

ENERGÉTICA OU TERMODINÂMICA GERAL: UM PROJETO DE UNIFICAÇÃO DA FÍSICA TEÓRICA SEGUNDO PIERRE DUHEM

OSWALDO MELO SOUZA FILHO

*Academia da Força Aérea
Divisão de Ensino
13643-000 Pirassununga-SP*

Este artigo é um estudo sobre o início do projeto científico de Pierre Duhem que culmina com a publicação em 1911, em dois volumes, da obra intitulada *Traité d'Énergétique ou de Thermodynamique Générale*. Analisam-se, sucintamente, os primeiros anos da atividade acadêmica de Duhem: desde a sua nota publicada em 1884 até a publicação em 1892, 1893 e 1894 dos importantes ensaios intitulados “*Commentaire aux principes de la Thermodynamique*”. Destacam-se, nessa análise, os principais elementos que compõem a unificação duhemiana da física teórica: os potenciais termodinâmicos, o formalismo analítico de Lagrange e a concepção filosófica duhemiana de teoria física. Enfatizam-se os aspectos matemáticos dessa unificação e o pioneirismo de Duhem na axiomatização da Termodinâmica.

*This paper is a study of the beginnings of Pierre Duhem's scientific project that culminates with the publication in 1911 of his two volumes work entitled *Traité d'Énergétique ou de Thermodynamique Générale*. It is analysed briefly the first years of Duhem's academic activity: since his note published in 1884 up to the publication in 1892, 1893 and 1894 of the important essays entitled “*Commentaire aux principes de la Thermodynamique*”. It is pointed out, in this analysis, the main elements that compose the Duhemian unification of theoretical physics: the thermodynamical potentials, the Lagrangian analytical formalism and the Duhemian philosophical conception of theoretical physics. It is emphasized the mathematical aspects of this unification and Duhem's priority in the axiomatization of Thermodynamics.*

1 INTRODUÇÃO

A obra científica de Pierre Duhem (1861-1916) é vastíssima, compondo-se de centenas de publicações (mais de 300 aproximadamente) em mais de uma dezena de revistas especializadas¹. Os seus interesses na física percorreram uma imensa variedade de problemas, sobretudo nas áreas de físico-química, eletromagnetismo dos meios contínuos, elasticidade e

¹ Para uma avaliação completa da bibliografia de Duhem ver: JAKI, S. L., 1987, p. 437-456. Ver também: MILLER, D., 1966, p. 47-53 e 1971, p. 225-233. Uma outra relação bibliográfica pode ser encontrada em DUHEM, 1917, p. 41-70 e 607-634. Ver nota 4.

hidrodinâmica. Ocorre que esses interesses não tocaram naquelas questões que, no final do século XIX e início do século XX, ocasionaram as revoluções da Mecânica Quântica e da Relatividade. Além disso, as rígidas opções metodológicas e epistemológicas de Duhem que conduziram à construção de uma teoria física de tipo *fenomenológico*², levaram-no não só a descartar quaisquer outros métodos de construção teórica, como, também, a praticamente ignorar grandes teorias da matemática, tais como as geometrias não euclidianas e o cálculo de probabilidades. Assim sendo, não encontraremos na física duhemiana nada que se vincule, ou lembre, mesmo vagamente, os mais discutidos temas da física moderna, sobretudo os relacionados com a estrutura atômica da matéria e a física estatística. Por essas limitações, o projeto de Duhem tornou-se superado, não fornecendo elementos capazes de contribuir para uma solução efetiva dos problemas teóricos da física contemporânea. No entanto, é importante ressaltar, a Energética duhemiana guarda proximidade com as modernas correntes da Termodinâmica do não-equilíbrio ou dos processos irreversíveis, podendo mesmo ser considerada um dos seus antecedentes (ver PRIGOGINE, 1966, p. 8-9; GLANSDORFF, 1987, p. 658; DE GROOT & MAZUR, 1984, p. 1; MAUGIN & MUSCHIK, 1994, p. 217-218 e p. 282; BROUZENG, 1982 e 1987, p.124). Do mesmo modo, o tratamento dado por Duhem às questões relacionadas com a estabilidade e o deslocamento do equilíbrio dos sistemas físicos, fundamentais na Energética, pode ser filiado à moderna teoria dos sistemas dinâmicos (ver ABRAHAM & MARSDEN, 1978, p. xix; THOM, 1985, p. 27; RUELLE, 1993, p. 63). Estas considerações, sem dúvida, tornam relevante o estudo da Energética duhemiana especialmente para os pesquisadores que trabalham com teorias fenomenológicas (ver nota 2, BUNGE, 1974, p. 67) ou com sistemas macroscópicos (ver mais detalhes sobre esta questão na Conclusão).

As questões tratadas por Duhem, e cujo tema estiveram no centro do seu interesse, comportam uma abordagem *fenomenológica* dos seguintes fenômenos: termoelétrico, piroelétrico, piezelétrico, de magnetização, de histerese, de capilaridade e tensão superficial, de propagação de ondas em fluidos (compressíveis, viscosos e condutores de calor), de ondas em sistemas elásticos (viscosos e finitamente deformáveis), de mistura de gases perfeitos, de mistura de líquidos, de calores de solução e diluição, de vapores saturados, de soluções em campos gravitacional e magnético, de pressão osmótica, de pontos de congelamento, de dissociação, de continuidade entre os estados líquido e gasoso, de estabilidade do equilíbrio em fluidos etc. Grosso modo, estes interesses de Duhem podem ser cronologicamente agrupados da seguinte maneira: de 1884 a 1895 ele se concentrou mais na físico-química e eletromagnetismo; de 1895 a 1913 na hidrodinâmica e elasticidade; e de 1913 a 1916 no eletromagnetismo. A Termodinâmica está presente em todos os períodos e será para Duhem a principal base conceitual para a construção de uma teoria física unificada.

Já nos seus primeiros trabalhos pode-se verificar uma tendência integradora mediante o emprego, a diferentes fenômenos, do método dos potenciais termodinâmicos, conforme

² O termo “fenomenológico”, na maioria dos textos contemporâneos de Termodinâmica Clássica e Mecânica dos Fluidos, é comumente empregado como um sinônimo do termo “macroscópico”. Mario Bunge (1974, p. 70-1), no entanto, assinala que as abordagens do tipo “fenomenológica” ou da “caixa negra” e do tipo “macroscópica” não deveriam ser igualadas, pois os sistemas microscópicos da física nuclear e atômica podem ser tratados segundo uma abordagem fenomenológica (p. ex.: Teoria da Matriz de Espalhamento). Concordamos com este esclarecimento de Bunge e ainda acrescentamos que a estrutura teórica da Energética duhemiana pode muito bem ser compreendida na conceituação de Bunge das teorias fenomenológicas ou da caixa negra.

desenvolvidos por François J. D. Massieu (1869 e 1876), Josiah Willard Gibbs (1873 a 1879) e Hermann von Helmholtz (1882 e 1883). Através desse método, é antevista a possibilidade de unificação da teoria física, com a Termodinâmica no papel de uma teoria reguladora. Posteriormente, mantendo os princípios da Termodinâmica como guias conceituais, Duhem procurará aprofundar as relações formais com a Mecânica Analítica de Lagrange, indo além da mera analogia dos potenciais termodinâmicos com o princípio dos trabalhos virtuais. O formalismo analítico de Lagrange será então tomado como um modelo matemático para realizar o seu projeto de unificação da física teórica, construída como uma extensão da Estática e da Dinâmica lagrangeanas aos outros fenômenos físicos, além dos mecânicos. Devido às características matemáticas emprestadas do formalismo lagrangeano ele chamará a Energética, em alguns trabalhos (DUHEM, 1992 e 1901), de “Nova Mecânica”.

Antes de discutir os principais elementos da unificação duhemiana da física teórica, convém assinalar a essencial unidade entre o trabalho científico, a reflexão filosófica e a obra historiográfica de Duhem. Esta unidade é manifestada ao longo de toda a sua carreira acadêmica, na qual os seus trabalhos especificamente filosóficos e historiográficos - tais como, por exemplo, os conhecidos *La Théorie Physique, son objet et sa structure* e o *Les Origines de la Statique* - procuraram justificar a construção do seu projeto científico. Conseqüentemente, a Energética, ou Termodinâmica Geral, pode ser vista como a execução rigorosa da concepção duhemiana de teoria física.

Mostraremos, neste artigo, que importantes aspectos matemáticos da Energética ligam-se profundamente à Mecânica Analítica de Lagrange; os seus aspectos físicos mais gerais e fundamentais à Termodinâmica; e o seu caráter axiomático e unitário às teses axiológicas e metodológicas da teoria da ciência de Duhem³. Para isso, dividimos o artigo em três partes. Na primeira, discutimos os primeiros trabalhos de Duhem que já expressavam o ideal de unificação da física teórica mediante o método dos potenciais termodinâmicos; na segunda parte, discutimos os aspectos epistemológicos, axiológicos e metodológicos da concepção duhemiana da física teórica que resultou em um tipo de teoria física unitária e axiomatizada cuja unidade é conferida ao nível formal pelos métodos variacionais da Mecânica Analítica e ao nível físico pelas duas leis da Termodinâmica; na terceira, discutimos sucintamente alguns aspectos da fundamentação analítica da Energética conforme apresentada por Duhem nos ensaios intitulados “Commentaire aux principes de la Thermodynamique”.

2 OS PRIMEIROS TRABALHOS: ANALOGIA ENTRE O POTENCIAL TERMODINÂMICO E O PRINCÍPIO DOS TRABALHOS VIRTUAIS *

Em um período de dez anos - de 1884 até 1894 - Duhem publicou 80 artigos cientí-

* Sobre o princípio dos trabalhos virtuais e a Termodinâmica ver EPSTEIN, 1949, p. 97 e APPLETON, 1990.

³ Não abordaremos a ampla articulação do programa metacientífico duhemiano que abarca o entendimento da interconexão de suas teses epistemológicas, ontológicas, axiológicas, metodológicas e historiográficas (ver MARICONDA, 1986; CHIAPPIN, 1989; SOUZA FILHO, 1996).

ficos, em 13 revistas, das quais 11 especializadas⁴, e 4 obras compostas de 7 livros (ver Referências Bibliográficas). Como já assinalamos na introdução, este período corresponde àquele, no qual os interesses de Duhem concentraram-se nas áreas de físico-química e eletromagnetismo dos meios contínuos, tratando de inúmeros problemas, tais como, por exemplo, de termoeletricidade, eletrocapilaridade, magnetização, dissolução de sais, vapores saturados, mistura de gases etc. Não é nosso objetivo, no presente artigo, comentar os detalhes da aplicação do método dos potenciais termodinâmicos a esses problemas específicos, e sim comentar os aspectos formais e físicos mais gerais deste método e que constituiu a base fundamental do projeto teórico duhemiano. Assim sendo, restringiremos nossos comentários àquelas publicações que, de um modo significativo e exemplar, apresentaram os fundamentos da Energética, ressaltando, sobretudo, o seu caráter unificador.

Quando ainda estava no Colégio Stanislas sob orientação de Jules Moutier, Duhem realizou importantes estudos em Termodinâmica que iriam servir de base aos seus estudos posteriores e, praticamente, orientariam o seu projeto científico ao longo de toda a sua carreira acadêmica. A descrição dos trabalhos termodinâmicos de J. W. Gibbs, através do livro de 1882 de G. Lemoine, intitulado *Études sur les équilibres chimiques*, e a primeira parte do artigo de H. von Helmholtz sobre reações químicas, também de 1882, intitulado “Zur Thermodynamik chemischer Vorgänge”, são, na gênese da Energética, referências fundamentais com as quais Duhem, desde cedo, tomou conhecimento (ver MILLER, 1971, p.228).

Ainda como aluno do terceiro ano da École Normale, Duhem publicou em 1884 uma nota no periódico *Comptes Rendus des séances de l'Académie des Sciences*, intitulada “Sur le potentiel thermodynamique et la pile voltaïque”. Essa nota já contém uma das principais idéias que nortearão o projeto da Energética, a saber: a consideração do método dos potenciais termodinâmicos de F. J. D. Massieu (1869 e 1876)⁵, J. W. Gibbs (1875 a 1878) e H. von Helmholtz (1882 e 1883) numa época em que a maioria dos cientistas fazia uso, na Termodinâmica, dos processos cíclicos⁶. Como afirma Duhem (1884, p. 1113):

Por este método que exige, do estudo da Termodinâmica, a consideração longa e penosa dos ciclos, pode-se resumir, em uma teoria única, todos os resultados obtidos, até aqui, na

⁴ Além das inúmeras notas - de duas a quatro páginas - publicadas no *Comptes Rendus des Séances de l'Académie des Sciences*, Duhem publicou trabalhos mais alentados - mais de trinta páginas - no *Annales Scientifiques de l'École Normale Supérieure* e no *Journal de Mathématiques Pures et Appliquées*. Ele publicou também nas seguintes revistas: *Journal de Physique Théorique et Appliquée*, *Bulletin des Sciences Mathématiques*, *Annales de Chimie et de Physique*, *Acta Societatis Scientiarum Fennicae*, *Zeitschrift für Physicalische Chemie*, *Travaux et Mémoires des Facultés de Lille*, *Annales de la Faculté des Sciences de Toulouse*, *Revue des Questions Scientifiques*, *Bulletin de la Société Chimique du Nord de la France* e *Annales de la Société Scientifique de Bruxelles*.

⁵ O conceito de potencial termodinâmico foi criado por F. Massieu em dois pequenos ensaios publicados em 1869 no *Comptes Rendus*. O resultado de Massieu (1869, p. 859) foi escrever uma função por meio da qual se pode tirar todas as propriedades termodinâmicas dos corpos. Ele chamou esta função de *função característica* (ver CALLEN, 1960, p. 101). Ver nota 8.

⁶ O método dos ciclos foi criado por Sadi Carnot (1796-1832) em 1824 para o estudo do máximo rendimento possível de uma máquina térmica (qualquer livro de Termodinâmica Clássica traz informações sobre o ciclo de Carnot e o método dos ciclos; ver ZEMANSKY, 1957, PIPPARD, 1974 e, em especial, BAZAROV, 1964, na comparação do método dos ciclos com o método dos potenciais termodinâmicos). Suas idéias foram posteriormente desenvolvidas por Clayperon em 1834 e William Thomson (Lord Kelvin) e Rudolf Clausius entre os anos de 1849 e 1865.

aplicação da teoria do calor às mudanças de estado físico ou de estado químico e um número considerável de resultados novos; pode-se, no estudo da capilaridade, libertar-se das objeções que dão lugar à possibilidade de uma mudança de estado do líquido na vizinhança das superfícies terminais e, ao mesmo tempo, dar uma teoria completa dos atrasos da ebulição, da sobrefusão etc. Porém, estes resultados são muito numerosos para poderem ser resumidos, mesmo sucintamente, nesta nota.

Ainda em 1884, mais precisamente a 20 de outubro, Duhem apresentou perante um júri acadêmico, composto por Charles Hermite, Gabriel Lippmann e Émile Picard, uma tese de física-matemática intitulada *Le Potentiel Thermodynamique*. Esta tese foi recusada⁷ com um julgamento bastante severo da comissão, ao que tudo indica em decorrência das críticas de Duhem ao princípio teórico da Termoquímica de Marcelin Berthelot (1827-1907), um grande e influente químico francês. Segundo Paul Brouzeng (1987, p. 37), não se tem conhecimento da tese original, recusada em 1884; o fato é que Duhem publicou em 1886 o seu primeiro livro sobre o potencial termodinâmico e suas aplicações, sob o título *Le Potentiel Thermodynamique et ses applications a la Mécanique Chimique et a l'Étude des Phénomènes Électriques*. Não sabemos em que medida ele ampliou ou desenvolveu, nesta publicação de 1886, o conteúdo da tese de 1884.

Essa disputa com Berthelot ilustra bem a utilização dos potenciais termodinâmicos, assim como a perspectiva integradora da construção teórica de Duhem. O motivo da querela é o *princípio do trabalho máximo* desenvolvido por Berthelot em 1873. Este princípio, segundo Berthelot (BROUZENG, 1987, p.43), estabelece que “*toda mudança química, realizada sem a intervenção de energia externa, à temperatura constante, tende na direção da produção de um corpo ou sistema de corpos que liberam mais calor*”. Assim, para Berthelot, o calor da reação é tomado como critério de reação química. De acordo com Duhem (1886, p.ii-iii e 1897b), o critério de Berthelot não explica a ocorrência das reações químicas de modo satisfatório sendo que melhores resultados são conseguidos quando se toma como critério uma função, conhecida como *energia livre de Helmholtz*⁸. Essa função, denominada por Duhem (1891, p. 247; 1894, p. 208) de *potencial termodinâmico interno* (\mathcal{F}) [ver seção 3], é assim definida:

⁷ Em vista disso, Duhem preparou outra tese, desta vez sobre magnetismo, defendendo-a na Faculté des Sciences de Paris em 1888 e publicando-a, no mesmo ano, nos *Annales de la Faculté des Sciences de Toulouse*, sob o título de *De l'Aimantation par Influence*.

⁸ Helmholtz definiu a *energia livre* F em 1882, no seu ensaio, já mencionado, sobre reações químicas. Antes dele, no longo ensaio intitulado “On the Equilibrium of Heterogeneous Substances” e publicado de outubro de 1875 a julho de 1878, Gibbs já havia definido uma função ψ , denominada *energia utilizável*. Segundo a notação de Gibbs, a energia utilizável é assim escrita:

$$\psi = \varepsilon - t\eta,$$

onde ε é a energia interna, t a temperatura absoluta e η a entropia do sistema.

No entanto, a notação consagrada na literatura termodinâmica de hoje é a de Helmholtz (em alguns livros usa-se A ao invés de F : por exemplo, Guggenheim, 1977); inclusive a denominação de F , chamada hoje, comumente, de *energia livre de Helmholtz*. Além de F , existem outras funções como a *energia livre de Gibbs* G ($G = U - TS + PV$), a *entalpia* H ($H = U + PV$), as *funções características de Massieu* [uma delas, p. ex., é: $\psi = S - (U/T)$] etc., que são hoje denominadas genericamente de *potenciais termodinâmicos*.

$$\mathcal{F} = E (U - TS) ,$$

onde E é o equivalente mecânico do calor, U a energia interna, T a temperatura absoluta e S a entropia do sistema. A posição de Duhem, desenvolvida no livro de 1893 *Introduction a la Mécanique Chimique*, reflete os pontos de vista de Gibbs e Helmholtz sobre a questão.

Aceita-se hoje (ver CALLEN, 1960, p. 105-106 e PRIGOGINE & DEFAY, 1950, p. 37) a interpretação de Gibbs e Helmholtz, defendida por Duhem contra Berthelot. Assim, o critério mais adequado para se determinar a tendência da reação química (um processo irreversível), considerada a temperatura e volume constantes, é a da minimização da energia livre de Helmholtz F .

A minimização de F ⁹ pode ser entendida escrevendo-se a sua correspondente equação fundamental como segue (ver PRIGOGINE & DEFAY, 1950, p. 37):

$$dF = - PdV - SdT - dQ' ,$$

onde P , V , T , S e dQ' são, respectivamente, a pressão, o volume, a temperatura absoluta, a entropia e o *calor não compensado*¹⁰ do sistema. Para *processos reversíveis* tem-se que

$$dQ' = 0 ,$$

e para *processos irreversíveis*,

$$dQ' > 0 .$$

Portanto, em um processo irreversível (uma reação química, por exemplo), sob temperatura e pressão constantes, resulta que

$$dF < 0 .$$

Na sua polêmica com Berthelot (ver DUHEM, 1897b e 1893b; MAIOCCHI, 1985, p. 97; BROUZENG, 1987, p. 31), Duhem apoiou-se nos trabalhos de dissociação dos compostos

⁹ Em seu tratamento axiomático para a Termodinâmica do Equilíbrio, Herbert Callen (1960, p.105-6) estabeleceu que o estado de equilíbrio, a temperatura constante, minimiza o potencial de Helmholtz F , ou seja:

$$dF = 0 \text{ e } d^2F > 0 .$$

O critério de Callen só vale para os estados de equilíbrio enquanto que a desigualdade baseada no *calor não compensado* é mais geral, estendendo-se aos estados de não equilíbrio.

¹⁰ Foi Clausius (1854, p.191) quem estabeleceu em 1854 a noção de transformação não compensada, fundamental nos processos irreversíveis, e muito utilizada por Duhem na forma de *trabalho não compensado* τ ($\tau = E dQ'$, onde E é o equivalente mecânico do calor). Segundo Brouzeng (1982, p. 198), Duhem foi um dos primeiros a considerar a importância do calor (ou trabalho) não compensado e ainda de calcular o seu valor nos problemas de viscosidade e de condutibilidade, típicos fenômenos irreversíveis. Cabe notar que Prigogine (1960, p. 16 e PRIGOGINE & DEFAY, 1950, p. 35) baseou a sua noção de criação de entropia no interior do sistema no conceito de calor não compensado de Clausius.

de Henry Saint-Claire Deville (1818-1881) que apontavam as dificuldades do princípio do trabalho máximo com relação aos dados experimentais das reações endotérmicas e das próximas do equilíbrio. Para evitar a refutação experimental, Berthelot atribuiu esta não adequação dos dados ao seu princípio, à influência de uma ação física, introduzindo uma rígida distinção entre a física e a química. Saint-Claire Deville, ao contrário, concebia uma continuidade entre reações químicas e mudanças de estado físico: uma concepção unitária, bem característica do projeto unificador da Energética, e por isso mesmo, partilhada por Duhem.

Os primeiros trabalhos de Duhem procuraram explorar a analogia existente entre o princípio dos trabalhos (ou velocidades) virtuais da Estática de Lagrange e a minimização dos potenciais termodinâmicos, sobretudo o potencial termodinâmico interno \mathcal{F} (energia livre de Helmholtz). Isto é particularmente evidente em seu primeiro livro de 1886, *Le Potentiel Thermodynamique et ses applications*, no qual ele (ver DUHEM, 1886, p. 4-10) determina as condições de estabilidade do equilíbrio em uma transformação isotérmica, baseado nas considerações do trabalho não compensado, do potencial termodinâmico interno e do potencial termodinâmico total (ver Apêndice). Estas condições de estabilidade do equilíbrio em uma transformação isotérmica são estabelecidas como “teoremas fundamentais” que, por sua vez, serão aplicados em vários problemas específicos¹¹.

Logo na introdução a essa obra, Duhem ressalta a analogia existente entre os estudos do equilíbrio químico e o princípio das velocidades (ou dos trabalhos) virtuais da Estática de Lagrange. Diz ele sobre isso:

Esses problemas [n.t.: do equilíbrio químico], todavia, apresentam numerosas analogias com os problemas estudados em estática; parecerá então natural que os físicos tenham empregado, para os resolver, procedimentos análogos àqueles que os mecânicos empregaram na estática. Os trabalhos de Galileu, de Descartes, de Pascal, de Bernoulli e de Lagrange provaram que a estática inteira está compreendida em um único princípio; este princípio que recebeu de Gauss seus últimos aperfeiçoamentos, é o princípio das velocidades virtuais. Lagrange e Lejeune-Dirichlet o completaram demonstrando que toda vez que um sistema, admitindo uma função das forças, apresente um estado para o qual esta função é máxima, este estado é um estado de equilíbrio estável. Os físicos têm procurado estabelecer proposições que desempenhem na mecânica química o papel que o princípio das velocidades virtuais e o teorema de Lagrange desempenham na mecânica racional. (DUHEM, 1886, p. i-ii)

Em sua nota de 1884 ao *Comptes Rendus* (p. 1113), Duhem já fazia a mesma apreciação acerca dessa analogia ao escrever que “*para que um sistema esteja em equilíbrio*

¹¹ Ao longo do *Le Potentiel Thermodynamique* de 1886, Duhem trata da aplicação dos potenciais termodinâmicos aos seguintes problemas: vaporização; ponto triplo; dissociação do carbonato da cal; vaporização das dissoluções; mistura de gases homogêneos; combinações formadas sem condensação e com condensação; variações das densidades de vapor; dissociação do carbonato de amoníaco e compostos análogos; dissociação do ácido selenídrico e compostos análogos; estudo térmico da pilha; dissoluções saturadas e não saturadas; congelamento de dissolventes; leis da eterificação; solubilidade de misturas de sais isentos de dupla decomposição; dupla decomposição no seio de dissoluções salinas; dilatação elétrica; fenômenos térmicos produzidos por correntes: efeito Joule e fenômeno de Peltier; pilha voltaica.

estável, é suficiente que toda modificação isotérmica virtual desse sistema corresponda a um trabalho não compensado nulo ou negativo”; continuando, Duhem diz que “*este teorema lembra o princípio das velocidades virtuais, que ele encerra como caso particular*”. Esta disposição, de tornar a solução teórica do equilíbrio mecânico um caso particular de uma expressão matemática mais geral, já prenunciava a busca de Duhem a um tratamento formal unificado dos problemas do equilíbrio mecânico, químico, elétrico e magnético. O segundo princípio da termodinâmica e o conceito de potencial termodinâmico são básicos para realizar este tratamento unificado, permitindo a Duhem (1886, p. 8) apontar as seguintes analogias (para os detalhes matemáticos, consultar o Apêndice no final):

1^a) entre o trabalho não compensado τ e o trabalho mecânico W ; 2^a) entre o potencial termodinâmico total ϕ e o potencial total das forças mecânicas φ ; 3^a) entre a estabilidade do equilíbrio de um sistema termodinâmico geral e a estabilidade do equilíbrio de um sistema mecânico estabelecida por Lagrange em 1788 e Lejeune-Dirichlet em 1846.

O potencial das forças mecânicas φ é uma função que representa apenas os fenômenos mecânicos, enquanto o potencial termodinâmico total ϕ pode não só representar estes fenômenos, como também os químicos, os elétricos e os magnéticos. Assim generalizado, o princípio das velocidades virtuais dá conta das leis experimentais agrupadas na estática mecânica (incluindo os fluidos compressíveis), na estática química (aplicação da lei das fases no equilíbrio químico, aqui compreendido também as mudanças de estado como fusão vaporização etc.; e os fenômenos eletrolíticos), na estática elétrica (eletrização de condutores, homogêneos e heterogêneos; cadeias termoelétricas; polarização de dielétricos amorfos, de cristais holo-morfos ou hemimorfos) e na estática magnética (imantação de corpos isotrópicos e anisotrópicos) (ver DUHEM, 1901, p. 134-5; 1992, p. 252-260). Esta é a Estática Geral da Energética [ver nota (35)] que faremos mais comentários na seção 3.

Um aspecto notável do modo como Duhem tratou o conceito de potencial termodinâmico e que o diferencia de Massieu, Gibbs e Helmholtz é a maior generalidade por ele conferida a este conceito. Duhem procurou explorar, nos primeiros trabalhos, a analogia entre o potencial termodinâmico e o potencial mecânico, incluindo este último na formulação do potencial termodinâmico total.

A esse respeito, é digno de nota o seu livro publicado em 1891 e intitulado *Hydrodynamique, Elasticité, Acoustique*, no qual se destaca o empenho de Duhem em introduzir as noções da Termodinâmica na Mecânica do Contínuo¹². O primeiro capítulo deste livro (“Rappel de quelques principes de mécanique et de thermodynamique”) é particularmente ilustrativo acerca do caráter unificador do projeto científico duhemiano. Além disto, este capítulo contém uma verdadeira síntese dos principais recursos físico-matemáticos que Duhem empregará ao longo de todos os seus trabalhos. Estes recursos são provenientes basicamente da Mecânica Analítica de Lagrange e da sua maneira específica de desenvolver o cálculo varia-

¹² No período de 1895 a 1913 Duhem empreenderá importantes estudos termomecânicos, muito apreciados por Clifford Truesdell (1984, p. 41). Dentre as inúmeras publicações deste período destacamos dois livros: *Recherches sur l'hydrodynamique*, publicado em duas partes, em 1903 e 1904 (reimpresso em 1961 - ver bibliografia); e *Recherches sur l'élasticité*, publicado em 1906.

cional. Conseqüentemente, são centrais no formalismo de Duhem os dois princípios variacionais lagrangeanos: o princípio das velocidades virtuais, que serve de fundamento à estática, e o chamado princípio de D'Alembert que adapta o princípio das velocidades virtuais à dinâmica. Também estão presentes nesse capítulo¹³: as coordenadas e as forças generalizadas; o tratamento de sistemas com vínculos ou ligações (bilaterais ou unilaterais) mediante os multiplicadores de Lagrange; o teorema das forças vivas; o potencial mecânico; o critério de estabilidade e equilíbrio de um sistema, conforme a demonstração de Lejeune-Dirichlet de 1846. Segundo Jaques Hadamard (1928, p. 470), Duhem começou o seu grande trabalho de revisão da Mecânica Racional, para subordiná-la à Termodinâmica, nesse trabalho de 1891. Ainda nesse trabalho, Duhem reafirma a extensão do seu projeto, ao definir o potencial termodinâmico interno \mathcal{F} , de um modo mais geral que extrapola os restritos limites da Mecânica. Assim, temos:

$$\mathcal{F} = \int \psi \, dv ,$$

onde a função ψ depende: 1^o) dos parâmetros que definem o estado da matéria no interior do elemento de volume dv ; 2^o) dos parâmetros que definem o estado da matéria no interior de outros elementos de volume e da posição destes com relação a dv .

Dependendo dos parâmetros escolhidos pode-se tratar do equilíbrio ou deslocamento espacial de corpos, da deformação elástica, do escoamento de um fluido, da capilaridade, de fenômenos elétricos, magnéticos e químicos.

Nos anos de 1891 e 1892, Duhem publicou em três tomos o *Leçons sur l'électricité et le magnétisme* tentando fazer com a Eletricidade e o Magnetismo o mesmo que ele iniciara com a Mecânica Racional. Duhem desenvolverá uma teoria unitária baseada nos trabalhos eletromagnéticos de Helmholtz (ver KOENIGSBERGER, 1965, p. vii-xvii e WOODRUFF, 1968). Na introdução a esses livros ele diz (DUHEM, 1891-2, p. vi) que “*após ter, durante anos, meditado as diversas partes da Ciência elétrica, estamos convencidos de que tudo o que há de claro e fecundo nesta Ciência pode se agrupar com muita ordem e unidade, em torno de alguns princípios tomados da Mecânica e da Termodinâmica, e é este agrupamento que procuraremos expor*”.

Essa sua tentativa de apresentar uma Teoria Eletromagnética unitária, coerente com os princípios da Termodinâmica, será a causa de sua polêmica com Maxwell que é atacado por Duhem com argumentos metodológicos (ver BROUZENG, 1987, p. 102).

Em seu *Introduction à la Mécanique Chimique*, publicado em 1893, Duhem estende o seu trabalho físico-químico, baseado nos potenciais termodinâmicos, desenvolvendo a analogia estabelecida por Saint-Claire Deville entre as reações químicas e as mudanças de estado físico. Os seus trabalhos físico-químicos tem o seu coroamento no *Traité élémentaire de Mécanique Chimique fondée sur la Thermodynamique*, publicado em 4 volumes de 1897 a 1899. No prefácio a essa obra, datado de 1896, Duhem reafirma o seu programa de pesquisa que desde 1884 não se desviou do seu propósito inicial. Neste, Duhem se refere, pela primeira vez, ao seu programa teórico como “Energética”; diz ele:

¹³ Para uma discussão mais extensa da Mecânica de Lagrange ver os capítulos VI e VII da primeira parte do *L'Évolution de la Mécanique* de Duhem (1992). Ver também: LANCZOS, 1970 e LUCINI, 1959.

As teorias físicas sofrem, na época atual, uma evolução profunda; a ciência do movimento, a Mecânica, deixou de ser a doutrina dominante de todas aquelas teorias, exigindo, por tornar-se não mais que um ramo - o mais simples de todos - uma ciência mais geral; esta ciência, na qual as leis abarcam, não somente, o movimento de deslocamento de corpos, mas também, toda mudança de qualidade, de propriedades, de estado físico e de constituição química; esta ciência é a Termodinâmica atual ou, segundo a palavra criada por Rankine, a Energética.

A Energética ou Termodinâmica Geral de Duhem é um projeto de unificação da física teórica. Este projeto desenvolveu-se em torno do conceito de potencial termodinâmico e tomou o formalismo analítico de Lagrange como um modelo matemático da teoria física. Vimos que nos primeiros trabalhos, Duhem aponta, e procura explorar, a analogia entre o potencial termodinâmico e o princípio dos trabalhos virtuais da estática de Lagrange¹⁴. Porém, na medida em que Duhem estende as aplicações do potencial termodinâmico, procurando dar unidade à estrutura de sua teoria, ele se aproxima ainda mais do formalismo lagrangeano. Mostraremos esta aproximação em duas etapas. Na primeira, discutiremos alguns aspectos da concepção duhemiana de teoria física; na segunda, discutiremos o pioneirismo de Duhem na axiomatização de uma teoria física, contida na sua fundamentação analítica dos princípios da Termodinâmica, publicada em três ensaios em 1892, 1893 e 1894.

3 A CONCEPÇÃO DUHEMIANA DE TEORIA FÍSICA E A ENERGÉTICA

Em 1892, Duhem publicou o seu primeiro ensaio filosófico, intitulado “Quelques réflexions au sujet des Théories Physiques”. Este ensaio foi redigido como uma aula inaugural do curso de Física Matemática e de Cristalografia da Faculdade de Ciência de Lille. Depois, viriam outros artigos de fundamental importância na constituição do núcleo da epistemologia e metodologia duhemiana. São eles o “Physique et Métaphysique” e o “L’École Anglaise et la

¹⁴ Esta analogia será usada por Duhem em seu estudo historiográfico como uma justificativa ao seu projeto científico. No livro *Les Origines de la Statique*, publicado em dois volumes em 1905 e 1906, Duhem (1991) apresenta uma história da estática, inserida em sua tese historiográfica de evolução das teorias físicas como *continuidade de uma tradição*. Essa obra ressalta a estrutura formal das teorias, mostrando o longo caminho que vai do princípio do equilíbrio da alavanca, estabelecido por um discípulo de Aristóteles (aproximadamente 300 A.C.), passando por Jordanus de Nemore no séc.XIII, até a formulação definitiva do princípio das velocidades (ou deslocamentos ou trabalhos) virtuais, exposto em 1717 na carta de Jean Bernoulli (1667-1748) a Pierre Varignon (1654-1722). Esta investigação histórica cobre um vasto período que vai dos antigos gregos (Aristóteles e Arquimedes) e das fontes alexandrinas, passando pelos tratados medievais e renascentistas, até as principais contribuições do séc.XVII e início do séc.XVIII.

Duhem aponta no seu livro duas tradições da estática: a de Aristóteles e a de Arquimedes; porém é à tradição de Aristóteles, que desenvolverá o princípio das velocidades virtuais, que Duhem (1991, p.184) dedicará maior atenção. À tradição aristotélica, e conseqüentemente, ao princípio das velocidades virtuais, contida no tratado de Jordanus de Nemore, Duhem (1991, p. 8, p. 435-7, p. 446-8) filia o *Mécanique Analytique* de Lagrange (1788) e os potenciais termodinâmicos de Massieu, Gibbs e Helmholtz. Assim, a inserção da Termodinâmica - segundo a formulação de Gibbs e Helmholtz e segundo o que o próprio Duhem procurará desenvolver na Energética - na tradição da Mecânica é demonstrada pela evolução histórica do princípio dos trabalhos virtuais.

Théorie Physique” de 1893 e o “Quelques réflexions au sujet de la Physique Expérimentale” de 1894. Todos eles foram publicados na *Revue des Questions Scientifiques*.

A reflexão de Duhem sobre a filosofia da física culmina com a publicação em 1906 do *La Théorie Physique: son objet, sa structure*, expressão mais amadurecida de suas principais te-ses epistemológicas, ontológicas, metodológicas e historiográficas.

Podemos dizer, sem nenhuma margem de dúvida, que esses primeiros artigos filosóficos de Duhem são uma reflexão sobre o seu próprio trabalho de físico teórico exercido no período de 1884 até 1894.

Desde o seu início, toda a carreira científica de Duhem orientou-se por uma preocupação constante com os fundamentos da física. Isto, com certeza, conduziu-o a uma reflexão filosófica firmemente plantada em problemas científicos. De fato, podemos encontrar ao longo de todos os trabalhos científicos de Duhem, uma alusão, ora direta, ora indireta, à superioridade do método dos potenciais termodinâmicos, que, naturalmente, vai se constituir no modelo básico para suas prescrições metodológicas, contidas nos trabalhos filosóficos, a partir de 1892.

Essa superioridade, reivindicada por Duhem ao método dos potenciais termodinâmicos¹⁵, consiste de três aspectos fundamentais:

- 1º) a generalidade dos princípios da Termodinâmica (conservação da energia e crescimento da entropia) que permite aplicá-los, de forma dedutiva, aos problemas específicos relacionados a sistemas físicos de diferentes naturezas;
- 2º) a unidade que pode ser conferida à teoria física, se esta for regulada pelos princípios gerais da Termodinâmica;
- 3º) a não utilização de hipóteses acerca da estrutura íntima da matéria, intrínseco ao método fenomenológico dos potenciais termodinâmicos e à teoria termodinâmica na tradição de Sadi Carnot.

Vejamos como esses aspectos são apreciados, por exemplo, em um trabalho sobre capilaridade, publicado em 1885 no *Annales Scientifiques de l'École Normale Supérieure*. Diz Duhem (1885, p. 253-4):

As considerações que expusemos, nessa memória, mostram que, graças à Termodinâmica, é possível libertar a teoria dos fenômenos capilares da hipótese de atração molecular; (...) A aplicação da Termodinâmica aos fenômenos capilares fornece então uma nova prova da fecundidade desta ciência, e do poder com o qual ela torna a estabelecer estreitas relações entre certas partes da física que parecem, em uma primeira abordagem, se ocupar de fenômenos essencialmente diferentes. As correlações que ela descobre estão baseadas sobre hipóteses mais ou menos plausíveis: elas são conseqüências rigorosas do princípio da equivalência e do princípio de Carnot.

Essas características básicas da ciência Termodinâmica - ou seja: a generalidade dos seus princípios; a possibilidade de unificação de diferentes partes da física proporcionada pelo

¹⁵ No seu ensaio de 1892 (“Quelques réflexions au sujet des théories physiques”), Duhem (1989a, p.25) refere-se à Termodinâmica como “*umas das mais perfeitas teorias*”, o que comprova o seu papel de modelo na elaboração de suas teses metodológicas, assim como a sua centralidade no seu projeto científico.

seu método fenomenológico; uma estrutura teórica hierarquizada e dedutiva; e uma completa independência das suas hipóteses fundamentais com relação a hipóteses relacionadas à estrutura íntima da matéria - são, certamente, tomadas por Duhem como um modelo à sua concepção de física teórica, estabelecida no seu primeiro ensaio filosófico e em trabalhos subsequentes¹⁶. Essas mesmas características atribuídas à Termodinâmica podem ser aplicadas ao *Mécanique Analytique* de Lagrange, publicado em 1788.

A formulação lagrangeana da Mecânica desenvolve o estudo do equilíbrio e do movimento dos corpos na perspectiva de duas grandezas escalares fundamentais: a energia cinética e a energia potencial (ver LANCZOS, 1970). Enquanto na formulação vetorial newtoniana deve-se, em um sistema de partículas, calcular a ação da força em cada partícula, na formulação lagrangeana, toma-se uma única função que contém implicitamente todas as forças atuantes nas partículas do sistema. Diferenciando-se esta função, pode-se obter cada uma das forças. Assim, na Mecânica Analítica de Lagrange é o sistema como um todo que é levado em conta. Esse enfoque global do sistema é proporcionado pelos princípios variacionais que unificam todas as equações do sistema, minimizando ou maximizando uma determinada grandeza [ver nota (17)]. Particularmente úteis à Energética duhemiana, são as considerações de Lagrange (1788, p. 36) sobre a estabilidade do equilíbrio de um sistema mecânico mediante a maximização ou minimização de sua energia potencial. Essas considerações foram rigorosamente estabelecidas em um teorema pelo matemático Peter Gustav Lejeune-Dirichlet (1805-1859) em 1846. Estes princípios de minimização e maximização independem do sistema de coordenadas, caracterizando uma estrutura matemática compacta e dedutiva (ver BUNGE, 1957).

Uma característica importante da formulação analítica lagrangeana, da qual se beneficiou Duhem na construção da Energética, é sua utilidade como um recurso heurístico na construção de outras teorias, não necessariamente mecânicas. De fato, a Mecânica Analítica pode ser vista muito mais como uma estrutura matemática de grande generalidade do que propriamente uma teoria mecânica. Segundo Bunge (1957, p. 218) a formulação lagrangeana “quando aplicada a um problema físico, produz em um sentido a sua desmecanização, na medida em que ela dispensa os mecanismos”.

Sem nenhuma dúvida, o projeto da Energética duhemiana foi talvez a mais ambiciosa tentativa realizada por um físico teórico em estender e generalizar, para os domínios não-mecânicos da física, a Mecânica Analítica, tal como foi concebida por Lagrange.

¹⁶ Cabe notar que é parte integrante da metodologia duhemiana a crítica ao mecanicismo, ao atomismo e ao método de construção de modelos de W. Thomson (Lord Kelvin) e J. C. Maxwell. Esta parte crítica é um aspecto muito conhecido da metodologia de Duhem, encontrando-se presente em todos os seus trabalhos filosóficos. Contudo, frisamos que o nosso objetivo, neste artigo, é apresentar os aspectos da concepção de física teórica de Duhem que dizem respeito ao seu método de construção de teorias físicas, sobretudo àqueles aspectos que mais diretamente nos remete à estrutura da Energética.

De acordo com Duhem (1992, p. 42-80), o *Mécanique Analytique* de Lagrange¹⁷ representou, no domínio restrito da ciência do equilíbrio e do movimento dos corpos no espaço, não só o mais completo trabalho de unificação da Mecânica, como também uma das mais altas realizações do “*método analítico*” ou “*abstrato*”¹⁸. No *Les Origines de la Statique* (1905-1906), Duhem aponta o *Mécanique Analytique* de Lagrange como representando a “*confluência de todas as correntes que conduziram a estática através da história*” ou ainda “*o auge de todas as tendências que guiaram a sua evolução*” [ver nota (14)]. Para Duhem (1992, p. 435), é através do princípio dos trabalhos virtuais que a “*ciência do equilíbrio é trazida à perfeita unidade por Lagrange*”. A própria Dinâmica lagrangeana é tratada - acrescentando-se o princípio de D’Alembert [ver SYNGE & GRIFFITH, 1969; TIMOSHENKO & YOUNG, 1940; nota (17); seção 3] - de acordo com os métodos da Estática. Assim, a unificação da Mecânica, realizada por Lagrange no *Mécanique Analytique*, não só entusiasmou Duhem pelos seus resultados nesse particular domínio da natureza como também pela possibilidade formal de estender e generalizar os seus métodos variacionais a outros domínios e problemas.

Portanto, a generalidade dos princípios de conservação da energia e do crescimento da entropia, que conduziram aos resultados bem-sucedidos da aplicação do método dos potenciais termodinâmicos de Massieu, Gibbs e Helmholtz, não só a inúmeros problemas físico-químicos, mas também aos termoelétricos e termomecânicos, dará a Duhem segurança suficiente para que ele tome a Termodinâmica como o cerne físico do seu ambicioso programa de unificação teórica. Por outro lado, é fundamental que se diga que as analogias entre o potencial termodinâmico e o potencial mecânico e entre a minimização do potencial termodinâmico e o princípio dos trabalhos virtuais tornaram plausível considerar a Mecânica Analítica de Lagrange, mais desenvolvida e completa do ponto de vista formal, como um modelo matemático a ser estendido e generalizado.

Assim, com base nesses aspectos da Termodinâmica e da Mecânica Analítica lagrangeana, Duhem (1981, p. 35; 1989c, p. 78-9) irá elaborar uma concepção de teoria física como um ideal de sistematização dedutiva que deve ser conduzido de modo a resultar em uma “*teoria única*”.

É no ensaio de 1893, intitulado “*L’École Anglaise et la Théorie Physique*”, que Duhem estabelece sua concepção de “*teoria ideal e perfeita*”. Diz ele (DUHEM, 1989c, p. 78):

¹⁷ Duhem analisa a Mecânica de Lagrange no capítulo VI e VII da Parte I do *L’Évolution de la Mécanique* (1903). O capítulo VI trata da Estática de Lagrange e o capítulo VII da Dinâmica. No capítulo VIII e IX, da Parte II, Duhem discute, respectivamente, a extensão da Estática e Dinâmica lagrangeana na Estática e Dinâmica Geral da Energética. Observamos que o projeto de Duhem em construir uma Termodinâmica generalizada mediante princípios variacionais antecede uma das principais considerações da moderna escola húngara de Termodinâmica, iniciada por István Gyarmati (1970) [ver nota (34)].

¹⁸ As designações de “*método analítico*” (DUHEM, 1992, p.180-1) ou “*método abstrato*” (DUHEM, 1981, p. 74-6), dadas, respectivamente, no *L’Évolution de la Mécanique* (1903), e no *La Théorie Physique* (1906), correspondem a um modo de construir a teoria física já defendida por Duhem no ensaio filosófico de 1892, ou seja: o físico teórico deve se limitar a “*ligar entre si e classificar os conhecimentos adquiridos pelo método experimental*” e não buscar “*uma explicação metafísica do mundo material*”. O método que visa construir a teoria física como uma “*explicação*” das leis experimentais e não como uma “*coordenação sistemática*” dessas leis, foi chamado por Duhem no *L’Évolution de la Mécanique* de “*método sintético*” (1992, p. 180-1) e de “*método hipotético*” no *La Théorie Physique* (1981, p. 74-6).

É melhor, e mais perfeito, coordenar um conjunto de leis experimentais por meio de uma teoria única, da qual todas as partes, logicamente encadeadas, decorrem numa ordem irrepreensível de um certo número de hipóteses fundamentais estabelecidas de uma vez por todas, do que invocar, para classificar essas mesmas leis, um grande número de teorias irreconciliáveis, fundadas umas sobre certas hipóteses, outras sobre outras hipóteses que contradizem as precedentes.

Essa caracterização da estrutura da teoria perfeita como uma “teoria única” composta por um “certo número de hipóteses fundamentais”, representa o ideal duhemiano de unificação da teoria física mediante a construção de um sistema dedutivo de proposições matemáticas, ordenadas coerentemente. Mais adiante, Duhem (1989c, p. 79) diz:

Contudo, por mais imperfeitas que sejam nossas teorias físicas, **elas podem e devem tender para a perfeição...** (destaque nosso)

Essa tendência à perfeição da teoria física pode ser entendida como um princípio axiológico, imposto por Duhem como uma norma para o físico teórico.

Essa perfeição, a que pode e deve tender a teoria física, é concebida então como uma teoria única de cujas definições e princípios é deduzido logicamente o conjunto das leis experimentais. Evidentemente, todo o esforço de Duhem na construção da Energética orientou-se por esse ideal de perfeição da teoria física que vai ser reafirmado em escritos posteriores. Assim, em um longo comentário sobre sua obra científica, redigida em maio de 1913¹⁹ para a Academia de Paris, Duhem aí incluiu também uma justificativa filosófica e historiográfica da mesma. Na justificativa filosófica, está presente a mesma concepção de teoria física que Duhem apresentou em seus trabalhos anteriores. Segundo ele (DUHEM, 1990a, p. 184), os princípios da Energética são “*puros postulados*” ou “*decretos arbitrários da razão*”, que se justificam quando produzem conseqüências ajustadas às leis experimentais. Portanto, a Energética ou Termodinâmica Geral é um projeto de unificação da física teórica que possui um **nítido caráter axiomático**²⁰, uma vez que prescreve a construção de uma teoria física a partir de definições e princípios (“*puros postulados*”) dos quais são extraídas conseqüências por via dedutiva.

Um outro aspecto, fundamental da Energética, refere-se à concepção duhemiana acerca da natureza das hipóteses.

No ensaio filosófico de 1892 (“*Quelques réflexions au sujet des théories physiques*”), Duhem (1989a, p. 25-7) opôs, no plano metodológico, a sua concepção da física teórica à

¹⁹ Este trabalho vai ser publicado em 1917, sob o título “*Notices sur les titres et travaux scientifiques de Pierre Duhem, rédigée par lui-même lors de sa candidature à l’Académie des Sciences*”, no 1º caderno, tomo I do livro *Mémoires de la Société des Sciences Physiques et Naturelles de Bordeaux*.

²⁰ Empregamos o termo “axiomatização” não no sentido rigoroso da utilização de métodos formais da metamatemática ou dos semi-formais da teoria dos conjuntos (ver BUNGE, 1967, p. 463 e MOULINES, 1987, p. 62), e sim no sentido de “método dedutivo” de Tarski (1965, p. 117-120). Assim sendo, quando usamos o termo “axiomatização” o fazemos no sentido de um procedimento através do qual buscamos explicitar de forma dedutiva a estrutura conceitual da teoria apresentando de forma clara as definições, axiomas, postulados, teoremas e corolários.

concepção, chamada por ele de explicativista. Segundo Duhem, o sistema de proposições matemáticas, logicamente encadeadas, que compõem uma teoria física, deve ser uma representação simbólica das leis experimentais. De acordo com a concepção explicativista, que norteia as teorias mecanicistas, o físico teórico deve buscar a explicação das leis experimentais mediante hipóteses sobre a natureza íntima dos fenômenos. As hipóteses na concepção explicativista são, portanto, uma construção teórica que tem como objetivo a explicação das causas essenciais dos fenômenos observáveis.

O objetivo ou fim da teoria física é definido por Duhem no seu ensaio de 1892 de modo muito semelhante ao do ensaio de Ernst Mach de 1896, no qual este atribuía à teoria apenas uma função econômica. Sobre isso, diz Duhem (1989a, p. 14) no início do seu ensaio:

A ciência teórica tem por fim aliviar a memória e ajudá-la a reter mais facilmente o aglomerado das leis experimentais. Quando uma teoria é constituída, o físico, ao invés de reter isoladamente um aglomerado de leis, não necessita reter senão a lembrança de um pequeno número de definições e proposições enunciadas na linguagem das matemáticas. As conseqüências que a análise permite que ele deduza logicamente dessas proposições não têm nenhuma relação de natureza com as leis que constituem o objeto apropriado de seus estudos, mas fornecem-lhes uma imagem delas. Essa imagem é mais ou menos semelhante, porém quando a teoria é boa, essa imagem basta para substituir o conhecimento da lei experimental nas aplicações que o físico quer fazer.

No final deste ensaio, Duhem (1989a, p. 36) resume sua concepção afirmando que o objetivo da física teórica é “*ligar entre si e classificar os conhecimentos adquiridos pelo método experimental*”. A Energética duhemiana realiza esta concepção. Como diz Duhem (1990a, p. 183) no “*Notices sur les titres et travaux scientifiques*” de 1913 “*a Energética não apresenta revelações sobre a verdadeira natureza da matéria*”; continuando, ele afirma que a Energética “*não reivindica a explicação de nada*”, ela “*simplesmente fornece regras gerais das quais as leis observadas pelos experimentalistas são casos particulares*”²¹.

Um outro aspecto da Energética refere-se à sua base empírica. Este aspecto é considerado por Duhem como a primeira operação de construção de teorias, a saber: a definição de grandezas algébricas e geométricas e a mensuração.

Na sua concepção empirista da gênese do conhecimento do mundo exterior, contida em seu ensaio filosófico de 1892, Duhem estabelece duas etapas que antecedem a etapa teórica: os fatos particulares e as leis experimentais²². É a partir dos fatos particulares que se elaborarão noções físicas - como, por exemplo, a noção de calor²³ - sobre as quais assentarão as leis experimentais (DUHEM, 1989a, p. 14). Pela operação de definição, determinam-se as

²¹ Assim sendo, qualquer redução das propriedades físicas a uma pretensa “propriedade fundamental”, ou que queira explicar a “realidade essencial subjacente aos fenômenos” está fora de cogitação para Duhem. Na introdução ao *Traité d'Énergétique* de 1911, ele diz sobre isso: “*Vamos portanto tentar formular o corpo de leis às quais devem obedecer todas as propriedades físicas, sem supor a priori que estas propriedades sejam todas redutíveis à figura geométrica e ao movimento local.*”

²² Cabe lembrar que não há implicações indutivistas nessa concepção, uma vez que Duhem (1989a, p. 15) considera o domínio teórico independente por natureza do domínio dos fatos observados. Ver também Duhem (1981, p. 219).

²³ Duhem exemplificou em diversas ocasiões a operação de definição da temperatura, a partir da noção física de calor: ver 1989a, p. 14-6; 1892b, p. 284-9; 1980, p. 106-8; 1911, p. 65-77.

grandezas algébricas ou geométricas, que representam noções físicas qualitativas ou quantitativas²⁴. É por meio dessas grandezas que Duhem estabelece os fundamentos iniciais da física teórica sem recorrer às hipóteses concernentes à estrutura íntima da matéria, mas, tão somente baseando-se em propriedades observáveis que compõem os fenômenos físicos²⁵.

A concepção duhemiana de teoria física apresenta, então, cinco aspectos que são essenciais para as considerações metodológicas da Energética, a saber:

- 1^o) a busca da unidade lógica para adequar a teoria física às exigências axiológicas da perfeição da física;
- 2^o) o convencionalismo ao nível metodológico na escolha de hipóteses: os “*puros postulados*” ou “*decretos arbitrários da razão*” da teoria física;
- 3^o) a dedução matemática das leis experimentais a partir das hipóteses, tomadas como princípios da teoria física, e das definições;
- 4^o) a referência, direta ou indireta, das grandezas físicas às propriedades observáveis;
- 5^o) a não referência das hipóteses à estrutura íntima da matéria.

Esses aspectos metodológicos da concepção duhemiana da física teórica apontam naturalmente para uma teoria física comprometida de forma intrínseca não só com uma perspectiva fenomenológica, mas também com uma estrutura axiomática. Nesse sentido, os ensaios intitulados “*Commentaire aux principes de la Thermodynamique*” (ver Referências Bibliográficas), são paradigmáticos, pois realizam, com a máxima clareza, os aspectos acima mencionados da concepção duhemiana de teoria física. Além disso, o “*Commentaire*” é uma apresentação preliminar dos fundamentos e de alguns desenvolvimentos de seu projeto

²⁴ A distinção que Duhem (1981, p. 159-171) faz entre as propriedades das grandezas físicas, classificando-as de quantitativas e qualitativas, é a mesma que se faz, modernamente, entre as variáveis extensivas e intensivas (ver CALLEN, 1960, p. 9 e p. 33; PRIGOGINE & DEFAY, 1950, p. 2). Um parâmetro extensivo é aquele cujo valor em um sistema é a soma do seu valor em cada um dos subsistemas que compõem o sistema como um todo. Um parâmetro extensivo representa uma propriedade quantitativa do sistema, pois, como diz Duhem “*é suscetível de adição*”. Como exemplos de parâmetros extensivos temos a massa, o volume, o número de mols, a energia e a entropia. Um parâmetro intensivo é aquele que possui um valor bem determinado em cada ponto do sistema. Eventualmente, o valor em uma porção do sistema pode ser igual ao valor no sistema como um todo. Essas características são as que Duhem atribuiu às propriedades qualitativas. A temperatura, a pressão e o potencial eletroquímico são exemplos de parâmetros intensivos.

²⁵ No “*Quelques réflexions au sujet des théories physiques*” de 1892, Duhem (1989a, p. 34) coloca como uma verdade incontestável que “*toda pesquisa física tem a experiência como ponto de partida e como ponto de chegada*”. No “*Quelques réflexions au sujet de la physique expérimentale*”, de 1894, ele (DUHEM, 1989d, p. 98) deixa de lado a experiência como ponto de partida e afirma que “*as verificações experimentais não são a base da teoria, elas são o seu coroamento*”. Assim, o empirismo de Duhem, como base da construção teórica, deve ser entendido como uma adesão ao método fenomenológico e não como uma dependência das hipóteses aos dados observacionais. De acordo com Duhem (1989a, p.17), o físico teórico tem ampla liberdade de escolher as hipóteses que devem servir de princípios ou postulados da teoria física. Guardadas as diferenças com os seus primeiros ensaios filosóficos, Duhem (1981, p. 335) mantém, no *La Théorie Physique*, apenas três exigências lógicas - defendidas também nos seus ensaios filosóficos anteriores - que as hipóteses não podem deixar de observar, a saber: 1^a) “*uma hipótese não será uma proposição autocontraditória*”; 2^a) “*as diversas hipóteses que devem fundamentar a física não se contradirão umas às outras*”; 3^a) “*as hipóteses serão escolhidas de tal maneira que, de seu conjunto, a dedução matemática possa tirar conseqüências que representam, com uma aproximação suficiente, o conjunto de leis experimentais*”.

científico que tem no *Traité d'Énergétique ou de Thermodynamique Générale* de 1911 a sua mais acabada versão²⁶.

4 O PIONEIRISMO DE DUHEM NA AXIOMATIZAÇÃO* DA TERMODINÂMICA: OS FUNDAMENTOS ANALÍTICOS DA ENERGÉTICA

A Energética ou Termodinâmica Geral de Duhem, segundo Octave Manville (1928, p.223), estabelece que o estudo de um sistema físico qualquer não pode ser considerado como acabado se não se conhecem duas questões centrais, a saber: as *condições de equilíbrio de um sistema* e as *condições de movimento do sistema*.

O estudo da primeira e da segunda questão da Energética é análogo à divisão da Mecânica Analítica de Lagrange²⁷: a Estática e a Dinâmica. A diferença é que os conceitos de equilíbrio e movimento na Energética duhemiana abarcam não só as propriedades mecânicas do sistema como também as propriedades caloríficas (quantidade de calor e temperatura), elétricas, magnéticas, luminosas e químicas. A palavra “movimento”, na Energética, é assim entendida em um sentido amplo e aristotélico de transformação, que abarca todas as mudanças possíveis no mundo inorgânico: desde o movimento local (movimento no sentido mecânico de mudança de lugar no espaço), até as mudanças de temperatura, condução do calor, correntes elétricas, polarizações elétricas, magnetizações, reações químicas, condensação e dilatação de fluidos, deformação elástica dos sólidos, histerese magnética etc. Na conclusão do *L'Évolution de la Mécanique*, Duhem (1992, p. 339-40) ainda fala na necessidade de criar um outro ramo da Energética capaz de organizar e classificar os “*estudos das radiações*”, ou seja, o estudo daqueles fenômenos que estiveram na base da moderna física microscópica como a radioatividade, os raios X, os espectros eletromagnéticos etc.. Duhem, nunca chegou sequer a esboçar tal projeto, embora o considerasse dentro do escopo da Energética.

Duas outras questões seguem-se imediatamente às duas questões centrais, estabelecendo uma espécie de ligação entre estas: a primeira, indaga em que condições, estando o sistema em equilíbrio, este permanecerá nesse estado; e a segunda, indaga sobre o que acontecerá quando se desloca ou se modifica esse estado de equilíbrio. A primeira questão constitui o estudo da *estabilidade do equilíbrio* e a segunda, o estudo do *deslocamento do equilíbrio*.

²⁶ Na verdade, o *Traité d'Énergétique* contém apenas uma parte do projeto duhemiano, o seu “*tronco principal*”: os princípios fundamentais da Energética, a Estática Geral e a Dinâmica Geral. As demais ramificações da Energética são desenvolvidas em inúmeros outros trabalhos [ver nota (33)]. Para uma avaliação global da Energética é interessante verificar a exposição que Duhem faz da mesma (ver 1992, 2ª parte; 1917, p.71-169; 1901, p.130-157).

²⁷ É importante frisar que Duhem não busca somente uma mera analogia com a Mecânica Analítica de Lagrange, como ocorreu nos primeiros trabalhos; ao tomar a estrutura formal da Mecânica lagrangeana, sobretudo seus princípios e métodos variacionais, como base para estendê-los e generalizá-los a domínios não-mecânicos, Duhem está efetivamente criando uma nova teoria; o que torna compreensível, como já o dissemos na introdução, a denominação de “*Nova Mecânica*”, com que ele se referiu à Energética no seu ensaio de 1901, intitulado “*Sur quelques extension récentes de la Statique et de la Dynamique*” e no *L'Évolution de la Mécanique* (1903).

* Ver nota (20).

Todas essas questões são desenvolvidas no “Commentaire aux principes de la Thermodynamique”, indicando a disposição de Duhem, nesses ensaios, de construir uma teoria fenomenológica unificada dos sistemas físicos [ver nota (34)]. Com igual empenho, ele procurou desenvolver matematicamente, no “Commentaire”, os fundamentos deste projeto teórico.

Os estudos mais diretamente ligados aos fundamentos da Termodinâmica iniciam-se em 1887 com a publicação do artigo intitulado “Étude sur le travaux thermodynamiques de M. J. Willard Gibbs”. Este artigo contém, na primeira parte, uma extensa discussão sobre a segunda lei da termodinâmica a partir do teorema de Carnot, resultando no teorema de Clausius que possibilita a definição da função entropia e o estabelecimento do conceito de transformação não-compensada (ver Apêndice). Ainda na primeira parte, Duhem desenvolve de um modo rigoroso a definição de reversibilidade a partir da consideração de uma série contínua de estados de equilíbrio. Na segunda parte, Duhem (1887, p. 165-6) observa que pelos potenciais termodinâmicos (ou funções características) do sistema e suas derivadas parciais, pode-se determinar todas as equações da Termodinâmica; o que representa, segundo ele mesmo diz, um avanço e aperfeiçoamento da “*aplicação à Termodinâmica de métodos puramente analíticos*”. Continuando, Duhem apresenta os potenciais termodinâmicos como “*mais importantes do que a energia interna e a entropia, pois a expressão dessas duas últimas pode-se deduzir do conhecimento do primeiro*”.

Todas essas discussões, relacionadas com os fundamentos da Termodinâmica, serão retomadas de forma axiomatizada²⁸ e com maior desenvolvimento analítico no “Commentaire aux principes de la Thermodynamique”.

A circunstância²⁹ na qual Duhem escreveu o “Commentaire” é esclarecedora do seu profundo envolvimento com as questões de fundamentos da física, das quais decorrem, naturalmente, suas reflexões filosóficas, metodológicas e seu trabalho historiográfico.

²⁸ Até onde pudemos verificar, pela disponibilidade limitada de material bibliográfico, consideramos como trabalhos de fundamentação axiomática, além do “Commentaire”, as seguintes realizações de Duhem: 1^a) “Sur les équations générales de la Thermodynamique”, de 1891 (p.231-266); 2^a) “Sur le déplacement de l'équilibre”, de 1892 (p.375-379); 3^a) “Sur les équations des forces vives en Thermodynamique et le relations de la Thermodynamique avec la Mécanique Classique”, de 1897 (p.23-27); 4^a) “L'intégrale des forces vives en Thermodynamique”, de 1898 (p.5-19); 5^a) “Sur l'égalité de Clausius”, de 1899 (p.175-190); 6^a) *Traité d'Énergétique ou de Thermodynamique Générale* de 1911.

Verificando outros títulos da obra científica de Duhem, constatamos que a via axiomática e o rigoroso desenvolvimento matemático perpassa absolutamente toda a sua obra, mesmo quando ele trata de questões mais específicas como de capilaridade, fenômenos termoelétricos, vapores emitidos por uma mistura de substâncias voláteis, dissoluções salinas, equivalência de correntes e ímãs etc. Sendo assim, o modo rigorosamente dedutivo e axiomático ocorre não somente quando ele trata dos fundamentos, mas em toda a extensão da Energética, exprimindo um estilo de construção teórica que só encontra paralelo atualmente, e de certa forma o antecede, com o estilo dos pesquisadores da Termodinâmica Racional (C. A. Truesdell, B. D. Coleman, M. E. Gurtin, W. A. Day, D. R. Owen e outros).

²⁹ Essa circunstância é exposta em 1905 por Duhem (1989e, p.124-5) no ensaio intitulado “Physique de croyant”, cujo trecho transcrevemos abaixo:

Essa necessidade de retomar, até seus fundamentos, a análise do método pelo qual se pode desenvolver a teoria física pareceu-nos singularmente nítida em uma circunstância da qual guardamos a mais viva lembrança. Pouco satisfeitos com a exposição dos princípios da Termodinâmica que tinham encontrado “nos livros e entre os homens”, alguns alunos pediram que redigissemos para eles um pequeno tratado sobre os fundamentos dessa

Na introdução ao “Commentaire” em 1892, Duhem (p. 269) declara com muita propriedade - referindo-se à Termodinâmica - que “*uma revisão dos seus princípios torna-se necessária*”. Continuando, Duhem (1892b, p. 270) declara o seu ideal de sistematização dedutiva de caráter axiomático e o seu convencionalismo metodológico afirmando que: “*toda teoria física repousa sobre certo número de definições e de hipóteses que são, em certa medida, arbitrárias; é então lícito procurar expor tal teoria em uma ordem lógica; mas pretender que a demos como a única ordem lógica de que esta teoria seja suscetível, é uma pretensão injustificável*”. Assim, ao procurar explicitar, no “Commentaire”, a estrutura conceitual da teoria mediante a clareza das definições e hipóteses, tomadas como princípios ou postulados, bem como pela rigorosidade matemática das deduções, não há dúvidas de que Duhem realizou a primeira axiomatização da Termodinâmica, anterior à de Constantin Carathéodory de 1909 (SOUZA FILHO, 1996, p. 183-187 e p. 209-213).

O estudo dos fundamentos da Termodinâmica no “Commentaire” contém, além desse caráter axiomático, um outro elemento, tão significativo quanto este que é a completa analitização dessa ciência. Todas as formulações da Termodinâmica, desde Kelvin e Clausius, procuraram estabelecer, com certo rigor formal, as definições e as hipóteses físicas, desenvolvendo matematicamente as suas conseqüências. No entanto, afirmamos que é especialmente no “Commentaire” de Duhem que os fundamentos da Termodinâmica transformaram-se completa e precisamente em física-matemática (SOUZA FILHO, 1996, p. 214-266). A Mecânica Analítica de Lagrange é a base a partir da qual Duhem constroeu suas novas deduções. Todas as conseqüências das definições e princípios são deduzidas analiticamente de uma forma precisa e com um grau de generalidade que indica as intenções de Duhem de estabelecer não os fundamentos de uma ciência Termodinâmica, tal como conhecemos hoje, mas de uma Termodinâmica generalizada, uma teoria fenomenológica unificada dos sistemas físicos. Isto fica particularmente claro na conclusão do “Commentaire”, contida no ensaio de 1894. Nesta conclusão, Duhem situa o seu programa de pesquisa para a Termodinâmica com relação a dois outros: o primeiro (representado por Clausius, Boltzmann e Helmholtz), procura deduzir os princípios da Termodinâmica dos princípios da Mecânica; o segundo (representado por Kirchhoff e Lippmann), procura manter a Termodinâmica como uma ciência independente.

Duhem defende uma terceira posição, indicativa das idéias básicas da Energética. A esse respeito, ele (DUHEM, 1894, p. 285) se pronuncia, dizendo:

(...) fizemos da Dinâmica um caso particular da Termodinâmica, ou antes, constituímos, sob o nome de Termodinâmica, uma ciência que abarca nos princípios comuns todas as mudanças de estado dos corpos, tanto as mudanças de lugar quanto as mudanças de qualidades físicas.

A proposta de Duhem para a Termodinâmica é extremamente original, pois, além de vê-la como a ciência física melhor capacitada a proporcionar as bases conceituais para a

ciência. Enquanto nos esforçávamos para satisfazer esse desejo, a impotência radical dos métodos preconizados até então para construir um teoria lógica se afirmava para nós mais incontestável a cada dia. Tivemos então a intuição das verdades que, desde então, não temos cansado de afirmar.

unificação da física teórica, ele a via como a legítima herdeira da tradição analítica da Lagrange³⁰, o que a qualificaria como uma ciência sólida e madura, do ponto de vista formal.

É na primeira parte do “Commentaire”, publicada em 1892 e tendo como subtítulo “Le principe de la conservation de l’énergie”, que está o cerne da axiomática duhemiana³¹, com as definições preliminares de referencial ideal, corpo físico, grandezas físicas etc. (1892b, p. 270-283), e as noções de energia (1892b, p. 289-308), trabalho (1892b, p. 311-313) e quantidade de calor (1892b, p. 318-321). Na segunda parte, publicada em 1893 e tendo como subtítulo “Les principes de Sadi Carnot e R. Clausius”, Duhem define a temperatura absoluta e a entropia mediante deduções do teorema de Carnot e do teorema de Clausius. A terceira parte, publicada em 1894 com o subtítulo de “Les équations générales de la Thermodynamique”, é o coroamento das anteriores. Em primeiro lugar, por conter o conceito mais fundamental da Energética: o conceito de potencial termodinâmico interno. Em segundo lugar, por conter o desenvolvimento do “tronco principal” [ver nota (35)] da Energética: a Estática Geral e a Dinâmica Geral.

Os procedimentos matemáticos do formalismo da Mecânica de Lagrange são as bases das deduções desenvolvidas no primeiro (1892) e no terceiro ensaio (1894). No segundo ensaio (1893), todas as construções matemáticas que levam ao teorema de Carnot e ao teorema de Clausius, resultando na função entropia, não trazem a marca da analiticidade lagrangeana e sim a do método dos ciclos (ver nota 6).

Sem sermos exaustivos (ver SOUZA FILHO, 1996), poderemos dar uma idéia de como Duhem generalizou a Mecânica Analítica de Lagrange criando a Energética.

Na Mecânica lagrangeana, as propriedades mecânicas de um corpo ou conjunto de corpos físicos dependem de duas grandezas fundamentais: as coordenadas generalizadas, chamadas por Duhem (1992, p. 51) de “*variáveis independentes*”, que representam a posição no espaço

$$\alpha, \beta, \dots, \lambda,$$

e o tempo t . Estas grandezas podem ser dispostas geometricamente em um espaço de tantas dimensões quantas forem as grandezas que descrevem o sistema.

³⁰ Sobre isso, ele (DUHEM, 1894, p. 285) diz na conclusão do “Commentaire”:

“Os princípios dessa ciência são as leis experimentais que Sadi Carnot, Mayer, Joule, Clausius, W. Thomson, Helmholtz estabeleceram ou esclareceram. Sua colocação em equações, delineadas por Clausius, aperfeiçoadas por Massieu, Gibbs e Helmholtz, conduze-nos a uma forma analítica semelhante àquela que Lagrange deu à Mecânica; assim, encontra-se mantida, através das evoluções da Ciência, esta continuidade da tradição que assegura o progresso.”

³¹ Segundo Laszlo Tisza (1966, p. 102) a Termodinâmica do Equilíbrio de Fase de Gibbs distingue-se da Termodinâmica de Kelvin e Clausius. Esta última foi axiomatizada por Carathéodory em 1909 e a primeira por Callen em 1960 e por Tisza em 1961.

Há, sem dúvida, um consenso entre os termodinamicistas em estabelecer, guardadas as diferenças entre as várias formulações, duas tradições principais de formulação da Termodinâmica: a de Kelvin e Clausius e a de Gibbs. Duhem, em que pese a generalidade por ele conferida ao seu projeto termodinâmico e ao seu apreço pelos potenciais termodinâmicos, realizou uma axiomatização próxima da de Kelvin e Clausius. O potencial termodinâmico interno \mathcal{F} é introduzido mediante uma definição convencional, entendida por Duhem (1894, p. 207-208) como uma generalização da energia interna U e da entropia S , grandezas previamente definidas. Ver com mais detalhes: SOUZA FILHO, 1996.

Para se estabelecer as condições de equilíbrio e movimento de um sistema mecânico qualquer basta, na Mecânica lagrangeana, o conhecimento das forças generalizadas

$$A, B, \dots, L,$$

funções dependentes das coordenadas generalizadas $\alpha, \beta, \dots, \lambda$, e das forças de inércia generalizadas (ver Duhem, 1901)

$$J_\alpha, J_\beta, \dots, J_\lambda,$$

dependentes, respectivamente, das coordenadas generalizadas e de suas derivadas temporais, as velocidades generalizadas

$$\alpha' = \frac{d\alpha}{dt}, \quad \beta' = \frac{d\beta}{dt}, \quad \dots, \quad \lambda' = \frac{d\lambda}{dt}.$$

Seja um sistema mecânico qualquer definido pelas variáveis independentes e pelas forças generalizadas correspondentes. O princípio fundamental da Estática lagrangeana pode ser formulado (ver Apêndice) da seguinte forma:

$$\delta W = A\delta\alpha + B\delta\beta + \dots + L\delta\lambda = 0.$$

A natureza da variável independente, por exemplo α , determina a natureza da força generalizada A , mantendo o produto $A\delta\alpha$ a característica de trabalho mecânico. Assim, seja α um comprimento, um ângulo, uma área ou um volume, A será, respectivamente, uma força, um momento de binário ou angular, uma tensão superficial ou uma pressão (DUHEM, 1992, p. 51).

Em certos casos particulares, muito importantes, pode-se encontrar uma grandeza V , função de $\alpha, \beta, \dots, \lambda$, que para cada estado do sistema toma um valor determinado e cuja diminuição corresponde ao trabalho virtual das forças generalizadas que agem sobre o sistema (DUHEM, 1992, p. 52). Temos então que

$$\delta W = -dV.$$

Além disso, a função $V = V(\alpha, \beta, \dots, \lambda)$ é tal que

$$A = -\frac{\partial V}{\partial \alpha}, \quad B = -\frac{\partial V}{\partial \beta}, \quad \dots, \quad L = -\frac{\partial V}{\partial \lambda}.$$

Posto isso, as condições de equilíbrio do sistema mecânico são satisfeitas quando

$$\frac{\partial V}{\partial \alpha} = 0, \quad \frac{\partial V}{\partial \beta} = 0, \quad \dots, \quad \frac{\partial V}{\partial \lambda} = 0.$$

Na Energética duhemiana, o sistema físico passa a incluir as grandezas independentes *não-mecânicas*. Assim, junto com as variáveis $\alpha, \beta, \dots, \lambda$, que representam as coordenadas generalizadas de posição e o tempo t , considera-se também as variáveis

$$a, b, \dots, l,$$

que representam as demais propriedades, ou qualidades do sistema, tais como temperatura, pressão, volume, comprimento, área, tensão linear e superficial, carga elétrica, intensidade de magnetização, luminosidade etc.³²

Ao conceito lagrangeano de força generalizada, aplicável somente às variáveis de posição ($\alpha, \beta, \dots, \lambda$), Duhem (1892b, p. 311-313) desenvolveu no “Commentaire” de 1892 o conceito de *ação*, aplicável não só às variáveis de posição, mas também às variáveis (a, b, \dots, l) que, como vimos, representam outras propriedades do sistema: tanto as mecânicas (tais como a pressão, o volume etc.), como as não-mecânicas (tais como a temperatura, força eletromotriz, campo magnético, concentração molar etc.). As ações compreendem, então, as forças A, B, \dots, L , correspondentes às variáveis $\alpha, \beta, \dots, \lambda$ e as *influências* $\mathcal{A}, \mathcal{B}, \dots, \mathcal{L}$, funções dependentes das variáveis de estado a, b, \dots, l . No “Commentaire” de 1894 (p. 207-222), Duhem não trabalha com a noção de ação dada pela soma das forças e influências e sim com uma função, por hipótese uniforme e contínua, dependente das variáveis de posição $\alpha, \beta, \dots, \lambda$ e da temperatura empírica ϑ . É neste ensaio de 1894 que, com a definição do potencial termodinâmico interno \mathcal{F} , Duhem constroa a Estática e a Dinâmica Geral. Vejamos, em linhas gerais, como ele realiza isto.

Seja então um sistema físico qualquer cujas propriedades são representadas pelas variáveis de posição $\alpha, \beta, \dots, \lambda$ e pela temperatura empírica ϑ . As ações dos corpos exteriores que mantêm este sistema em equilíbrio efetuam um trabalho virtual

$$\delta W = A\delta\alpha + B\delta\beta + \dots + L\delta\lambda + \Theta\delta\vartheta.$$

As ações são assim representadas:

$$A = f_\alpha(\alpha, \beta, \dots, \lambda, \vartheta); B = f_\beta(\alpha, \beta, \dots, \lambda, \vartheta), \dots, L = f_\lambda(\alpha, \beta, \dots, \lambda, \vartheta), \\ \Theta = f_\vartheta(\alpha, \beta, \dots, \lambda, \vartheta).$$

Seja a energia interna (DUHEM, 1892b, p.308-11) e a entropia do sistema (Duhem, 1893, p.356) dada pelas funções uniformes e contínuas

$$U(\alpha, \beta, \dots, \lambda, \vartheta) \text{ e } S(\alpha, \beta, \dots, \lambda, \vartheta).$$

³² No “Commentaire” (1893a, p. 338-9) de 1893, Duhem, sem ir muito adiante nesta questão, chegou a empregar a noção de espaço de fase, ou como ele mesmo diz, “*a linguagem da geometria a n dimensões*”, para representar as propriedades mecânicas, elétricas, magnéticas, luminosas e químicas de um sistema físico. Assim, um ponto no espaço de fase representa o estado do sistema dado pelas coordenadas $\alpha, \beta, \dots, \lambda, a, b, \dots, l$. Uma linha no espaço de fase representa uma transformação do sistema.

Sejam os coeficientes caloríficos (DUHEM, 1892b, p. 318) do sistema em equilíbrio dados por

$$R_\alpha = \frac{\partial U}{\partial \alpha} - \frac{f_\alpha}{E}, R_\beta = \frac{\partial U}{\partial \beta} - \frac{f_\beta}{E}, \dots, R_\lambda = \frac{\partial U}{\partial \lambda} - \frac{f_\lambda}{E}, C = \frac{\partial U}{\partial \vartheta} - \frac{f_\vartheta}{E}.$$

A quantidade de calor liberada pelo sistema enquanto ele sofre uma transformação virtual é (DUHEM, 1892b, p.311):

$$dQ = - (R_\alpha \delta\alpha + R_\beta \delta\beta + R_\lambda \delta\lambda + C\delta\vartheta).$$

Seja o potencial termodinâmico interno \mathcal{F} ³³ dado pela definição (DUHEM, 1894, p.207-8):

$$\mathcal{F}(\alpha, \beta, \dots, \lambda, \vartheta) = E[U(\alpha, \beta, \dots, \lambda, \vartheta) - T(\vartheta) S(\alpha, \beta, \dots, \lambda, \vartheta)],$$

onde $T(\vartheta)$ é a temperatura absoluta.

As derivadas parciais de \mathcal{F} com relação às variáveis $\alpha, \beta, \dots, \lambda, \vartheta$ são as ações exteriores exercidas sobre o sistema:

$$A = \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial \alpha}, B = \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial \beta}, \dots, L = \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial \lambda}, \Theta = \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial \vartheta} + E S \frac{dT(\vartheta)}{d\vartheta}.$$

Sendo constante a temperatura dos corpos externos a um sistema, e conhecendo-se o potencial interno \mathcal{F} e a função Θ do sistema, podemos determinar: a energia interna U , a entropia S e os coeficientes caloríficos $R_\alpha, R_\beta, \dots, R_\lambda$ e C deste sistema em equilíbrio (DUHEM, 1894, p. 210). Impondo, então, ao sistema uma modificação virtual isotérmica resulta que

$$\delta W - d\mathcal{F} = 0.$$

Esta é a equação básica da Estática Geral de Duhem (1894, p. 207-222). Ela consiste basicamente na extensão direta do princípio das velocidades virtuais da Mecânica lagrangeana reescrito com os novos conceitos de *ações exteriores* e *potencial termodinâmico interno*.

A Dinâmica Geral da Energética (DUHEM, p.1894, p.222-239), utiliza-se de duas transformações matemática da Mecânica Analítica: a primeira é o princípio de D'Alembert, utilizado por Lagrange em 1788; a segunda, é baseada no tratamento de Navier em 1822 ao

³³ A importância do potencial termodinâmico interno, na estrutura conceitual da Energética, reside especialmente no fato de Duhem definir \mathcal{F} como uma generalização de U e S , de modo que esta função será fundamental no estabelecimento das equações do equilíbrio e do movimento dos sistemas físicos. Os desenvolvimentos matemáticos que apresentam a Estática e a Dinâmica Geral da Energética, bem como os estudos de estabilidade e deslocamento do equilíbrio - contidos na terceira parte do "Commentaire" (1894) - estão centrados nas propriedades do potencial termodinâmico \mathcal{F} .

problema dos fluidos viscosos e em um trabalho de 1886 de Helmholtz (ver DUHEM, 1992, p. 262-6). Na primeira transformação, basta agregar às ações externas A, B, \dots, L , as forças generalizadas de inércia $J_\alpha, J_\beta, \dots, J_\lambda$. Sendo o trabalho das forças de inércia

$$dW_J = J_\alpha d\alpha + J_\beta d\beta + \dots + J_\lambda d\lambda ,$$

a equação do movimento pode ser escrita como segue

$$\delta W + dW_J - d\mathcal{F} = 0 ,$$

$$\text{ou } A + J_\alpha = \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial \alpha}, \dots, L + J_\lambda = \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial \lambda} .$$

Contudo, essa equação do movimento está incompleta. Ela não resolve o conjunto de problemas da dinâmica de fluidos viscosos e alguns problemas da dinâmica química (como por exemplo na mistura de hidrogênio, cloro e ácido clorídrico). No estudo desses problemas deve-se considerar a temperatura ϑ e as chamadas variáveis sem inércia, ou seja, aquelas variáveis que não figuram na expressão da força viva (por exemplo, o grau de acidez da mistura de hidrogênio, cloro e ácido clorídrico) (ver Duhem, 1901).

Duhem (1894, p.223-4) define então as funções

$$f_\alpha, f_\beta, \dots, f_\lambda ,$$

denominadas *resistências passivas* ou *ações de viscosidade* (DUHEM, 1901, p. 139). Essas funções dissipativas dependem das coordenadas e velocidades generalizadas, sendo que o seu trabalho não pode ser, por hipótese, positivo, ou seja,

$$dW_f = f_\alpha d\alpha + f_\beta d\beta + \dots + f_\lambda d\lambda < 0 .$$

Posto isso, pode-se estender a equação do movimento acrescentando-se a esta o termo correspondente ao trabalho das resistências passivas que é uma expressão matemática definida para o trabalho não compensado [ver apêndice e nota (10)]. A equação da Dinâmica Geral fica então

$$dW + dW_J + dW_f - d\mathcal{F} = 0 , \text{ ou}$$

$$A + J_\alpha + f_\alpha = \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial \alpha}, \dots, L + J_\lambda + f_\lambda = \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial \lambda} .$$

CONCLUSÃO

A Energética duhemiana, por sua abrangência, complexidade formal e sobretudo por não ter encontrado continuadores na comunidade acadêmica, ainda não recebeu por parte dos historiadores da ciência uma avaliação mais sistemática que leve em conta tanto as suas realizações efetivas na solução de problemas teóricos da físico-química e da termomecânica do contínuo, quanto o seu real vínculo com as diferentes correntes da moderna Termodinâmica fenomenológica do não-equilíbrio³⁴. Cabe ressaltar, porém, que tanto em um aspecto quanto no outro, a obra científica de Duhem tem sido recentemente mencionada por pesquisadores de diversas áreas.

A começar com I. Prigogine (1950), cujo reconhecimento das realizações de Duhem na físico-química fazem parte da tradição da escola de Bruxelas de Termodinâmica iniciada por Théophile de Donder. Prigogine (1966, p.8-9) também cita o *Traité d'Énergétique*, indicando-o como uma fonte completa para a discussão do princípio de conservação da energia.

O colaborador de Prigogine, P. Glansdorff (1987, p. 658) reconhece no *Traité d'Énergétique* um antecedente da moderna Termodinâmica dos processos irreversíveis, acrescentando uma crítica ao estilo demasiado abstrato de Duhem:

(...) infelizmente, este trabalho aparece ao leitor como puramente formal e distante de quaisquer considerações experimentais e, portanto, muito geral e inadequado para qualquer uso prático.”.(.....) “contudo, tal contribuição permanece até hoje como uma notável avaliação do rigor e precisão da física teórica. (...)

Cabe notar ainda que Duhem é o pioneiro na utilização dos resultados matemáticos de Liapounoff (1897, 1947) para tratar da questão da estabilidade dos sistemas físicos: um importante aspecto do trabalho de Prigogine e colaboradores (1971) que utilizam o formalismo de Liapounoff no estabelecimento de um critério de estabilidade para os estados de não-equilíbrio.

S. R. de Groot e P. Mazur (1984, p. 1), já na primeira edição (1961) do *Non-equilibrium Thermodynamics*, coloca Duhem como um dos primeiros a combinar a segunda lei da Termodinâmica com as leis de conservação de massa, momento e energia da Mecânica do Contínuo e conseqüentemente, relacionando a irreversibilidade com a não uniformidade do sistema.

R. Abraham e J. E. Marsden (1978, p. xix), René Thom (1985, p. 27) e David Ruelle (1993, p. 63-69), sem referir-se propriamente a algum trabalho científico de Duhem [estes

³⁴ É compreensível a falta de interesse dos físicos na avaliação da Energética duhemiana, pois esta manteve-se à margem tanto do espetacular e vigoroso desenvolvimento da mecânica quântica quanto da relatividade. No entanto, o projeto de Duhem guarda um vínculo direto com as recentes correntes da termodinâmica do não-equilíbrio (ver, sobretudo, o nosso comentário sobre Maugin e Muschik que fazem uma referência explícita a Duhem). Sem mencionar diretamente a Energética duhemiana, Gyarmati (1970, p. 1), na introdução do seu trabalho, expõe o seu projeto de unificação da física macroscópica que abarca as propriedades mecânicas, eletromagnéticas e térmicas. É inegável a proximidade com o projeto de Duhem, notadamente se levarmos em conta as ferramentas do cálculo variacional e da teoria de campo utilizadas por Gyarmati.

autores mencionam a seção III (p. 206-211) do Cap.III da 2ª parte do *La Théorie Physique* no qual Duhem comenta um trabalho de J. Hadamard], indicaram o quanto este tinha conhecimento das questões relacionadas com sistemas dinâmicos, sobretudo o problema da estabilidade.

Recentemente, Gérard A. Maugin e Wolfgang Muschik (1994, p. 217-218) reconheceram a Energética duhemiana como uma antecessora da Termodinâmica com variáveis internas, uma das correntes da moderna Termodinâmica fenomenológica que eles representam, considerando especialmente o tratamento dos, assim chamados por Duhem, “ramos aberrantes”³⁵ como uma verdadeira termodinâmica dos processos irreversíveis. Esses autores (1994, p. 282) referem-se também à Termodinâmica com variáveis internas como uma “Termodinâmica pós-duhemiana” que contribui para “uma verdadeira termodinâmica irreversível dos comportamentos complexos”.

Outros autores comentaram importantes aspectos da Energética: Paul Brouzeng (1981; 1987, p. 124) aponta o pioneirismo de Duhem na Termodinâmica dos processos irreversíveis pelo uso que este fez do conceito de calor ou trabalho não compensado no cálculo relativo a fenômenos de transporte; Donald Miller (1971, p. 229) é o primeiro a chamar a atenção do pioneirismo de Duhem na axiomatização da Termodinâmica (1892, 93 e 94), anterior à de Carathéodory de 1909; José Raimundo Novaes Chiappin (1989, p. 346-69) destaca o papel dos potenciais termodinâmicos e do formalismo de Lagrange na unificação duhemiana da física teórica; contudo, é Clifford Truesdell (1984), um dos criadores da Termodinâmica Racional quem faz uma das mais interessantes avaliações da obra científica de Duhem³⁶. Dividimos em duas vias essas avaliações: na primeira, Truesdell considera uma série de resultados e desenvolvimentos específicos da Energética duhemiana chamando a atenção ao tratamento que esta dispensou às questões da termomecânica mediante as teorias de campo e a desigualdade, chamada por ele de Clausius-Duhem; na segunda via, Truesdell estabelece a filiação da

³⁵ Na conclusão do *L'Évolution de la Mécanique* (p.339) Duhem divide a Nova Mecânica ou Energética em quatro partes distintas, fornecendo-nos uma representação esquemática da mesma, a saber: 1ª) sistemas capazes de modificação reversível: compreende a Estática e a Dinâmica Geral, considerados por Duhem, juntamente com os princípios fundamentais, como o “tronco principal” da Energética (ver DUHEM, 1901, p. 134-6; 1992, p. 252-60); 2ª) sistemas com fricção e falso equilíbrio químico: decorre do “tronco principal”, compreendendo situações cujo estado de equilíbrio é dado por uma desigualdade como na Mecânica das rugosidades e deformações e em situações na química na qual a mudança de algumas variáveis como a composição da mistura, a temperatura, etc., não acarreta nenhuma composição ou dissociação (ver DUHEM, 1901, p. 142-3; 1992, p. 299-300); 3ª) sistemas com histerese ou deformação permanente: um dos “ramos aberrantes” que compreende (ver DUHEM, 1901, p. 147) as deformações permanentes em sólidos por meio de tração, torção e flexão, dilatação permanente de vidros e metais mediante um aquecimento, variação das propriedades do enxofre, ligas metálicas mediante a têmpera e o recozimento, capacidade do ferro e do aço de guardar uma imantação quando os afastamos do campo magnético, absorção do vapor de água pelas substâncias coloidais, etc. Estes diversos problemas são tratados por Duhem em uma Estática e uma Dinâmica especiais; 4ª) sistemas atravessados por correntes: segundo “ramo aberrante” que compreende a eletrodinâmica e o eletromagnetismo, aí incluído a relação das ondas eletromagnéticas com os fenômenos óticos. Todos esses ramos são coordenados pelos princípios da Energética que compreendem o princípio de conservação da energia, o princípio de Carnot e Clausius e o potencial termodinâmico interno.

³⁶ Truesdell consultou as seguintes obras de Duhem: *Hidrodynamique, Elasticité, Acoustique* de 1891, *Recherches sur l'Hidrodynamique* de 1903 (depois republicado em 1961), *Recherches sur l'Elasticité* de 1906 e o *Traité d'Énergétique* de 1911. A respeito do prefácio do *Traité* Truesdell comenta que além de ser “breve e elegante, lê-se como um programa de termomecânica racional moderna”.

Termodinâmica Racional, situando a Energética de Duhem como uma de suas antecessoras mais imediatas.

Truesdell (1984, p. 17) considerou o tratamento de Duhem às questões relacionadas com os fluidos viscosos, sólidos elásticos e condução do calor como o mais frutífero entre os autores do século XIX. Segundo Truesdell, Duhem procurou ligar a Termostática de Gibbs (processos homogêneos, tempo implícito) com a Termodinâmica dos processos dissipativos e de tempo explícito.

Procuramos, neste artigo, apresentar alguns aspectos do trabalho científico de Pierre Duhem, geralmente ignorados na historiografia da ciência. Há, no entanto, muito ainda por se fazer para se compreender devidamente os aspectos mais técnicos da Energética duhemiana e sua relação com os desenvolvimentos das várias correntes da moderna Termodinâmica. Certamente isso será mais esclarecido não só no âmbito de uma história da Termodinâmica dos processos irreversíveis, mas também no âmbito geral de uma história das teorias fenomenológicas.

6 APÊNDICE: ANALOGIAS FORMAIS ENTRE A TEORIA DE DUHEM E A ESTÁTICA DE LAGRANGE

Vejamos como Duhem apreciou a questão geral de uma transformação isotérmica no *Le Potentiel Thermodynamique* de 1886, aí apresentado como um conjunto de “teoremas fundamentais”.

Partindo do segundo princípio da termodinâmica, tal como Clausius o formulou em 1854, Duhem (1886, p. 4-10) afirma que:

1^o) $\int (dQ/T) = 0$ em um processo cíclico reversível;

2^o) $\int (dQ/T) > 0$ em um processo cíclico irreversível³⁷.

Duhem concebe então uma transformação cíclica partindo de um estado inicial (a) até um estado final (b) e depois retornando ao estado (a). Nesta transformação, Duhem supõe o processo (a-b) reversível e o processo (b-a) irreversível. Conseqüentemente, o processo cíclico (a-b-a) é irreversível, e de acordo com o princípio de Clausius pode-se escrever:

$$(1) \quad \int_{(a-b-a)} (dQ/T) > 0 \quad \text{ou} \quad \int_{(a)}^{(b)} (dQ/T) + \int_{(b)}^{(a)} (dQ/T) > 0 .$$

Como o processo (a-b) é suposto reversível, pode-se escrever a sua correspondente variação de entropia como segue:

(b)

³⁷ No ensaio de 1854, Clausius adotou como convenção para o calor recebido e liberado pelo sistema, respectivamente, os sinais negativo e positivo. Em 1865 Clausius adota uma convenção contrária a essa, que é aquela adotada pela maioria dos autores contemporâneos. Assim, a conhecida desigualdade de Clausius, para um processo cíclico irreversível, escreve-se:

$$\int (dQ/T) < 0 .$$

$$\int_{(a)}^{(b)} (dQ/T) = S_a - S_b .$$

A expressão (1) então fica:

$$(2) \quad S_a - S_b + \int_{(b)}^{(a)} (dQ/T) > 0 .$$

De (2) segue-se que:

$$(3) \quad S_a - S_b + \int_{(b)}^{(a)} (dQ/T) = N ,$$

onde N é uma quantidade que foi denominada por Clausius em 1854 de “*soma das transformações não compensadas*” relativas às modificações consideradas em um processo cíclico (N é igual a zero para as transformações reversíveis e maior do que zero para as transformações irreversíveis).

Duhem (1886, p. 6) considera agora, exclusivamente, as transformações isotérmicas. Nesse caso, a relação (3) fica:

$$(4) \quad S_a - S_b + (1/T) \int_{(b)}^{(a)} dQ = N .$$

Multiplicando (4) pela temperatura absoluta T resulta:

$$(5) \quad T(S_a - S_b) + Q_{(b-a)} = TN ,$$

onde $Q_{(b-a)}$ é o calor recebido ou cedido na transformação isotérmica do estado (b) até o estado (a) e TN é o calor não compensado relativo à transformação cíclica total (a-b-a).

Duhem (1886, p.7) define então uma grandeza, denominada por ele de *trabalho não compensado* τ , multiplicando o calor não compensado TN pelo equivalente mecânico do calor E . Então temos:

$$(6) \quad \tau = ETN .$$

Podemos então escrever (5) como segue:

$$(7) \quad ET(S_a - S_b) + EQ_{(b-a)} = \tau^{38} .$$

Supondo um sistema desprovido de força viva (energia cinética), Duhem escreve a primeira lei da termodinâmica para o processo (b-a), como segue:

$$(8) \quad E(U_b - U_a) = EQ_{(b-a)} - \int_{(b)}^{(a)} d\tau_e ,$$

³⁸ No “Commentaire” de 1894, Duhem apresenta a desigualdade de Clausius e o conceito de trabalho não compensado através de uma função explícita de dissipação: as resistências passivas ou ações de viscosidade (ver seção 3).

onde U é a energia interna do sistema e τ_e o trabalho externo.

Substituindo-se, a seguir, (8) em (7), temos:

$$(9) \quad ET(S_a - S_b) + E(U_b - U_a) + \int_{(b)}^{(a)} d\tau_e = \tau .$$

Segundo Duhem (1886, p. 8), esta expressão do trabalho não compensado em uma transformação isotérmica é geral. Se as forças externas admitirem um potencial Ω podemos escrever:

$$(10) \quad \int_{(b)}^{(a)} d\tau_e = \Omega_b - \Omega_a .$$

Substituindo (10) em (9) resulta:

$$\tau = E(U_b - TS_b) + \Omega_b - E(U_a - TS_a) - \Omega_a .$$

Duhem define então a função

$$\phi = E(U - TS) + \Omega ,$$

chamada por ele, neste trabalho de 1886, de *potencial termodinâmico do sistema* e depois, em trabalhos posteriores (DUHEM, 1894, p. 263), de *potencial termodinâmico total*. A função ϕ pode então ser escrita como a soma do potencial termodinâmico interno \mathcal{F} com o potencial das forças externas Ω :

$$\phi = \mathcal{F} + \Omega .$$

Assim, a expressão do trabalho não compensado em uma transformação isotérmica do sistema, cujas forças externas admitem um potencial, pode ser escrita simplesmente como segue:

$$\tau = \phi_b - \phi_a .$$

Portanto, em uma transformação isotérmica qualquer, que vai de um estado inicial (b) até um estado final (a), pode-se escrever

$$\phi_b - \phi_a \geq 0 ,$$

pois τ é igual à zero para processos reversíveis e maior do que zero para processos irreversíveis. Duhem (1886, p. 8) então conclui que “o trabalho não compensado produzido em uma modificação isotérmica do sistema é igual à variação mudada de sinal da quantidade ϕ ”. Isto é o mesmo que considerar a seguinte relação diferencial:

$$(11) \quad d\tau = d\phi \leq 0^{39} .$$

No caso da ação das forças externas ser nula, (11) fica:

$$d\mathcal{F} \leq 0 .$$

Duhem (1886, p. 9) estabelece a seguir quatro teoremas fundamentais para um sistema que admite um potencial termodinâmico total (usaremos na tradução esta denominação que ele usou depois na maioria de seus trabalhos posteriores e não a de “potencial termodinâmico”):

- “1º) não existe modificação isotérmica tendo por efeito aumentar o potencial termodinâmico total do sistema;
- 2º) uma modificação isotérmica que tem por efeito fazer decrescer o potencial termodinâmico total do sistema é possível, mas não reversível;
- 3º) para que uma modificação isotérmica seja reversível, é necessário e suficiente que o potencial termodinâmico total permaneça constante ao longo desta modificação;
- 4º) quando o potencial termodinâmico total é mínimo, o sistema está em um estado de equilíbrio estável.”

A equação básica dos teoremas acima possui a forma de uma equação diferencial pfaffiana

$$(12) \quad dZ_i = \sum Y_i dX_i .$$

Esta também é a forma da expressão matemática do princípio dos trabalhos virtuais da es-tática (ver APPELL, 1902, p. 229-286; PAINLEVÉ, 1930, p. 417-448; LEVI-CIVITA. & AMALDI, 1938, p. 382-405; TIMOSHENKO & YOUNG, 1940, p. 217-242; LANCZOS, 1970, p. 74-87; MACH, 1960, p. 9-88). Na sua forma mais geral, este princípio aplica-se a um sistema mecânico, sujeito a ligações ou vínculos, no qual pode-se considerar n pontos

$$P_1(x_1, y_1, z_1), P_2(x_2, y_2, z_2), \dots, P_n(x_n, y_n, z_n) .$$

Atuando sobre cada um desses pontos temos, respectivamente, as *forças resultantes*

$$\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_n .$$

Seja $X_1, Y_1, Z_1, X_2, Y_2, Z_2, \dots, X_n, Y_n, Z_n$ as componentes de cada uma das forças resul- tantes. O princípio dos trabalhos virtuais pode então ser enunciado como Duhem (1891b, p. 4) o fez, de forma concisa, no seu livro *Hydrodynamique, Elasticité, Acoustique*, afirmando:

³⁹ Na realização deste cálculo, Duhem considerou o negativo de todas as integrais. O resultado por ele obtido [(11) $d\tau = d\phi \leq 0$] pode ser reproduzido calculando-se normalmente as integrais e adotando-se a convenção de sinais, para a quantidade de calor que entra e sai do sistema, do ensaio de Clausius de 1865; neste caso, a transformação não compensada em um ciclo para processos irreversíveis é menor do que zero ($N < 0$).

para que um sistema esteja em equilíbrio é necessário e suficiente que, em todo deslocamento virtual do sistema, a soma dos trabalhos virtuais das forças dadas, aplicadas a esses diversos pontos, seja nula ou negativa.

Em termos matemáticos fica:

$$\delta W = X_1 \delta x_1 + Y_1 \delta y_1 + Z_1 \delta z_1 + X_2 \delta x_2 + \dots + Z_n \delta z_n \leq 0 ,$$

ou, de forma vetorial

$$\delta W = \sum \mathbf{R}_i \cdot \delta \mathbf{R}_i \leq 0 ,$$

onde $\delta \mathbf{R}_i$ é o vetor deslocamento virtual do ponto $P_i(x_i, y_i, z_i)$ e $\delta x_i, \delta y_i, \delta z_i$ seus componentes.

Se a expressão que representa o trabalho virtual efetuado pelas forças que agem no sistema for uma diferencial exata, isso significa que existe uma função, digamos ϕ , tal que

$$\phi = \phi(x_1, y_1, z_1, \dots, x_n, y_n, z_n)$$

e

$$X_1 = - \frac{\partial \phi}{\partial x_1} , \quad Y_1 = - \frac{\partial \phi}{\partial y_1} , \quad Z_1 = - \frac{\partial \phi}{\partial z_1} ,$$

.....

$$X_n = - \frac{\partial \phi}{\partial x_n} , \quad Y_n = - \frac{\partial \phi}{\partial y_n} , \quad Z_n = - \frac{\partial \phi}{\partial z_n} .$$

Nesse caso, a expressão da estabilidade do equilíbrio de um sistema mecânico escreve-se

$$(13) \quad \delta W = \delta \phi \leq 0 .$$

Confrontando (13) e (11) pode-se verificar facilmente a semelhança formal com a equação diferencial pfaffiana (12), o que permite Duhem (1886, p. 8) apontar as analogias entre a sua teoria e a mecânica lagrangeana.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABRAHAM, R. & MARSDEN, J.E., 1978, *Foundations of Mechanics*, The Benjamin/Cummings Publishing Company, Inc.

APPELL, P.M., 1902, *Traité de Mécanique Rationnelle*, Vol.I, Chap.VIII, pp. 229-288, Paris: Gauthier-Villars.

APPLETON, A., 1990, "Thermodynamic equilibrium and the principle of virtual work", *European Journal of Physics*, 11, p.297-304.

BAZAROV, I.P., 1964, *Thermodynamics*, The Macmillan Company, New York.

BROUZENG, Paul, 1981, *L'Oeuvre Scientifique de Pierre Duhem et sa contribution au développement de la thermodynamique des phénomènes irréversibles*; thèse d'état, Université de Bordeaux, 2 tomes.

_____, 1987, *Duhem: Science et Providence*, Éditions Belin.

_____, 1982, "Duhem et l'irréversibilité", *Fundamenta Scientiae*, Vol.3, No.2, pp.189-200.

BORN, Max, 1949, "Antecedence: Thermodynamics", in Joseph Kestin(Ed.), *The Second Law of Thermodynamics*, 1976, Dowden, Hutchinson & Ross, Inc., p. 291.

BOYLING, J. B., 1972, "An Axiomatic Approach to Classical Thermodynamics", *Proceedings of the Royal Society* (London), 329, p.35-70.

BUCHDAHL, H.A., 1949, "On The Principle of Carathéodory", p.41-43; "On The Theorem of Carathéodory", p.44-46; "On The Unrestricted Theorem of Carathéodory and its Application in the Treatment of the Second Law of Thermodynamics", p.212-218; *American Journal of Physics*, Vol.17.

BUNGE, Mario, 1957, "Lagrangian Formulation and Mechanical Interpretation", *American Journal of Physics*, Vol.25, pp. 211-217.

_____, 1967, "Physical Axiomatics", *Reviews of Modern Physics*, Vol.39, N° 2, p.463-473.

_____, 1974, *Teoria e Realidade*, Editora Perspectiva S.A., São Paulo.

CALLEN, Herbert, 1960, *Thermodynamics*, John Wiley & Sons; 1989, *Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics*, Second Edition, John Wiley & Sons.

CARATHÉODORY, C., 1909, "Investigation into the Foundations of Thermodynamics", in Joseph Kestin(Ed.), *The Second Law of Thermodynamics*, 1976, Dowden, Hutchinson & Ross, Inc., p. 229.

CHANDRASEKHAR, S., 1967, *An Introduction to the Study of Stellar Structure*, Chap.I.The Laws of Thermodynamics, Dover Publications, Inc.

CHIAPPIN, J.R.N., 1989, *Duhem's Theory of Science: an interplay between Philosophy and History of Science*, Tese de Doutorado, University of Pittsburgh. Não publicado.

CLAUSIUS, Rudolf, 1865, "On Different Forms of the Fundamental Equations of the Mechanical Theory of Heat and their Convenience for Application", in Joseph Kestin(Ed.), *The Second Law of Thermodynamics*, 1976, Dowden, Hutchinson & Ross, Inc., p. 162-193.

CLAUSIUS, Rudolf, 1855, "Sur une forme nouvelle du second théorème principal de la Théorie mécanique de la Chaleur", *Journal de Mathématiques Pures et Appliquées*, 20, p.63-86. Publicação francesa do artigo de 1854, publicado no *Annalen der Physik*.

DE GROOT, S.R. & MAZUR, P., 1984, *Non-Equilibrium Thermodynamics*, Dover Publications, Inc.

DUHEM, Pierre, 1884, "Sur le Potentiel Thermodynamique et la Théorie de la Pile Voltaïque", *Comptes Rendus*, XCIX, pp. 1113-1115.

_____, 1885, "Applications de la Thermodynamique aux Phénomène Capillaire", *Annales Scientifiques de l'École Normale Supérieure*, 3e série, t.II, pp. 207-254.

_____, 1886, *Le Potentiel Thermodynamique et ses Applications à la Mécanique Chimique et à l'étude des Phénomènes Électriques*, Paris: A. Hermann.

_____, 1887, "Étude sur le travaux thermodynamique de J. Willard Gibbs", *Bulletin des Sciences Mathématiques*, 2^e série, t.IX, p. 122-148, 159-176.

_____, 1891a, "Sur les Équations Générales de la Thermodynamique", *Annales Scientifiques de l'École Normale Supérieure*, t.VIII, pp.233-266.

_____, 1891b, *Hydrodynamique, Élasticité, Acoustique*, Cours professé à la Faculté des Sciences de Lille, vol. 1 e vol. 2, Paris: Hermann.

DUHEM, Pierre, 1891-1892, *Leçons sur la Électricité et le Magnetisme*, 3 vol., Paris: A. Gauthier-Villars et Fils.

_____, 1892a, "Sur le déplacement de l'équilibre", *Annales Scientifiques de l'École Normale Supérieure*, t.IX, pp. 375-379.

_____, 1892b, "Commentaire aux principes de la Thermodynamique. Première Partie: Le Principe de la Conservation de la Énergie", *Journal de Mathématiques Pures et Appliquées*, 4e série, t.VIII, pp. 269-330.

_____, 1893a, "Commentaire aux principes de la Thermodynamique. Second Partie: Le principe de Sadi Carnot et de R. Clausius", *Journal de Mathématiques Pures et Appliquées*, t.IX, pp.293-359.

_____, 1893b, *Introduction a la Mécanique Chimique*, Gand, Ad. Hoste.

_____, 1894, "Commentaire aux principes de la Thermodynamique. Troisième Partie: Les équations générales de la Thermodynamique", *Journal de Mathématiques Pures et Appliquées*, 4e série, t.X, pp.207-285.

_____, 1896, "L'Évolution des théories physiques du XVII^e siècle jusqu'à nos jour", *Revue des Questions Scientifiques*, 2^e série, t.V, p. 462-499.

_____, 1897a, "Sur l'équation de forces vives en thermodynamique et le relation de la thermodynamique avec la mécanique classique", *Procès-verbaux des séances de la Société des Sciences Physique et Naturelles de Bordeaux*, séance de décembre, pp. 23-27.

Duhem, Pierre, 1897b, "Thermochimie - à propos d'un livre récent de M. Marcelin Berthelot", *Rev. des Quest. Scient.*, 2e série, t.VI, p. 361-392.

_____, 1897-1899, *Traité élémentaire de Mécanique Chimique fondée sur la Thermodynamique*, 4 Vol., Paris: A. Hermann.

_____, 1898, "L'intégrale de forces vives en Thermodynamique", *Journal de Math. Pures et Appl.*, 5^e sér., t.IV, pp. 5-19.

_____, 1899, "Sur l'égalité de Clausius", *J. de Math. Pures. et Appl.*, 5^e sér., t.V, pp. 175-190.

_____, 1901, "Sur quelques extensions récentes de la Statique et de la Dynamique", *Revue des Questions Scientifiques*, t.X, pp. 130-157.

_____, 1911, *Traité d'Énergétique ou de Thermodynamique Générale*, 2 Vol., Paris: Gauthier-Villars.

_____, 1917, "Notice sur le titres et travaux scientifiques de Pierre Duhem redigée par lui-même lors de sa candidature à l'Académie des Sciences (mai 1913)", *Mémoires de la Société des Sciences Physiques et Naturelles des Bordeaux*, 7^e sér., Tome I, Paris: Gauthier-Villars, pp. 71-169.

_____, 1961, *Recherches sur l'Hydrodynamique*, Service de Documentation et d'Information Technique de l'Aéronautique, Paris; 1903, Paris: Gauthier-Villars.

DUHEM, Pierre, 1981, *La Théorie Physique: son objet sa structure*, da 2a edição francesa de 1914 (Paris: Marcel Rivière & Cie), revista e aumentada, Paris: J.Vrin; 1906, Paris: Chevalier et Rivière.

_____, 1989a, "Algumas Reflexões sobre as Teorias Físicas", *Ciência e Filosofia*, N^o.4, FFLCHUSP, pp.13-37; "Quelques réflexions au sujet des théories physiques", 1892, *Revue des Questions Scientifiques*, t.I, XXXI, pp. 139-177.

_____, 1989b, "Física e Metafísica", *Ciência e Filosofia*, N^o.4, FFLCHUSP, pp.41-59; "Physique et Metaphysique", 1893, *Revue des Questions Scientifiques*, t.II, XXXIV, pp.55-83.

_____, 1989c, "A Escola Inglesa e as Teorias Físicas", *Ciência e Filosofia*, N^o.4, FFLCHUSP, pp.63-84; "L'École Anglaise et les Théories Physiques", 1893, *Revue des Questions Scientifiques*, t.II, XXXIV, pp. 345-378.

_____, 1989d, "Algumas reflexões acerca da Física Experimental", *Ciência e Filosofia*, N^o.4, FFLCHUSP, pp.87-118; "Quelques réflexions au sujet de la Physique Expérimentale", 1894, *Revue des Questions Scientifiques*, t.III, XXXVI, pp. 179-229.

_____, 1990a, "Logical Examination of Physical Theory", *Synthese*, Vol.83, No.2, pp.183-188; 1917, Notice sur le titre et travaux scientifiques de Pierre Duhem, *Memoires de la Société des Sciences Physiques et Naturelles de Bordeaux*, series 7,1, pp. 151-157; 1913, "Examen Logique de Théorie Physique", *Revue Scientifique*, pp. 737-740.

DUHEM, Pierre, 1990b, "Research on the History of Physical Theory", *Synthese*, Vol.83, N° 2, p.189-200; 1917, *Notice sur le titre et travaux scientifiques de Pierre Duhem*, *Memoires de la Soc. des Sci. Phys. et Nat. de Bordeaux*, series 7, 1, pp.158-169.

_____, 1991, *The Origins of Statics*, Dordrecht: Kluwer Academic Publishers Group; *Les Origines de la Statique*, 2 Vol., 1905 e 1906, Paris: A. Hermann.

_____, 1992, *L'Évolution de la Mécanique*, J. Vrin, Paris; 1903, A. Joanin, Paris.

EPSTEIN, P. S., 1949, *Textbook of Thermodynamics*, John Wiley & Sons, Inc.

GIBBS, J. Willard, "On the Equilibrium of Heterogeneous Substances", *Transactions of the Connecticut Academy of Arts and Sciences (TCA)*, Part I, Vol.III, p.108-248(1875-1876); *ibidem*, Part II, Vol.III, p.343-524(1877-1878); Resumo do artigo anterior: *American Journal of Sciences and Arts (AJSA)*, Vol.XVI, p.441-458, 1878; "On the Vapour-Densities", *AJSA*, Vol.XVIII, 1879; "Graphical Methods in the Thermodynamics of Fluids", *TCA*, Vol.II, Part II, p.309-342, 1873; "A Method of Geometrical Representation of the Thermodynamical Properties of Substances by means of Surfaces", *ibidem*, p.382-404, 1873; in *The Collected Works of J.W. Gibbs*, 1931, Vol. I, *Thermodynamics*, p.1-403, Longmans, Green and Co., New York.

GLANSDORFF, P. & PRIGOGINE, I., 1971, *Thermodynamic Theory of Structure, Stability and Fluctuations*, Wiley-Interscience.

_____, 1987, "Irreversibility in Macroscopic Physics: From Carnot Cycle to Dissipative Structures", *Foundations of Physics*, Vol.17, No.7, pp. 653-666.

GUGGENHEIM, E. A., 1977, *Thermodynamics, an advanced treatment for chemists and physicists*, North Holland Publishing Company.

GYARMATI, I., 1970, *Non-Equilibrium Thermodynamics, Field Theory and Variational Principles*, Springer-Verlag.

HADAMARD, Jacques, 1928, "L'Oeuvre de Pierre Duhem dans son aspect mathématique", in *L'Oeuvre Scientifique de Pierre Duhem*, Paris: A. Blanchard, Bordeaux: Feret et Fils.

HELMHOLTZ, H. von, 1882, "Die Thermodynamik chemischer Vorgänge"(comunicado à Academia de Berlim a 2 de fevereiro), *Wissenschaftliche Abhandlungen von Hermann von Helmholtz*, Leipzig: J. A. Barth (WA), vol.2: 958-78; "Zur Thermodynamik chemischer Vorgänge(zweiter Beitrag)"(comunicado à Academia de Berlim a 27 de julho de 1882), *WA*, vol.2: 979-92.

_____, 1883, "Zur Thermodynamik Chemischer Vorgänge(dritter Beitrag)"(comunicado à Academia de Berlim a 3 de maio de 1883), *WA*, vol.3: 92-114.

JAKI, S. L., 1987, *Uneasy Genius: The Life and Work of Pierre Duhem*, Martinus Nijhoff Publishers.

KOENIGSBERGER, Leo, 1965, Hermann von Helmholtz, Dover.

LANCZOS, Cornelius, 1970, *The Variational Principles of Mechanics*, University of Toronto Press.

LAGRANGE, J.L., 1788, *Mécanique Analytique*, Veuve Desaint, Libraire, Paris; reimpressão da edição original: 1989, Éditions Jacques Gabay.

LEJEUNE-DIRICHLET, G., 1846, "Über die Stabilität des Gleichgewichts", *Crelle's Journal*, Bd.XXXII, p.85-88.

LEVI-CIVITA, T. & AMALDI, U., 1938, *Compendio di Meccanica Razionale*, Parte Prima, Bolo-gna: Nicola Zanichelli Editore.

LIAPOUNOFF, M. A., 1897, "Sur l'instabilité de l'équilibre dans certains cas où la fonction de forces n'est pas un maximum", *Journal de Mathématique*, 5e série, t.III, p.81-94.

LIAPOUNOFF, M. A., 1947, *Problème Général de la Stabilité du Mouvement*, Princeton University Press. Reproduzida da edição francesa de 1907, publicada no *Annales de la Faculté des Sciences de Toulouse*, 2e série, vol.9: citada por Duhem no *Traité d'Énergétique*.

LUCINI, M., 1959, *Lecciones sobre Teoria de la Mecánica y sus Aplicaciones*, Editorial Labor, S.A, Barcelona.

MACH, Ernst, 1960, *The Science of Mechanics*, Open Court Publishing Co., Illinois.

_____, 1910, *Popular Scientific Lectures*, The Open Court Publishing Company, Chicago.

MAIOCCHI, R., 1985, *Chimica e Filosofia: Scienza, Epistemologia, Storia e Religione nell'opera di Pierre Duhem*, La Nuova Italia Editrice, Firenze.

MANVILLE, Octave, 1928, *La Physique de Pierre Duhem*; in *Mémoire de la Société des Sciences Physiques et Naturelles de Bordeaux*, 7^e série, tome I, 2^e cahier, p.173-605, Paris: Gauthier-Villars, Bordeaux: Chez Feret et Fils.

MARGENAU, H. & MURPHY, G.M., 1943, *The Mathematics of Physics and Chemistry*, Chap.1. The Mathematics of Thermodynamics, D. Van Nostrand Company, Inc., New York.

MARICONDA, Pablo R., 1986, *A Teoria da Ciência em Pierre Duhem*, Tese de doutorado defendida junto ao Departamento de Filosofia da FFLCHUSP. Não publicado.

MASSIEU, F.J. D., 1869, "Sur les Fonctions Caractéristiques des divers Fluides", *Comptes Rendus*, t.LXIX, II, p.858-862; "Addition au Précédent Mémoire sur les Fonctions Caractéristiques", *Comptes Rendus*, t. LXIX, II, p. 1057-1061.

_____, 1876, "Memoire sur les fonctions caractéristiques de divers fluides et sur la théories des vapeurs", *Mémoires des Savants Étrangers*, t.XXII; *Journal de Physique*, 1^{re} série, t.VI, p. 216, 1877.

MAUGIN, G. A. e MUSCHIK, W., 1994, "Thermodynamics with Internal Variables, Part I. General Concepts", *Journal of Non-Equilibrium Thermodynamics*, Vol.19, Nº 3, p. 217-249; "idem, Part II. Applications", idem, p. 250-89.

MILLER, D.G., 1966, "Pierre Duhem: ignored intellect", *Physics Today*, december, p. 47-53.

MILLER, D. G., 1971, "Pierre-Maurice Marie Duhem", in C. C. Gillespie(Ed.), *Dictionary of Scientific Biography*, Vol.IV, pp.225-233, Charles Scribner, New York.

MOULINES, C.U., 1987, "The Basic Structure of Neo-Gibbsian Equilibrium Thermodynamics (Some Methodological Problems in the Philosophy of Thermodynamics)", *Journal of Non-Equilibrium Thermodynamics*, Vol.12, p. 61-76.

PAINLEVÉ, P., 1930, *Cours de Mécanique*, Paris: Gauthier-Villars et Cie, Ed., Vol.I.

PIPPARD, A. B., 1974, *Elements of Classical Thermodynamics*, Cambridge University Press.

PLANCK, Max, 1927, *Treatise on Thermodynamics*, Longmans, Green and Co., Ltd., New York.

POINCARÉ, H., 1889a, "Sur les tentatives d'explication mécanique des principes de la Thermodynamique", *Comptes Rendus*, Vol.108, pp.550-55.

_____, 1908, *Thermodynamique*, Gauthier-Villars et Cie., Paris.

PRIGOGINE, I., 1966, *Introduction to Thermodynamics of Irreversible Processes*, Interscience Publishers.

PRIGOGINE, I. & DEFAY, R., 1950, *Thermodynamique Chimique*, Éditions Desoer, Liège.

RUELLE, D., 1993, *Acaso e Caos*, Editora UNESP, São Paulo.

SOUZA FILHO, Oswaldo Melo, 1996, *Os Princípios da Termodinâmica e a Teoria da Ciência em Pierre Duhem*, Tese de Doutorado defendida junto ao Departamento de Filosofia da FFLCHUSP. Não publicado.

SYNGE, J.L. & GRIFFITH, B.A., 1969, *Mecânica Racional*, Editora Globo S.A., Porto Alegre.

TARSKY, A., 1965, *Introduction to Logic and to the Methodology of Deductive Sciences*, Oxford University Press.

THOM, R., 1985, *Parábolas e Catástrofes*, Publicações Dom Quixote, Lisboa.

TIMOSHENKO, S. & YOUNG, D.H., 1940, *Engineering Mechanics*, McGraw-Hill Book Company, Inc., New York.

TISZA, Lazlo, 1966, *Generalized Thermodynamics*, The M.I.T. Press, Cambridge.

TRUESDELL, C., 1984, *Rational Thermodynamics*, Springer-Verlag, New York.

WOODRUFF, A. E., 1968, "The contributions of Hermann von Helmholtz to Eletrodynamics", *Isis*, v.59, 3, n° 198, p.300-311.

ZEMANSKY, M. W., 1957, *Heat and Thermodynamics*, McGraw-Hill Book Company, Inc., New York.