

## A "MÉMOIRE SUR LA CHALEUR" DE LAVOISIER E LAPLACE E OS INÍCIOS DA TERMODINÂMICA QUÍMICA\*

Aécio P. Chagas

Instituto de Química - UNICAMP - CxP 6154 - 13081 - Campinas - SP

Recebido em 15/10/91

The "Mémoire sur la chaleur" is a starting point for many thermochemical and physiological investigations which converge to the establishment of the First Law of Thermodynamics by Clausius and Thomson in 1850. In this perspective the text is analyzed and commented.

Keywords: Lavoisier, Laplace, Thermodynamics (origins)

Por volta de 1850, Rudolf Clausius, na Alemanha, e William Thomson (depois Lord Kelvin), na Inglaterra, iniciaram a publicação de uma série de trabalhos que verdadeiramente formariam o paradigma de um novo ramo das Ciências Físicas: a *Termodinâmica*<sup>1</sup>. Aí Clausius denomina de "Primeira Lei" ao Princípio de Conservação da Energia, na forma então conhecida, e de "Segunda Lei" ao Princípio estabelecido por Carnot. No presente artigo nossa preocupação será apenas com a Primeira Lei e pretendemos mostrar que os trabalhos de Clausius e Thomson não são apenas um ponto de partida para novas pesquisas, mas também um ponto de convergência de várias linhas de investigação que se iniciaram com Lavoisier e Laplace.

Muitos historiadores da Ciência procuram destacar a descoberta ou a invenção, ou seja, o "fato marcante". A marcha da Ciência seria uma sucessão de eventos notáveis e seus autores heroificados. Todo o trabalho dos que vieram antes, conviveram com o autor ou vieram depois acaba eclipsado. Gilbert Newton Lewis, um dos mais eminentes químicos deste século, no prefácio de seu livro sobre *Termodinâmica Química*<sup>2</sup>, traz uma concepção muito mais interessante de Ciência, formulada através de uma poética analogia que transcrevemos em tradução livre:

*"Existem antigas catedrais, as quais, a par de seu consagrado fim, inspiram solenidade e respeitoso temor. Mesmo quando o visitante curioso fala de coisas sérias, com voz segredada, os murmúrios reverberam através da abobadada nave e parecem produzir uma mensagem de mistério. O trabalho de gerações de arquitetos e artesãos foi esquecido, os andaimes erigidos para seus trabalhos foram há muito removidos, seus erros foram apagados ou tornaram-se ocultos pela poeira dos séculos. Observando somente a perfeição do conjunto final, somos impressionados como por alguma atividade super-humana. Mas algumas vezes entramos num edifício que ainda está em construção; então o barulho dos martelos, o cheiro de tabaco, os gestos triviais trocados entre os operários capacitam-nos a compreender que estas grandes estruturas são apenas o resultado da dedicação do esforço humano corrente a uma direção e a um objetivo.*

*"A Ciência tem suas catedrais construídas pelo esforço de uns poucos arquitetos e de muitos trabalhadores."*

A analogia de Lewis, dentre outros aspectos, ressalta a concepção de que o conhecimento é algo construído e numa construção a cooperação das partes é condição *sine qua non* para a realização da obra. Fazer Ciência é todo um processo e não apenas a obtenção de alguns fatos marcantes. Evidentemente, na festa de inauguração e na placa comemorativa é o nome do arquiteto que aparece (nem sempre). Porém, quem conhece a obra, dela se utiliza, compreende sua história, admira-a, sabe do esforço e da contribuição de cada um.

Os trabalhos de Clausius e Kelvin são o ponto de convergência de várias linhas, várias tradições ou vertentes de pesquisa. Num trabalho de Khun<sup>3</sup> sobre a descoberta da Primeira Lei, são mencionados doze pesquisadores que podem ser considerados descobridores da mesma. Por outro lado, no período compreendido entre 1780 e 1850, pode-se identificar pelo menos quatro dessas linhas de pesquisa: a termoquímica, a fisiológica, a eletroquímica e a mecânica.

Na linha *termoquímica*, ou seja, no estudo dos efeitos térmicos associados às reações químicas, dentre os vários pesquisadores, destacamos German Hess<sup>4</sup>. A lei de Hess (1840) é hoje considerada um caso particular da Primeira Lei. "Balancos energéticos", com precisão da ordem de 0,1%, são hoje normalmente feitos utilizando-se dados calorimétricos da mesma maneira que Hess, cuja precisão de medidas é a da ordem de 1%<sup>5</sup>. Nesta linha passa também o químico J. P. Joule<sup>6</sup>, que procura, em seus trabalhos de eletroquímica e calorimetria, mostrar que os fenômenos químicos (como a combustão) e os fenômenos elétricos (reações numa pilha) são de mesma natureza (ver por exemplo a ref. 7) Esta linha de pesquisa termoquímica iniciou-se, do ponto de vista moderno, ou seja, não flogístico, com Lavoisier e Laplace, como iremos mostrar.

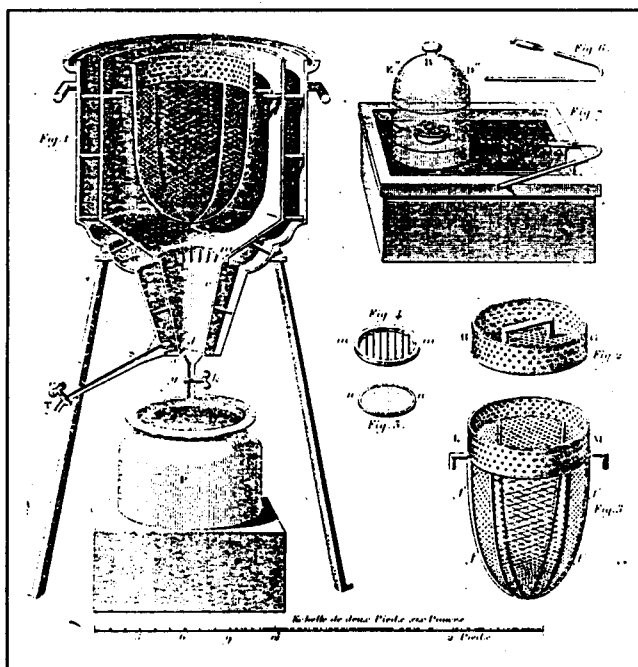
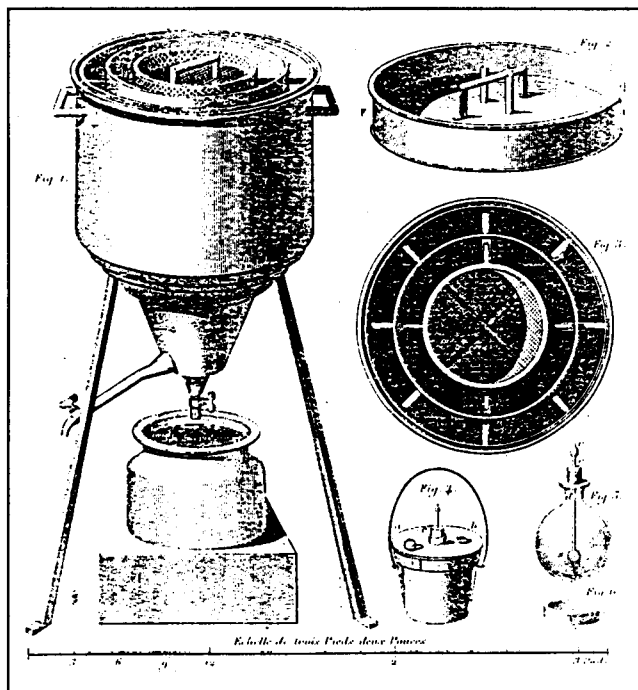
A linha *fisiológica*, isto é, o estudo da origem do "calor animal", do metabolismo, influenciou muitos pesquisadores, dentre os quais Helmholtz e Mayer (ambos eram médicos). Esta linha teve também seu início moderno com Lavoisier. O notável químico, repetindo os experimentos de Crawford<sup>8</sup>, colocou uma cobaia num calorímetro, mediu seu consumo de oxigênio, seu desprendimento de gás carbônico e de calor, formulando a hipótese de que o calor animal era originário da combustão realizada no organismo. As interpretações anteriores, de Crawford, eram em termos de flogístico.

A linha *eletroquímica* inicia-se com a descoberta da pilha elétrica pelo químico Alessandro Volta, em 1800. Este, como num repto, considerava a pilha uma espécie de moto-contínuo<sup>9,10</sup>. Nesta época, a maioria dos "filósofos" (veja adiante sobre as denominações "profissionais") já tinha a opinião assente de que tais dispositivos não existiam, mas ninguém foi capaz de mostrar, de imediato, que Volta estava errado. Contudo esta questão desencadeou uma série de pesquisas sobre

\* Parcialmente apresentado no Simpósio sobre o Bicentenário do "Traité Élémentaire de Chimie", de Lavoisier, na 41ª. Reunião Anual da SBPC e 12ª. Reunião Anual da SBQ, Fortaleza (CE), julho de 1989 e também no 5ª Colóquio de História da Ciência, CLE Unicamp, Vinhedo (SP), agosto de 1989.

a pilha que levaram a resultados maravilhosos. A questão sobre a origem da eletricidade - se devido ao contacto dos metais ou devido à reação química - foi causa de polémica. Trabalhando nesta linha (ou nesta questão), Michael Faraday descobre as leis da eletrólise, ou seja, a "equivalência quantitativa entre as forças químicas e elétricas". Em continuidade a esses estudos, Joule determina as equivalências entre o calor e a eletricidade, entre o trabalho mecânico e a eletricidade e depois entre o trabalho mecânico e o calor<sup>9,10</sup>.

A linha *mecânica* compreende o estudos de máquinas térmicas e hidráulicas. É menos conhecida, pois nem sempre os engenheiros que neste campo trabalharam deixaram escritos claros ou completos. O problema da conversão calor-trabalho



Figuras 1 e 2 - As figuras, extraídas da ref. 12, mostram o calorímetro de gelo e alguns dos acessórios, que foram construídos e utilizados por Lavoisier e Laplace.

e trabalho-calor nas máquinas levou à determinação da equivalência entre eles. A contribuição de Rumford no começo do século XIX é importante e aqui destacam-se Carnot, Colding e Holtzmann, citados por Kuhn<sup>3</sup> dentre os descobridores da primeira Lei.

Após esta visão introdutória das origens da Primeira Lei, vamos analisar o trabalho de Lavoisier que consideramos origem de duas importantes vertentes para se chegar à formulação do princípio da conservação da energia. É a célebre "Mémoire sur la chaleur", apresentada à Academia em 1780<sup>12</sup>. Ela relata os trabalhos de Lavoisier e Laplace, com redação do primeiro, realizados no inverno precedente. Vamos descrever alguns aspectos deste trabalho chamando a atenção para aqueles relativos às origens das linhas de pesquisa consideradas.

A memória consta de 50 páginas, divididas em quatro partes (artigos), após pequena introdução. Nesta, Lavoisier menciona que as condições de trabalho não foram boas porque o inverno precedente não foi muito frio e manifesta a esperança que outros físicos do norte da Europa possam refazer os experimentos, em melhores condições de clima (!).

No artigo I, "Exposição de um novo método para medir o calor", há inicialmente referências ao "calor livre", "capacidade de calor", ou "calor específico" e segue-se o trecho que achamos interessante:

"Os físicos estão divididos sobre a natureza do calor. Muitos dentre eles o vêem como um fluido difundido em toda natureza, e os corpos são mais ou menos penetrados por ele, em função de sua temperatura e de sua disposição particular em retê-lo. Ele pode se combinar com estes e, neste estado, deixa de afetar o termômetro e de se transferir de um corpo a outro, não estando portanto livre, o que permite então que se ponha em equilíbrio nos corpos, formando o que chamamos "calor livre".

"Outros físicos pensam que o calor não é mais que o resultado dos movimentos insensíveis das moléculas da matéria. Sabe-se que os corpos, mesmos os mais densos, contêm um grande número de poros ou de pequenos vazios, cujo volume pode ultrapassar consideravelmente o da própria matéria que eles encerram; esses espaços deixam às suas partes insensíveis a liberdade de oscilar em todos os sentidos, e é natural pensar que estas partes estão numa agitação contínua, que se aumentar até certo ponto, pode desunir e decompor os corpos; é esse movimento interno que, segundo os físicos que mencionamos, constitui o calor."

Abrimos aqui um parêntesis para dois comentários. O primeiro é sobre a denominação "profissional", se é que podemos assim falar. Lavoisier ora se denominava *físico*, ora se designava *químico*. Da mesma forma, Laplace ora é denominado de *físico*, ora de *geômetra*. As denominações se firmaram com a institucionalização da Ciência e a conseqüente profissionalização do cientista. Aliás, este termo só foi introduzido na segunda metade do século XIX, tendo sido criado por Whewell em 1840<sup>13</sup>. Antes, falava-se *filósofo natural* ou simplesmente *filósofo*. Dizer que alguém era "físico" ou "químico" - como estamos fazendo - denota um certo corporativismo. O outro comentário refere-se às teorias sobre o calor apresentadas no texto da memória. Lavoisier é partidário da primeira, Laplace da segunda e os experimentos visavam inicialmente decidir qual delas era a mais correta. Os autores obviamente não optam por nenhuma das hipóteses e esperam que os resultados experimentais num futuro próximo possam decidir. Entretanto, usaram de um princípio que, segundo eles, independe de qualquer hipótese: "a quantidade de calor livre permanece sempre a mesma na simples mistura dos corpos".

Mais adiante, na "Mémoire" estabelecem que "...se deve admitir o princípio seguinte, como sendo comum às duas hipóteses:

"Se, numa combinação ou numa mudança de estado qualquer, há uma diminuição do calor livre, esse calor reaparecerá inteiramente quando as substâncias voltarem à seu pri-

meio estado e, reciprocamente, se na combinação ou na mudança de estado, há um aumento do calor livre, este novo calor desaparecerá no retorno da substância a seu estado primitivo".

De uma maneira mais compacta e hodierna pode-se escrever: [sistema no estado 1] + calor === [sistema no estado 2].

Seguindo-se a muitas outras considerações, Lavoisier expõe o princípio das medidas que serão feitas: consideremos um fenômeno ocorrendo dentro de uma esfera de gelo, a zero grau (0°R) [0°R = 0°C]. O calor desenvolvido irá forçosamente fundir o gelo e não poderá se dissipar. Medindo-se a quantidade de água formada ter-se-á uma medida do calor desprendido no processo.

Parece que esta idéia é originariamente de Wilcke<sup>14</sup>, porém Lavoisier não o menciona. Esta atitude de não fazer referências a outros autores possivelmente era uma prática comum na Academia. Laplace é também acusado do mesmo procedimento com relação a seu colega o matemático Lagrange<sup>15</sup>.

O calorímetro construído, baseado no princípio mencionado, bem como seus acessórios são mostrados nas Figuras 1 e 2. Lavoisier refere-se ao equipamento como "la machine", não utilizando o termo "calorímetro".

Lavoisier e Laplace, em continuação, afirmam: "...podemos, a esta temperatura, responder que a exatidão de nossas experiências sobre os calores específicos dos corpos é de um quarenta avos, ou mesmo de um sessenta avos, se a temperatura exterior não for além de um ou dois graus". Em termos atuais, a precisão das medidas era de 1,7 a 2,5%. A palavra mencionada no texto é "exatidão", mas seu sentido, na época, ainda não estava bem assentado.

No artigo II, "Experiências sobre o calor, feitas pelo método precedente", Lavoisier e Laplace verificam inicialmente, pelo método das misturas, que "o calor necessário para fundir uma libra de gelo pode elevar de 60 graus [60°R] a temperatura de uma libra de água, de sorte que, se se põem juntas uma libra de gelo a zero e uma libra de água a 60 graus, ter-se-ão duas libras de água a zero, como resultado da mistura". Lembrando que 60° R = 75 °C, este resultado ao ser confrontado com os dados de hoje apresenta uma diferença de aproximadamente 6%.

A seguir são apresentados os resultados das determinações de calor específico de vários materiais (12 ao todo), dentre os quais destacamos os do quadro 1. No quadro 2 relacionam-se alguns valores típicos das condições experimentais. No quadro 3 estão listados algumas determinações de "calores de mistura" e de "calores de reação". Nota-se neste último, o "calor de combustão" do carvão, cujo valor atual é de 393,5 KJ/mol (a 1 bar e 298°K) e o calculado com os dados de Lavoisier e Laplace é de 392,0 KJ/mol. A diferença é de 0,4%; o desvio inicial de 6% (fusão do gelo com água a 60 °R) acabou sendo compensado por outros erros.

No artigo III, "Exame das experiências e reflexões sobre a teoria do calor", encontra-se inicialmente a afirmação de que o calor específico aumenta com a temperatura. Depois há longas considerações e especulações, na forma de cálculos, tentando determinar o que chama de "calor absoluto". Esta grandeza, que seria importante para o estabelecimento de uma teoria do calor, poderia ser entendida através de uma das alternativas possibilitadas pelas teorias já mencionadas:

1) considere todas as partículas do corpo em repouso, então seu "calor absoluto" é zero.

2) considere todas as partículas do corpo sem este fluido que as impregna, então seu "calor absoluto" é zero.

A idéia "do calor absoluto", comum a ambas as teorias é interessante e lembra a idéia de espaço e tempo absolutos de Newton. Por outro lado recorda a idéia moderna de energia interna de um sistema de partículas, vista como um somatório das várias contribuições. O conhecimento do "calor absoluto" permitiria "ter as quantidades de calor livre que se formariam ou se perderiam nas combinações e nas decomposições".

## QUADRO 1

### Calores Específicos de alguns materiais em relação à água

água comum .....	1
chapa de ferro batido .....	0,109985 [0,107]*
vidro sem chubo ou cristal .....	0,1929
mercúrio .....	0,029 [0,034]*
cal viva do comércio .....	0,21689 [0,1842]*
óleo de vitríolo cujo peso específico é 1, 87058 .....	0,443597
	[0,3385 como H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 100%]*
mistura deste ácido com água na relação 4 para 3 .....	0,603162

\* Os números entre colchetes referem-se a valores atuais para substâncias puras a 298 K. No caso da "cal viva do comércio", como  $c[\text{Ca}(\text{OH})_2] = 0,237 \text{ J/K.g}^{20}$  e considerando que esta é sua única impureza, tem-se pelo valor determinado por Lavoisier e Laplace, que a pureza da cal era de cerca de 63%. Note-se que  $c[\text{CaCO}_3] = 0,196 \text{ J/K.g}^{20}$ .

## QUADRO 2

### Valores típicos de algumas grandezas

Temperatura ambiente: 0 a 2°R (0 a 2,5°C)  
 Tempo do experimento calorimétrico: 6 a 20 horas  
 Uma massa de gelo derretida:  
 5 livres 15 onces 4 gros 33 grains = 5,97233 livres =  
 = 2923,456 gramas, e que equivale a 937,5 kJ.

As unidades utilizadas na época tinham a seguinte equivalência com as unidades atuais<sup>14</sup>:

489,50 gramas = 1 livre = 16 onces; 1 onces = 8 gros = 30,594g; 1 gros = 72 grains; 1 grain = 0,05311 g e 1 onces de gelo fundido equivale a 10187,7 J (hoje).

## QUADRO 3

### Calores de mistura e calores de reação

Determinações de calores de mistura (4 ao todo): óleo de vitríolo, cujo peso específico é 1,87058, com água na relação de 4 para 3:

14 onces 2 gros 62 grains do mesmo óleo com água na relação de 4 para 5: 12 onces 6 gros 48 grains

Determinações referentes às reações (6 ao todo): detonação de um onces de nitro com 1/3 onces de carvão: 12 onces 0 gros 0 grain combustão de um onces de fósforo:

6 livres 4 onces 0 gros 48 grains combustão de um onces de carvão:

6 livres 2 onces 0 gros 0 grain calor de uma cobaia ("cochon d'Inde) em 10 horas: 13 onces 1 gros 13 1/2 grains

As tentativas de calcular o "calor absoluto" levam a resultados divergentes e Lavoisier abandona-as esperando posteriormente voltar a fazer experimentos que permitam chegar a resultados melhores. Conclui que com o conhecimento apenas dos calores específicos não é possível chegar aos calores de-

reação e também que os calores específicos das substâncias devem aumentar com a temperatura, segundo leis diferentes.

Em seguida Lavoisier discorre sobre o que ele chama "leis de equilíbrio do calor". Inicialmente descreve os estados de equilíbrio estático de uma paralelepípedo e daí, fazendo analogia com estes estados discute sobre a água super-resfriada. Calcula ele, baseado nos dados de Kirwan sobre a relação entre os calores específicos do gelo e da água, que se esta fosse resfriada até  $-66 \frac{2}{3}^{\circ}\text{R}$  ( $-83,3^{\circ}\text{C}$ ), uma ligeira perturbação a transformaria imediatamente em gelo a  $0^{\circ}\text{R}$  ( $0^{\circ}\text{C}$ ). Destacamos agora da "mémoire" o trecho que então se segue (p. 316 a 318):

*"As moléculas de água têm entre si, no estado de gelo, uma posição diferente que no estado de fluidez; ou, se imaginamos uma massa de água a uma temperatura abaixo de zero, e que, por uma agitação qualquer, altera-se a posição dessas moléculas, concebe-se, nesta variedade infinita de movimentos, que algumas dentre elas devem tender a se encontrar na posição necessária para formar o gelo. E, visto que esta posição é uma das quais o calor está em equilíbrio, eles poderão tomar a posição, se o calor que as afasta se distribui assim prontamente sobre as moléculas vizinhas; de sorte que o estado de fluidez da água será portanto menos firme quanto mais sua temperatura estiver abaixo de zero.*

*"Entretanto, se se compara a teoria precedente com a experiência, se encontrará que ela está perfeitamente de acordo; porque sendo possível conservar a água fluída a uma temperatura de vários graus abaixo de zero, e que neste estado, uma ligeira comoção será suficiente para convertê-la em gelo. Há lugar para presumir que várias outras passagens dos corpos de um estado a outro, pela diminuição de calor, oferecem fenômenos semelhantes.*

*"A afinidade das moléculas de água tende a reuni-las e o calor a afastá-las. Ou é mais provável que sua disposição no estado de gelo é aquela na qual esta força de afinidade se exerce com maior vantagem; donde se segue que um dos meios próprios de congelar uma massa de água, onde a temperatura está abaixo de zero é pô-la em contacto com o gelo; o mesmo resultado deve se estender a todas as cristalizações, e se encontra confirmado pela experiência. [destaque no original]*

*"O equilíbrio entre o calor, que tende a separar as moléculas dos corpos, e suas afinidades recíprocas, que tende a reuni-las, pode fornecer um meio bem preciso de comparar as afinidades entre si. Se colocarmos, por exemplo, a uma temperatura qualquer abaixo de zero, um ácido com o gelo, ele fundirá, até que ela [a afinidade] diminua, uma vez que sua força atrativa sobre as moléculas de gelo será igual à força que faz aderir estas moléculas umas às outras, e que será portanto mais intenso quanto a temperatura da mistura for menor que zero, e se poderá referir aos graus do termômetro as afinidades do ácido com a água, de acordo com seus diversos graus de concentração ... e, se considera da mesma maneira todas as outras dissoluções, poderemos medir com precisão as forças de afinidade dos corpos uns com os outros. Mas esta teoria não pode ser desenvolvida com poucas palavras, e a faremos objeto de uma memória particular".*

É surpreendente esta idéia de Lavoisier de se medir a afinidade química num calorímetro, coisa que se faz hoje com tecnologia das mais avançadas.

No artigo IV, "Da combustão e da respiração", após uma ligeira introdução ao assunto, onde faz menção das suas idéias, Lavoisier cita os trabalhos de Crawford (Londres, 1779)<sup>8</sup> e as divergências com os pontos de vista pró-flogístico deste último.

A seguir relata seus experimentos para determinar a relação entre as quantidades de ar e as quantidades de carvão, fósforo e enxofre que se queimavam. As massas de ar foram determinadas a partir de medidas de volume de gás, reduzidas às mesmas condições de temperatura e pressão ( $10^{\circ}\text{R}$  e 28 polegadas de mercúrio, ou seja,  $12,5^{\circ}\text{C}$  e 700 mmHg). Os dados

de densidade do ar utilizados foram de De Luc. Lavoisier e Laplace encontram, na combustão, as relações:

$$\frac{\text{massa de carvão}}{\text{massa de ar puro}} = 3,3167 \text{ (hoje: 2,6667) e}$$

$$\frac{\text{massa de carvão}}{\text{massa de ar fixo}} = 3,6715 \text{ (hoje: 3,6667).}$$

Convém notar que a composição do ar, ou seja, a fração de "ar puro" (oxigênio) no ar, bem como a densidade, não haviam ainda sido determinadas com precisão. Depois determinam que uma cobaia em 10 horas produz 224 grains de "ar fixo" (dióxido de carbono). Para este fim, a cobaia é colocada na mesma aparelhagem em que foram feitas as combustões. A seguir compara os dados:

Na queima do carvão há, no calorímetro, a fusão de 26,692 onces de gelo, por 1 onça de ar fixo produzido, e portanto, para se produzir 224 grains deverá fundir 10,38 onces.

A cobaia, em 10 horas, fundiu 13 onces 1 gros e 13  $\frac{1}{2}$  grains, ou seja, 13,1484 onces de gelo. Subtraindo desta massa de água 2  $\frac{1}{2}$  onces devido à respiração da cobaia, tem-se 10,6484 onces de gelo fundido, quantidade praticamente igual à produzida pela queima do carvão. A massa de água devido à respiração é estimada com base nas observações feitas durante as medidas de "ar fixo" produzido pela cobaia e Lavoisier não faz referência à urina e às fezes do animal. Isto é digno de nota, pois parece que a cobaia estava num estado de semi-hibernação, reduzindo bastante suas atividades metabólicas (os experimentos foram feitos no inverno). A potência térmica dissipada pela cobaia, calculada com os dados da "mémoire", foi de cerca de 3 W (108,5 kJ / 10 horas).

A seguir Lavoisier conclui:

*"A respiração é então é uma combustão, na verdade bem lenta, mas de outra parte perfeitamente semelhante à do carvão. Ela se realiza no interior dos pulmões, sem despreendimento de luz sensível, porque a matéria do fogo, tornando-se livre, é então absorvida pela umidade destes órgãos. O calor desenvolvido nesta combustão comunica-se ao sangue, que passa pelos pulmões, e se espalha por todo o sistema animal. Assim o ar que respiramos serve para duas finalidades igualmente necessárias à nossa conservação; ele retira do sangue a base do ar fixo [o carbono] onde o excesso será prejudicial; e o calor que esta combinação produz nos pulmões repara a perda contínua que nós dissipamos atmosfera e aos corpos que nos rodeiam."*

Vale comentar que em outros trabalhos posteriores com Seguin<sup>16</sup>, Lavoisier admite que a combinação do oxigênio com o carbono e o hidrogênio não se dá apenas nos pulmões, mas "no curso da circulação". Note ainda o termo "matéria do fogo".

A seguir Lavoisier fala do calor despreendido pelo "animal tranqüilo" (hoje: metabolismo basal) e sugere também que os pássaros sejam melhores que os quadrúpedes para este gênero de experiências, pois eles produzem, no mesmo tempo, uma quantidade maior de "ar fixo". Diz ainda: "Dois pardais consomem tanto ar puro como a cobaia". No século XX, muitos trabalhos relativos à fisiologia e à bioquímica dos processo metabólicos foram feitos utilizando-se dos músculos do peito de pomba.

Com mais algumas considerações sobre a fisiologia animal e sobre a teoria do calor Lavoisier encerra a memória.

Destacamos evidentemente os aspectos que julgamos pertinentes para mostrar que as linhas de pesquisa termoquímica e fisiológica, que levaram à Primeira Lei da Termodinâmica, têm em Lavoisier e Laplace o ponto de partida. Pode-se notar que alguns dos experimentos descritos não foram pioneiros, porém do ponto de vista teórico em que foram tratados são realmente o marco inicial dessas linhas de pesquisa. Teria sido possível chegar à Primeira Lei da Termodinâmica sem ter sido

antes estabelecida a conservação da massa? Creio que não. E é este um dos itens notáveis da obra de Lavoisier: realizar experimentos, novos ou não, e interpretá-los na perspectiva da conservação da massa e dos elementos químicos.

Segundo Bachelard<sup>17</sup>, uma teoria não basta explicar, precisa propor questões, problemas novos. Esta mesma idéia é apresentada também, em outras palavras, por Kuhn<sup>18</sup> e Lakatos<sup>19</sup> - qualidades de um paradigma ou de um programa de pesquisa. Deste ângulo a "Mémoire" é justamente um programa de pesquisa que perdura até o início deste século, quando surgem adendos que o ampliam e passa então a ser visto como novo. Destaquemos o trecho do artigo II em que se fala do "equilíbrio do calor", das moléculas e de suas afinidades recíprocas e de se medir esta afinidade por métodos térmicos. Tem-se a impressão de que Hess, Horstmann, Thompson, Birtwell, Gibbs, Van der Waals, Van't Hoff, Nerst, Richard, Lewis, De Donder e muitos outros leram a "Mémoire". É bem possível, porém a tradição de pesquisa iniciada por Lavoisier e Laplace, de se tentar medir as afinidades químicas por métodos calorimétricos, continua produzindo frutos, com o surgimento das teorias atuais da ligação química de Lewis, Kossel, Pfeiffer, Fajans e muitos outros. O conceito de "energia de ligação" se tornou menos ambíguo e mais preciso e um outro programa de pesquisa surge agora mais amplo, englobando o de Lavoisier, enriquecido com a Mecânica Quântica, com os métodos espectroscópicos, etc... Bem, mas isto já é uma outra história, que fica para uma outra vez.

Creio que os trabalhos aqui relatados mostram um pouco da pujança intelectual deste que, numa existência, chamou-se Antoine Laurent Lavoisier.

#### AGRADECIMENTO

O autor deseja expressar seus agradecimentos a um anônimo assessor pelo excelente trabalho de revisão de texto.

#### REFERÊNCIAS

1. Kestin, J (ed); "The Second Law of Thermodynamics"; Dowdeb, Hutchinson & Ross, Stroudsburg, Penn. (1976).
2. Lewis, G. N.; Randall, M.; "Thermodynamics, and the Free Energy of Chemical Substance"; McGraw Hill, N. York (1923), preface.
3. Kuhn, T.; "A conservação da energia como exemplo de descoberta simultânea", in Kuhn, T. S. "A tensão essencial (1973)", trad. Rui Pacheco, Edições 70, Lisboa (1989).
4. Leicester, H. M.; "Germain Henri Hess and the foundations of Thermochemistry"; J. Chem. Educ., (1951) 28, 581.
5. Armstrong, G. T.; "The calorimeter and its influence on the development of Chemistry"; J. Chem. Educ., (1964) 41, 297.
6. Forrester, J.; "Chemistry and the conservation of energy: the work of James Prescott Joule"; Stud. Hist. Phil. Sci. (1965) 6, 275.
7. Joule, J. P.; "On the electric origin of the heat of combustion"; Phil. Mag. (1841) XX, 98.
8. Schelar, V. M.; "Thermochemistry and animal metabolism - a historical survey"; J. Chem. Educ. (1964) 41, 226.
9. Whitaker, E.; "History of the theories of aether and electricity"; 2nd. ed., Thomas Nelson and Sons, London (1951).
10. Buldini, P. L.; "Alessandro Volta, chemist"; Educ. Chem. (jan. 1985) 12.
11. Tisza, L.; "Generalized Thermodynamics"; The M.I.T. Press, Cambridge, Mass. (1966).
12. Lavoisier et Laplace; "Mémoire sur la Chaleur" in A. L. Lavoisier, "Oeuvres", t. II, 283-333 + deux planches, Imprimerie Imperiale, Paris (1862).
13. apud Medawar, P.B.; "Conselho a um jovem cientista (1979)", trad. O.B. Pinto, Ed. Univ. Brasília, Brasília (1982).
14. Tosi, L.; "Lavoisier: uma revolução na Química"; Quim. Nova (1989) 12, 33.
15. Newman, J. R.; "Laplace" in "Cientistas Famosos (Scientific American)", trad. J. Reis, Ibrasa, São Paulo (1961).
16. Seguin et Lavoisier; "Premiere mémoire sur la chaleur sur la respiration des animaux"; Memoires de l'Academie des Sciences, 185 (1789) in A.L. Lavoisier, "Oeuvres", t. II, 688-703, Imprimerie Imperiale, Paris (1862).
17. Bachelard, G.; "A Epistemologia (1971)"; trad. F. L. Godinho e M. C. Oliveira; Edições 70, Lisboa (1984).
18. Kuhn, T. S.; "A Estrutura das revoluções científicas (1962)", trad. B. V. Boeira e N. Boeira, Ed. Perspectiva, São Paulo (1987).
19. Lakatos, I.; "O Falseamento e a metodologia dos programas de pesquisa científica" in I. Lakatos e A. Musgrave, "A Crítica e o desenvolvimento do conhecimento (1970)", trad. O. M. Cajado, Ed. Cultrix e EDUSP, São Paulo (1979).
20. Wagman, D. D. et alii; "The NBS tables of chemical thermodynamic properties"; J. Phys. Chem. Reference Data, (1982) 11, suplement N° 2.

Publicação financiada pela FAPESP