer uma quantidade maior de calor para provocar uma diferença de temperaturas ΔT em uma determinada massa de gás à pressão constante do que a volume constante e que o calor adicional era equivalente ao trabalho realizado sobre a atmosfera para aumentar de $\Delta V = m\Delta v$ o volume do gás, conforme Hogben (1952) e Bejan (1988). Na equação, abaixo, é apresentada a formulação matemática do raciocínio de Mayer:

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

onde J, m, c_p , c_v , W, p e v representam o equivalente mecânico do calor, a massa do sistema, o calor específico à pressão constante, o calor específico a volume constante, o trabalho de expansão do gás, a pressão e o 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 $J=365 \text{ kgm/kcal}$, Bruhat (1968), e publicou os seus resultados em 1842.

Hoje, trabalhando no SI, demonstra-se sem dificuldades que a expressão geral para $c_p - c_v$ é fornecida pela equação seguinte, conforme Borel (1991), e a Eq. (2) sendo um caso particular:

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

que aplicando-se a um processo à 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, $p v = RT$, onde R representa a constante do gás, conduz, no SI, à equação conhecida como equação de Mayer:

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

Comparando as Eqs. (2), (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 também Luís (1980).

De acordo com Maury (1986), Mayer foi o mais azarado dos pesquisadores pois, embora tenha publicado os seus resultados sobre o equivalente mecânico do calor, em maio 1842, foi Joule que teve o seu nome imortalizado como unidade de energia do SI. De acordo com Bruhat (1968), Mayer foi o primeiro a ter formulado, em 1845, o princípio geral de conservação da energia e sugeriu aplicá-lo aos fenômenos elétricos, às reações químicas e aos processos biológicos.

Na Tab. (1), são resumidos os valores do equivalente mecânico do calor obtidos por diferentes autores e a descrições resumidas dos métodos empregados. Os valores obtidos por Joule serão apresentados no próximo item.

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, Progogine e Kondepudi (1999). 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, Bruhat (1968).	5,5 J/cal = 560,65 kgf.m/kcal
1824-1832	Sadi Carnot (1796-1832)	Fox (1978)	3,7 J/cal= 377,17 kgf.m/kcal
1842	Julius Robert von Mayer (1814-1878)	Obteve o equivalente mecânico para o ar, Bruhat (1968).	3,6 J/cal= 365 kgf.m/kcal
1854	Gustavo Adolphe Hirn (1815-1890)	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 (1878) faz referência à seriedade do trabalho de Hirn sobre o equivalente mecânico.	3,6 J/ca/= 370 kgf.m/kcal 4,2 J/cal= 432 kgf.m/kcal
1875	James Clerk Maxwell (1831-1879)	Experimento semelhante ao de Hirn, utilizou, porém, canais cônicos, com o eixo de revolução vertical.	

3.2. Os experimentos de Joule

James Prescott Joule viveu de 1818 a 1889. Realizou várias contribuições importantes para a termodinâmica, a principal delas tendo sido um minucioso e perseverante trabalho experimental para determinar o equivalente mecânico do calor onde, ao longo de 35 anos, de 1843 a 1878, aperfeiçoou métodos experimentais a fim de conseguir crescente precisão, Joule (1844, 1878). Chegou a estudar com Dalton, na Universidade de Manchester, mas foi um cientista “amador” e proprietário de uma cervejaria, Prigogine e Kondepudi (1999). Realizou os seus trabalhos experimentais em Oak Field, perto de Manchester, na Inglaterra. Um traço comum a Joule e Mayer é que ambos, por serem “amadores”, tiveram dificuldades para apresentar os seus resultados perante as Academias de Ciências.

A precisão experimental do valor do equivalente mecânico dependia da precisão dos valores dos calores específicos de várias substâncias. Joule (1844, 1845a,b) 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 maior precisão com um novo método, Joule (1845a),

baseado na dissipação de calor por um condutor atravessado por uma corrente elétrica. Este fenômeno é hoje conhecido como efeito Joule. A quantidade de calor dissipada quando uma corrente elétrica de intensidade i atravessa um fio com resistência elétrica R , durante um intervalo de tempo t , é $Q=R.i^2.t$. Joule utilizou dois fios de platina de mesma resistência, com os mesmos comprimentos e diâmetros, um mergulhado em água e outro 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 neles contido e podia ser aplicado na determinação do calor específico de sólidos e gases.

Joule (1849) 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 Michael Faraday. O artigo de Joule (1849), demonstra que foi realizado um cuidadoso e minucioso trabalho experimental, incluindo a repetição de várias medições e a análise estatística dos resultados. Chama a atenção a informação sobre a incerteza do termômetro, cerca de $0,008^\circ \text{ F}$ ($=0,0044^\circ \text{ C}$), 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, se

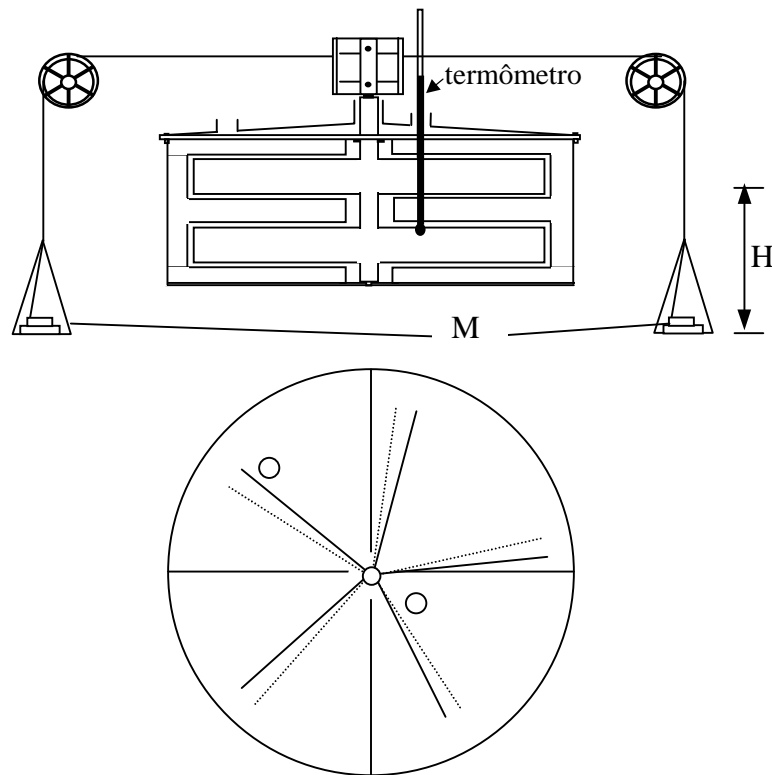


Figura 1: Esquema do calorímetro utilizado por Joule (1878)
Diâmetro : 0,84 m ; Altura : 0,34 m

deslocavam 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.

A fim de determinar, com precisão, a capacidade térmica do latão que constituía o calorímetro, não se contentou em utilizar dados aceitos na 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 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. 5 min após, era anotada a temperatura e realizado o balanço de energia, determinando-se o calor específico do latão. A fim de verificar o procedimento experimental utilizado, 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, conforme Joule (1845). 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, conforme Joule (1878). Os últimos valores do equivalente mecânico fornecidos por Joule (1878) 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 a de 1867, em que empregou o calor dissipado por uma resistência elétrica.

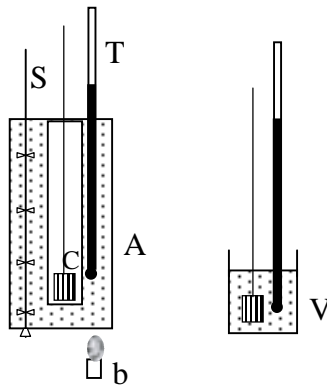


Figura 2: Aparato experimental auxiliar para a determinação do calor específico do latão e do cobre, Joule (1878)

Eis como Joule conclui um de seus trabalhos, conforme citado por Prigogine e Kondepudi (1999), à pág. 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. O PRIMEIRO PRINCÍPIO DA TERMODINÂMICA

4.1 Formulação de Poincaré

Alguns autores, Lallemand (1994), Sonntag et al. (1998), por exemplo, costumam, apresentar o princípio da conservação da energia partindo da formulação do princípio da equivalência tal como apresentado por Poincaré (1892). Bejan (1988) nomeia este enfoque de esquema de Poincaré que por sua vez chama o primeiro princípio da termodinâmica de princípio de Mayer, conforme Poincaré (1892). 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, conforme a Eq. (6), Poincaré (1992),

$$\oint \delta Q = \oint \delta W \quad (6)$$

A Eq. (6) pode ser aplicada à água contida no calorímetro de Joule, 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 ${}_1W_2 = MgH = mc_p(T_2 - T_1)$. Para que o sistema retorne ao estado 1, retira-se o isolamento térmico do calorímetro permitindo que o sistema perca 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. (6), 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. (3) é apresentado um esquema que permite que se aplique a Eq. (6) e se obtenha o seguinte resultado, para duas transformações cíclicas 1A2C1 e 1B2C1 :

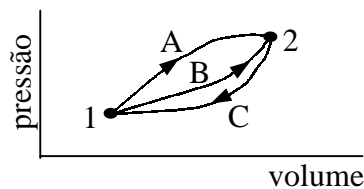


Figura 3 : Esquema para a demonstração da invariabilidade de $(Q-W)$ em um processo

$$({}_1Q_2 - {}_1W_2)_A = ({}_1Q_2 - {}_1W_2)_B = U_2 - U_1 \quad (7)$$

Onde U representa a energia interna do sistema. A Eq. (7) é conhecida como primeira lei da termodinâmica para sistemas fechados, Sonntag et al. (1998), que, no caso geral, considera ${}_1W_2$ como sendo a soma de todas as outras formas de trabalho.

4.2 Formulações de Carathéodory e de Keenan e Shapiro

Borel (1991), 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:

$$\Delta U \equiv U_2 - U_1 = -{}_1W_2 \quad (8)$$

onde ΔU representa a variação de energia interna entre os estados inicial e final, cujas energias internas são U_1 e U_2 , respectivamente, e ${}_1W_2$ representa o trabalho que o meio exterior realiza sobre o sistema. O sinal negativo diante do trabalho é uma questão de convenção que, neste caso, considera positivo o trabalho que o sistema entrega ao meio exterior, esta também é considerada uma notação coerente com o funcionamento de uma máquina térmica. Como observado por Fermi (1936), a Eq. (8) é considerada uma definição experimental para a energia interna do sistema. A Eq.

(8) 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 (1991) também é adotado por Moran e Shapiro (1995) e Lee e Sears (1969) e representa a segunda forma de apresentar o primeiro princípio e é atribuída a Carathéodory, conforme Bejan (1988).

Uma terceira formulação atribuída a Keenan e Shapiro, Bejan (1988), e análoga à da Eq. (8) considera uma transformação sem realização de trabalho, $\Delta U = {}_1Q_2$. Neste caso, o calor em um processo sem trabalho não depende do caminho.

5. 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 deve ser dado a Mayer que conseguiu, a partir dos fenômenos relacionados à fisiologia da respiração e da análise do corpo humano como uma máquina, generalizar o princípio de conservação da energia para diferentes fenômenos. Mayer, porém, obteve menos 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 meticuloso e criativo trabalho experimental que levou a comunidade científica a imortalizar o seu nome ao associá-lo à unidade de energia, no sistema internacional de unidades.

6. AGRADECIMENTOS

O autor agradece o incentivo que tem recebido do CNPq, da Agência Espacial Brasileira - AEB e da Fundação de Ciência e Tecnologia de Santa Catarina - FUNCITEC.

7. REFERÊNCIAS

- Bejan, A., 1988, "Advanced Engineering Thermodynamics", John Wiley & Sons, Cap. 1, p. 1-49.
- Borel, L., 1991, "Thermodynamique et Energétique", Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, 3ème ed., Lausanne, Suisse, p. 10.
- Bruhat, G., 1968, "Thermodynamique", Masson & Cie, p.37-75. Ibid., p. 344.
- Carnot, S., 1824, "Réflexions sur la Puissance Motrice du Feu et sur les Machines Propres à Developper cette Puissance", in R. Fox, Reprodução do trabalho original de Sadi Carnot, pp. 55-179.
- Clausius, R., 1850, "On the Motive Power of Heat, and on the Laws Which Can Be Deduced From It for the Theory of Heat", Poggendorff's Annalen der Physik, LXXIX, 368, 500, Tradução de W.F.Magie, pp.107-152.
- Fermi, E., 1936, "Thermodynamics", Dover Publications. (a edição da Dover é de 1956 e diz ser fiel ao trabalho original de Fermi publicado pela Prentice-Hall Company, em 1937).
- French, A.P., 1974, "Mecânica Newtoniana", Cap. 10, La Conservation de la Energía em Dinámica; Movimientos Vibracionales, pp. 381-440.
- Goldstein, R.J., 1990, "Count Rumford on the art and science of Heat Transfer", in Proceedings of the Int. Conference in Heat Transfer, Jerusalem, PL-1, p. 3-13.
- Hogben, L., 1952, "O Homem e a Ciência", Vol. 2, Primeira parte: A Conquista da Energia, Editora Globo, Porto Alegre, p. 3-93. O ano da edição original em inglês não é informado na edição em português.
- Joule, J.P., 1844, "On Specific Heat", in Joule, J.P., 1978, "The Scientific Papers of James Prescott Joule", Taylor & Francis, London, p. 189-192.
- Joule, J.P., 1845a, "On a New Method for Ascertaining the Specific Heat of Bodies", in Joule, J.P., 1978, "The Scientific Papers of James Prescott Joule", Taylor & Francis, London, p. 192-200.
- Joule, J.P., 1845b, "On the Existence of an Equivalent Relation Between Heat and the Ordinary Forms of Mechanical Power", in Joule, J.P., 1978, "The Scientific Papers of James Prescott Joule", Taylor & Francis, London, p. 192-200.

- Joule, J.P., 1849, “On the Mechanical Equivalent of Heat”, in Joule, J.P., 1978, “The Scientific Papers of James Prescott Joule”, Taylor & Francis, London, p. 298-328.
- Joule, J.P., 1878, “New Determination of the Mechanical Equivalent of Heat”, in Joule, J.P., 1978, “The Scientific Papers of James Prescott Joule”, Taylor & Francis, London, p. 632-657.
- Joule, J.P., 1887, “Joint Scientific Papers of James Prescott Joule”, Taylor & Francis, London. (Obra existente na Biblioteca do IPEN-São Paulo-SP).
- Kuhn, T. S., 1996, “La Conservación de la Energía como Ejemplo de Descubrimiento Simultáneo”, in. La Tension Esencial: Estudios Selectos sobre la Tradición y el Cambio en el Ámbito de la Ciencia, Fondo de Cultura Económica, México, p. 91-128.
- Lallemand, A., 1994, “Thermodynamique Générale”, Département Génie Energétique, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon-INSA-Lyon.
- Lee, J.F. e Sears, F.W., 1969, “Termodinâmica”, Ao Livro Técnico e Editora da USP, Rio de Janeiro, Cap. 3.
- Luís, A.C.S., 1980, “Termodinâmica Macroscópica”, Livros Técnicos e Científicos Editora, Rio de Janeiro, p. 4.30-4.31.
- Moran, M.J. and Shapiro, H.N., 1995, “Fundamentals of Engineering Thermodynamics”, 3rd ed., John Wiley & Sons, Ch. 2, p. 43-44.
- Maury, J.P., 1986, “Carnot et la Machine a Vapeur”, Presse Universitaire de France, Paris.
- Nussenzweig, H.M., 1999, “Curso de Física Básica”, Editora Edgard Blücher, São Paulo, Vol. 2, Cap. 8, 3^a ed, p. 167-184.
- Passos, J.C., 2003a, “Carnot e a Segunda Lei da Termodinâmica”, ABENGE: Revista de Ensino de Engenharia, Vol. 22, n^o 1, p. 25-31.
- Passos, J.C., 2003b, “A Importância do Trabalho de Carnot para o Ensino da Termodinâmica” Congresso Brasileiro de Ensino de Engenharia-COBENGE 2003, IME-Rio de Janeiro, Anais do Congresso em CD-Rom, pp. 1-11.
- Poincaré, J.H., 1902, “Énergie et Thermodynamique”, in “La Science et l’Hypothèse”, Flammarion, p. 140-149. (foi consultada a reedição da Flammarion de 1968)
- Poincaré, J.H., 1892, “Cours de Physique Mathématique: Thermodynamique”, ed., George Carré, Paris. (Obra consultada pelo autor, em janeiro de 2002, na Biblioteca da Universidade de Lyon I-Claude Benard).
- Prigogine, I. et Kondepudi, D., 1999, “Thermodynamique: Des moteurs thermiques aux structures dissipatives”, Ed. Odile Jacob. Pag. 58.
- Sonntag, R.E., Borgnakke, C., Van Wylen, G.J., 1998, “Fundamentals of Thermodynamics”, 5th ed., John Wiley & Sons, Ch. 5.
- Van Ness, H.C., 1983, “Understanding Thermodynamics”, Dover Publications, New York.

HISTORICAL ASPECTS CONCERNING THE FIRST LAW OF THERMODYNAMICS

Júlio César Passos - jpassos@emc.ufsc.br

Departamento de Engenharia Mecânica/LABSOLAR/NCTS
Centro Tecnológico - Universidade Federal de Santa Catarina
Campus Universitário - Trindade
88.040-900 – Florianópolis, SC

Abstract: *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 formalised as the first law of thermodynamics. In this paper, an analysis of the different formalisms of the first law with the aim of the tracing historic information that can contribute to the teaching of thermodynamics, is presented. It is shown that at the end of the nineteen century it was already difficult to affirm who discovered the principle of equivalence of energy due to the great number of scholars who were interested in this subject, and how the meticulous Joule’s experiments allowed a demonstration of the equivalence among different kinds of energy and contributed definitively to the elaboration of the first law of thermodynamics.*

Keywords: *Energy conservation, First law, Thermodynamics, Engineering education*