

Planck e a Emergência da Quantização da Energia

Mário J. de Oliveira

Instituto de Física

Universidade de São Paulo

8 de março de 2006

A Física do Século XX

Instituto de Física Teórica

Universidade Estadual Paulista

2006

Max Planck (1858-1947)



Sumário

1. Introdução
2. Termodinâmica
3. Planck e a radiação de corpo negro
4. Perrin e o movimento browniano
5. Teoria atômico-molecular
6. Teoria cinética e mecânica estatística
7. Conclusão

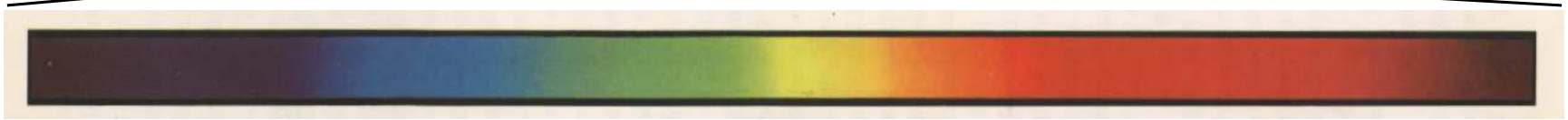
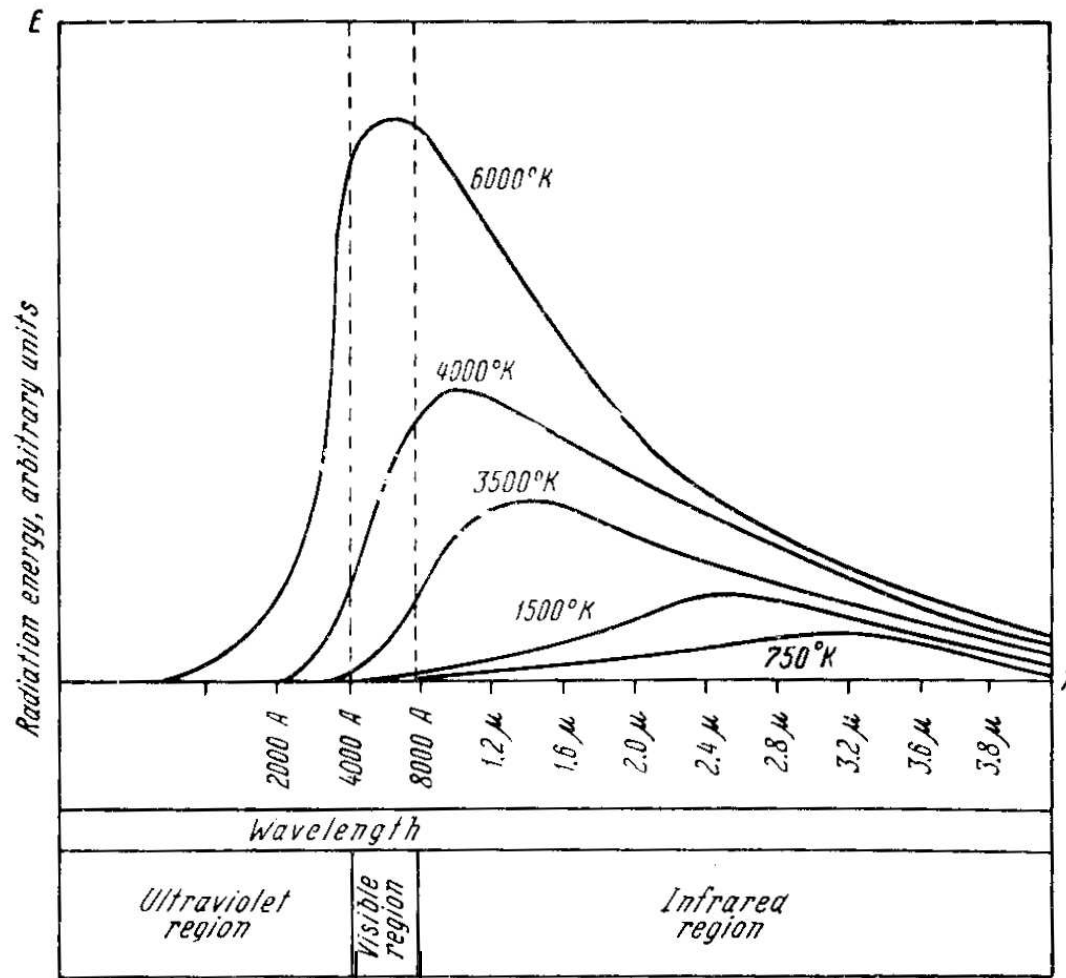
Introdução

Kirchhoff e leis universais

A origem da quantização da energia está intimamente ligada ao fenômeno da **radiação de corpo negro**. **Kirchhoff** foi quem introduziu a idéia de corpo negro e estabeleceu a universalidade do espectro de radiação. De acordo com Kirchhoff, a densidade espectral de energia de um corpo negro é independente das características particulares do objeto de estudo, dependendo apenas da frequência da radiação e da temperatura.

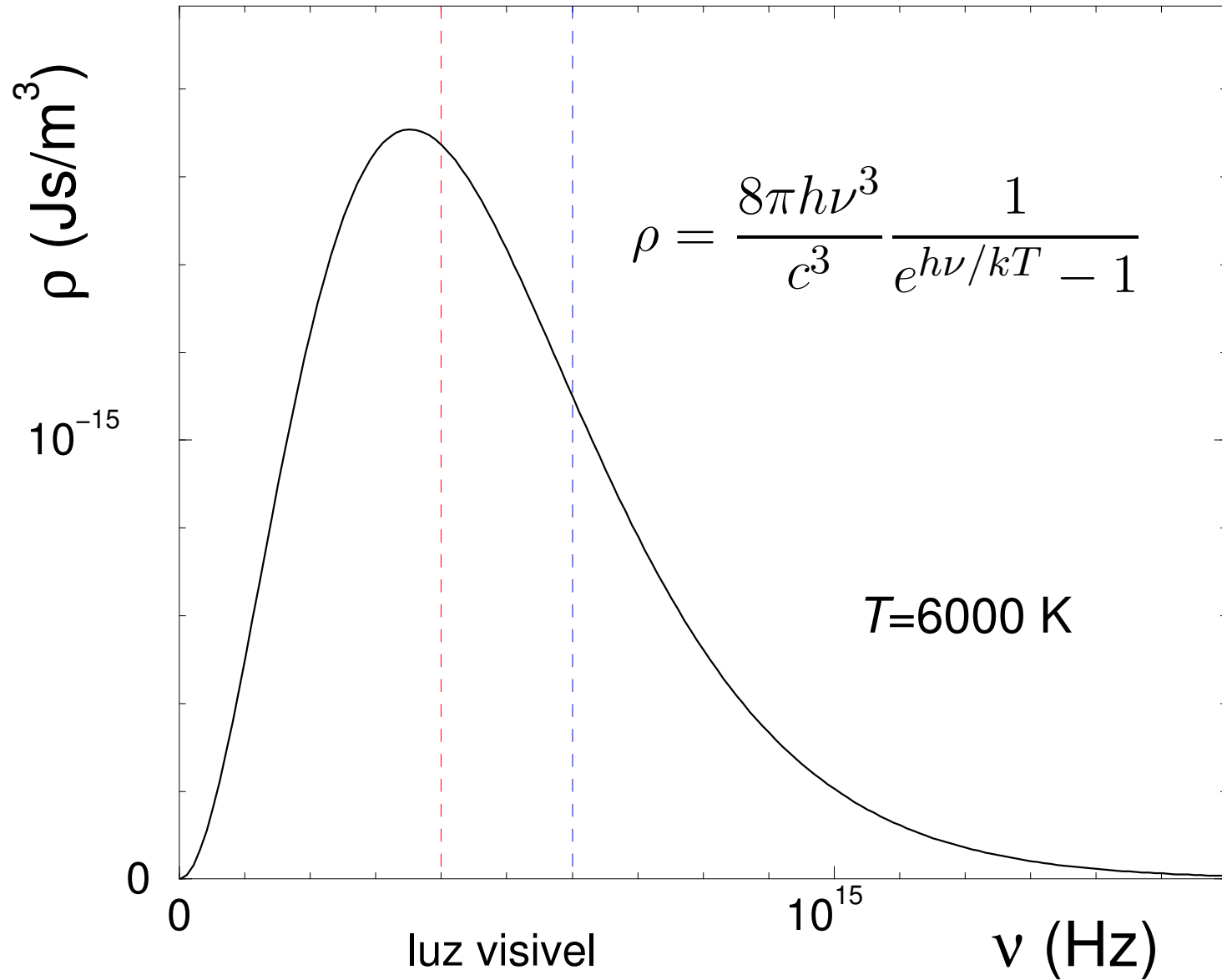
Leis universais são aquelas que independem das propriedades particulares do objeto de estudo. Em geral elas conduzem a **constantes universais**. Exemplos: 1) Lei das quedas dos corpos de Galileu. 2) Lei da gravitação universal de Newton. 3) Princípio de Carnot. 4) Leis de Maxwell do eletromagnetismo. 5) Invariância da velocidade da luz em referenciais inerciais. 6) Equipartição da energia em sistemas a altas temperaturas. **Planck** se interessou pelo estudo da radiação de corpo negro devido ao caráter universal do fenômeno, pois considerava a busca das leis universais como a mais elevada meta da atividade científica.

Espectro do carvão incandescente



lâmpada incandescente

Espectro de corpo negro



Fórmula de Planck (1900)

Três aspectos da fórmula de Planck devem ser considerados:

- 1) **A abordagem termodinâmica,**
- 2) **A dedução estatística,**
- 3) **A interpretação quantizada.**

Tanto em (1) quanto em (2), o foco de Planck é a entropia contida na radiação. Em (1), utiliza a relação

$$dU = TdS$$

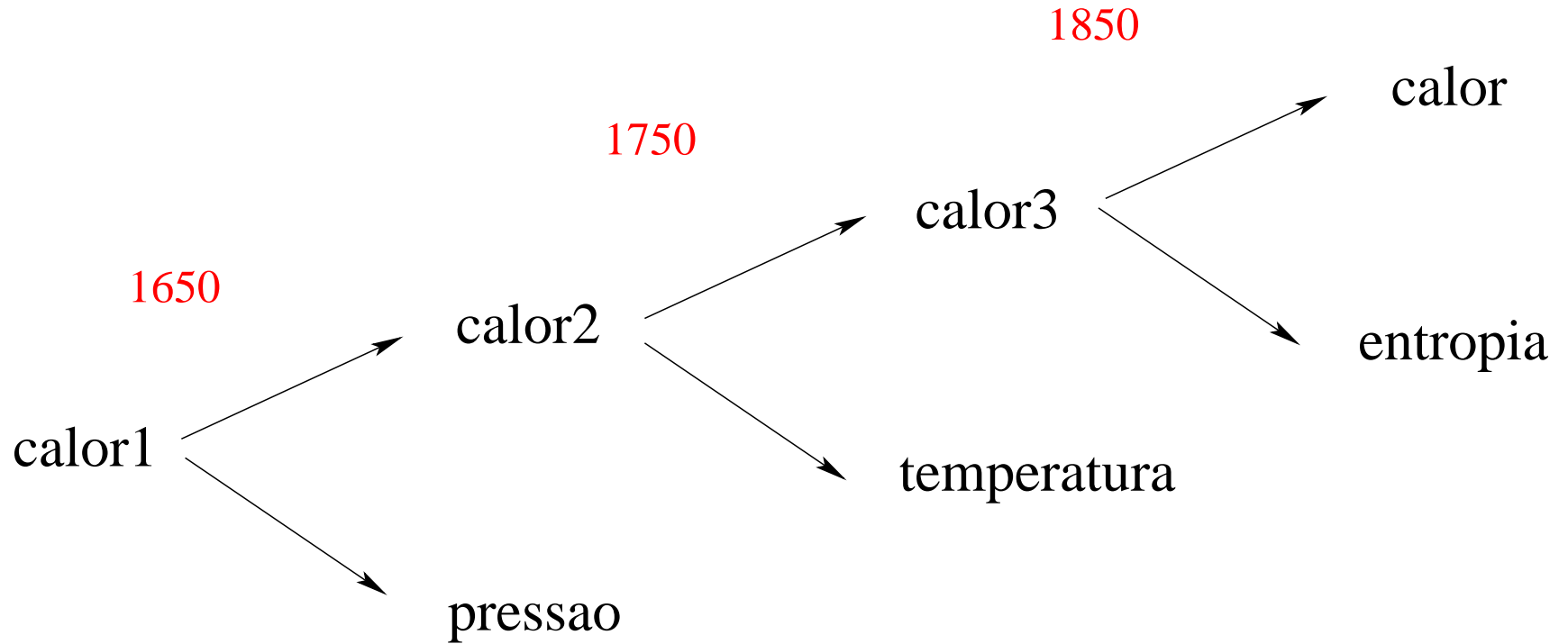
entre a energia U e a entropia S introduzida por Clausius. Em (2), utiliza a relação devida a Boltzmann

$$S = k \ln W$$

entre a entropia e o número de estados acessíveis W . Essa última fórmula corresponde à interpretação estatística da entropia.

Termodinâmica

Bifurcações da idéia de calor

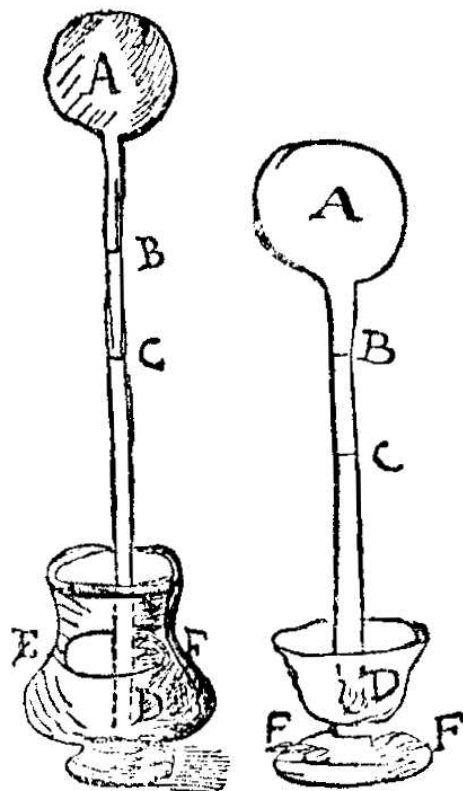


O instrumento de Galileu e o termômetro

Durante o período medieval, o calor e o frio eram interpretados como qualidades aristotélicas fundamentais, não passíveis de mensuração. Isso não impediu que se especulasse sobre a possibilidade de haver distintos graus de uma qualidade. Galeno adotava uma escala com quatro graus de calor e quatro graus de frio. Entretanto, tornou-se evidente que o frio é decorrência da ausência de calor e que bastava uma única escala para os graus de calor, como aquela introduzida por Newton. Com a revolução científica do século 17, surgiram os instrumentos para medida dos diversos graus de calor de um corpo, entre eles o instrumento inventado por Galileu. Tal instrumento, entretanto, era afetado pelas variações da pressão atmosférica. Ferdinando II, ao redor de 1644, utilizando um tubo selado, acabou inventando um instrumento sensível ao calor que não era afetado pelas variações de pressão. O instrumento, que foi aperfeiçoado por Fahrenheit, passou a ser denominado termômetro e a grandeza medida, temperatura.

O strumento de Galileu

Forsi colla considerazione dello strumento di sopra nominato mi dichiarerò meglio. Sia dunque la caraffella A, il suo collo BCD, colla bocca D nel vaso,



nel quale sia l'acqua sino al livello EF: è manifesto, che riscaldata la caraffella A e poi collocata la sua bocca nell'acqua del vaso, tosto che la caraffella sarà libera dal calore, ristrignendosi in minor mole l'aria A, l'acqua del vaso sormonterà pel collo in C e poi in B e più in alto, non potendo rientrare altro corpo per l'istesso canaletto, più facile ad esservi tirato. Ma se potesse entrarvi altra materia, l'acqua non salirebbe a riempiere lo spazio 70 lasciato dall'aria condensata; e se fosse totalmente proibito l'ingresso nella caraffella ad ogni altro corpo esterno, in tal caso o rimarrebbe l'aria in A rarefatta, ovvero si spezzerebbe la caraffella. E forse (siami lecito per digressione aggiugnere) da questo accidente si può risolvere il quesito, per qual cagione i vetri, et anche altri corpi, alle volte da sè stessi si spezzano,

overo con immergerli nell'acqua notabilmente fredda o notabilmente calda; la qual cosa direi che potesse avvenire, perchè ritrovandosi sparse per la sostanza del vetro molte

Carta de Benedetto Castelli a Ferdinando Cesarini, 20 de settembre de 1638;

Opere di Galileo Galilei, vol. XVII, p. 378.

Escala de graus de calor de Newton (1701)

A scale of the degrees of heat

0		The heat of the air in winter at which water begins to freeze. This heat is determined by placing a thermometer in packed snow, while it is melting.
6		Heat of the air in the middle of the day in the month of July.
12	1	The greatest heat which a thermometer takes up when in contact with the human body. This is about the heat of a bird hatching its eggs.
24	2	The heat of a bath in which wax floating around melts as the bath gets warmer and is kept in continual movement without boiling.
34	$2\frac{1}{2}$	The heat at which water boils violently.
48	3	The lowest heat at which a mixture of equal parts of tin and bismuth liquifies.
96	4	The lowest heat at which lead melts.
192	5	The heat of coals in a little kitchen fire made from bituminous and excited by the use of a bellows. The same is the heat of iron in such a fire which is shining as much as it can.

Coexistência de fases



coexistência gelo-água

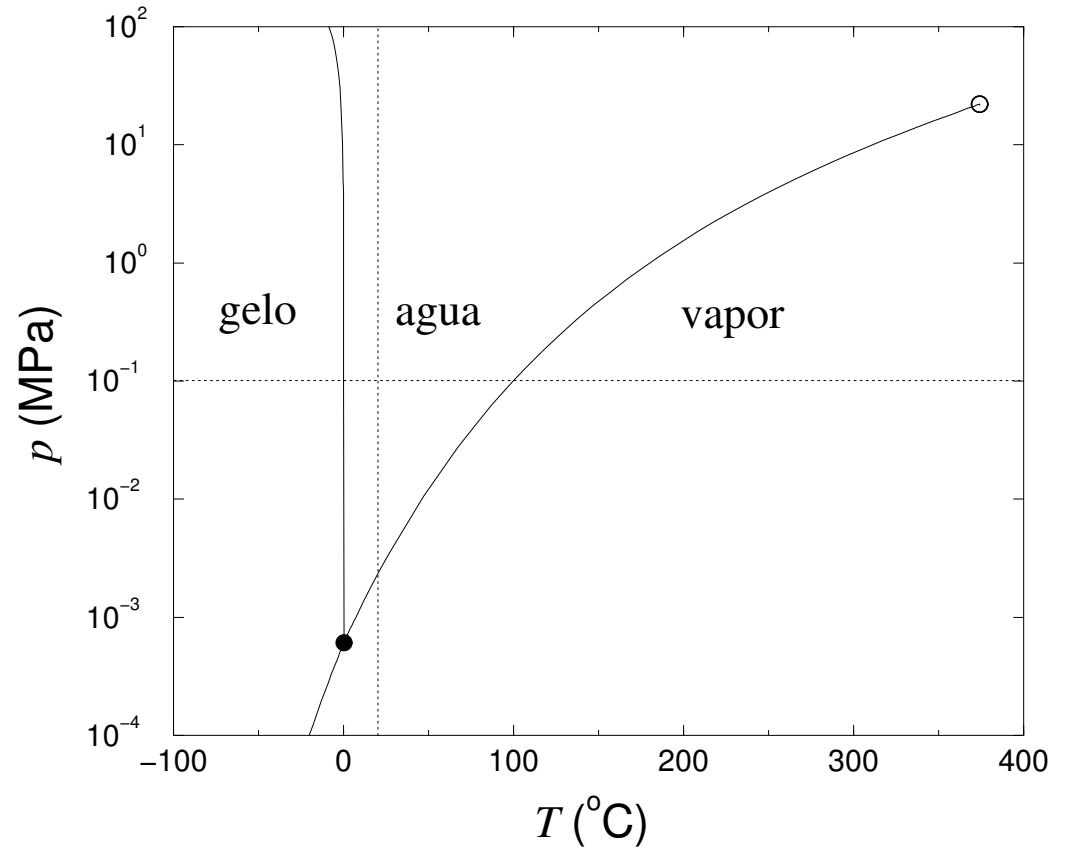


diagrama de fase da água

Temperatura e calor

Ao redor de meados do século 18 surgiu a idéia de que o calor possuía dois aspectos distintos sendo que o termômetro media apenas um deles. Joseph Black, em 1760, foi um dos primeiros a esclarecer a distinção entre quantidade de calor (calor propriamente) e intensidade de calor (temperatura) ao introduzir a idéia de capacidade térmica e de calor latente. Mostrou que a temperatura da água em coexistência com o gelo permanece invariante. Durante essa época surge a idéia de que o calor se comporta como um fluido sutil, que se conserva, o qual recebeu o nome de calórico por Lavoisier em 1787.

A teoria do calórico foi utilizada por Sadi Carnot em seus estudos sobre o rendimento das máquinas térmicas, publicados em 1824. Mostrou que o rendimento de uma máquina que opera segundo um ciclo formado por duas isotermas e duas adiabáticas não depende da substância mas apenas das duas temperaturas do ciclo (exemplo de lei universal). Isso permitiu a Kelvin a definição de temperatura absoluta.

Energia e entropia

Durante a primeira metade do século 19 havia a desconfiança de que o calor não se conservava, em contradição com a teoria do calórico. Os trabalhos de Joule e Mayer mostraram que uma quantidade de trabalho sempre se converte na mesma quantidade de calor. Clausius afirma, em 1850, que o calor significa movimento das menores partes dos corpos e mostra que o princípio de Carnot não está em contradição com essa idéia. Com base nesse princípio, Clausius pode introduzir a grandeza denominada entropia que, ao contrário do calor, é uma função de estado assim como a energia é uma função de estado.

De acordo com Clausius a diferença de entropia entre dois estados é dada por

$$\Delta S = \int \frac{dQ}{T}$$

onde a integral se estende sobre **qualquer** caminho que ligue os dois estados.

Leis da termodinâmica

Conservação da energia (Mayer, Joule, Helmholtz):

$$\Delta U = Q - W$$

ao longo de qualquer trajetória. Em forma diferencial $dU = dQ - dW$

Definição da entropia e temperatura absoluta (Kelvin e Clausius):

$$dQ = TdS$$

Conservação da energia em forma diferencial

$$dU = TdS - pdV$$

A entropia, assim como outros potenciais termodinâmicos, possui a propriedade de **convexidade**. A entropia é função monotônica crescente do tempo. Princípio de Nernst (1906): $S \rightarrow S_0$ quando $T \rightarrow 0$. De acordo com Planck, $S_0 = 0$.

Planck e a radiação de corpo negro

Lei do deslocamento de Wien e lei de Stefan-Boltzmann

Na análise da radiação de corpo negro é conveniente introduzir a densidade espectral de energia $\rho(\nu, T)$ tal que $du = \rho d\nu$ seja a energia por unidade de volume da radiação com frequências entre ν e $\nu + d\nu$. Stefan em 1879 mostrou experimentalmente que a energia total

$$u = \int_0^{\infty} \rho(\nu, T) d\nu = \sigma T^4$$

Essa lei foi demonstrada por Boltzmann a partir da expressão obtida por Maxwell para a pressão de radiação, $p = u/3$.

Em 1893 Wien, mostrou que a densidade espectral deveria satisfazer a seguinte lei de escala

$$\rho(\nu, T) = \nu^3 f(\nu/T)$$

conhecida como lei do deslocamento de Wien. Notar que a lei de Stefan-Boltzmann é consequência direta dessa lei.

Abordagem termodinâmica

Em 1899, Planck estabelece a seguinte relação

$$\rho = \frac{8\pi\nu^3}{c^3} E$$

entre a densidade espectral de energia $\rho(\nu, T)$ e a energia média $E(\nu, T)$ de um oscilador. A partir da fórmula de Wien (1896) para ρ , Planck obtém

$$E = a'\nu e^{-a\nu/T}$$

Escrevendo $1/T$ como função de E e utilizando $1/T = \partial S/\partial E$ conclui que

$$\frac{\partial S}{\partial E} = -\frac{1}{a\nu} \ln \frac{E}{a'\nu}$$

de onde obtém

(1)

$$\frac{\partial^2 S}{\partial E^2} = -\frac{1}{a\nu E}$$

Abordagem termodinâmica

Em setembro de 1900, Lummer e Pringsheim reportam desvios na lei da radiação de Wien para pequenos valores da frequência. Em outubro de 1900, Rubens e Kurlbaum também fazem as mesmas observações e acrescentam que nesse regime a intensidade da radiação monocromática se torna proporcional à temperatura absoluta. Planck conclui disso que nesse regime vale

$$E = bT$$

ou seja, $\partial S/\partial E = 1/T = b/E$ e portanto

$$(2) \quad \frac{\partial^2 S}{\partial E^2} = -\frac{b}{E^2}$$

Planck conclui que para baixas frequências vale a equação (2) e para altas frequências vale a equação (1) e procura uma fórmula que interpola entre os dois resultados. Propõe então a seguinte fórmula:

Abordagem termodinâmica

$$\frac{\partial^2 S}{\partial E^2} = -\frac{b}{E(ab\nu + E)}$$

que considerou como a mais simples das fórmulas que contivesse os dois casos limites. Integrando, obtém

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E} = \frac{1}{a\nu} \ln \frac{ab\nu + E}{E}$$

ou, isolando E,

$$(3) \quad E = \frac{ab\nu}{e^{a\nu/T} - 1}$$

de onde segue a distribuição

$$\rho = \frac{8\pi ab\nu^3}{c^3} \frac{1}{e^{a\nu/T} - 1}$$

apresentada por Planck em forma equivalente em 19/10/1900.

Método estatístico de Boltzmann

Em seguida, Planck tratou de encontrar uma dedução de sua fórmula a partir da interpretação estatística da entropia introduzida por Boltzmann $S = k \ln W$. O método de Boltzmann consistia em discretizar a energia em intervalos ε para a determinação de W . Ao final dos cálculos deve-se restaurar a continuidade tomando o limite $\varepsilon \rightarrow 0$. Seguindo os passos de Boltzmann, Planck admitiu que as possíveis energias de um oscilador sejam discretizadas. Supôs que energia $U = NE$ de N osciladores seja dada por $U = P\varepsilon$. A partir de uma análise combinatória, escreve

$$W = \frac{(N + P - 1)!}{P!(N - 1)!}$$

do qual obtém o resultado

$$S = k \left\{ \left(1 + \frac{E}{\varepsilon}\right) \ln \frac{E}{\varepsilon} - \frac{E}{\varepsilon} \ln \frac{E}{\varepsilon} \right\}$$

Diferentemente de Boltzmann, Planck **não** toma o limite $\varepsilon \rightarrow 0$.

Método estatístico

A partir da entropia, dada pela expressão anterior, Planck obtém

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial e} = \frac{k}{\varepsilon} \ln\left(1 + \frac{\varepsilon}{E}\right)$$

e, isolando E,

$$E = \frac{\varepsilon}{e^{\varepsilon/kT} - 1}$$

Comparando com a fórmula (3) obtida pela abordagem termodinâmica, conclui que ε é proporcional ν . Escreve então

$$\varepsilon = h\nu$$

onde $h = ab$. Além disso faz a identificação $k = b$ e escreve

$$\rho = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \frac{1}{e^{h\nu/kT} - 1}$$

fórmula apresentada por Planck em 14/12/1900.

Constante de Boltzmann e constante de Planck

A partir dos dados experimentais para a densidade espectral de energia, Planck determinou os valores numéricos das duas constante que aparecem em sua equação:

$$k = 1,346 \times 10^{-16} \quad \text{erg/K}, \quad h = 6,55 \times 10^{-27} \quad \text{erg/K}$$

Mostrou ainda que a constante k está relacionada com a constante universal dos gases R por

$$k = \frac{R}{N_A}$$

onde N_A é a razão entre a massa de um mol e a massa de uma molécula (ou constante de Avogadro, embora não mencione esse nome). A partir do resultado conhecido $R = 8,31 \times 10^7$ erg/mol K, obtém

$$N_A = 6,175 \times 10^{23} \quad \text{mol}^{-1}$$

Hipótese de Avogadro e equipartição da energia

A constante de Avogadro havia sido determinada até então de forma indireta. Planck, além de obter N_A de forma direta, seu valor para essa constante era a melhor estimativa da época. A constante de Avogadro é consequência da **hipótese de Avogadro** cuja importância reside em sua conexão com a teoria cinética dos gases e com a teoria atômico-molecular e portanto com a estrutura discretizada da matéria. Durante o século 19, a teoria discretizada da matéria foi desenvolvida pelos químicos e físicos resultando na teoria atômico-molecular, na teoria cinética e na mecânica estatística. Um dos resultados fundamentais dessas duas últimas consiste no teorema da **equipartição da energia** e na **interpretação estatística** da termodinâmica e em particular da entropia.

Perrin e o movimento browniano

Movimento browniano

A equipartição da energia está implícita nas teorias sobre o movimento browniano. Embora a partícula que executa o movimento browniano observável tenha uma massa muitas vezes maior do que a massa das moléculas do meio em que ela se move, sua energia cinética média é igual à energia cinética de qualquer molécula e vale $(3/2)kT$.

Robert Brown (1827) mostrou que o movimento errático e incessante de partículas imersas n'água não tinha caráter vital, isto é, não consistia de movimento de organismos vivos.

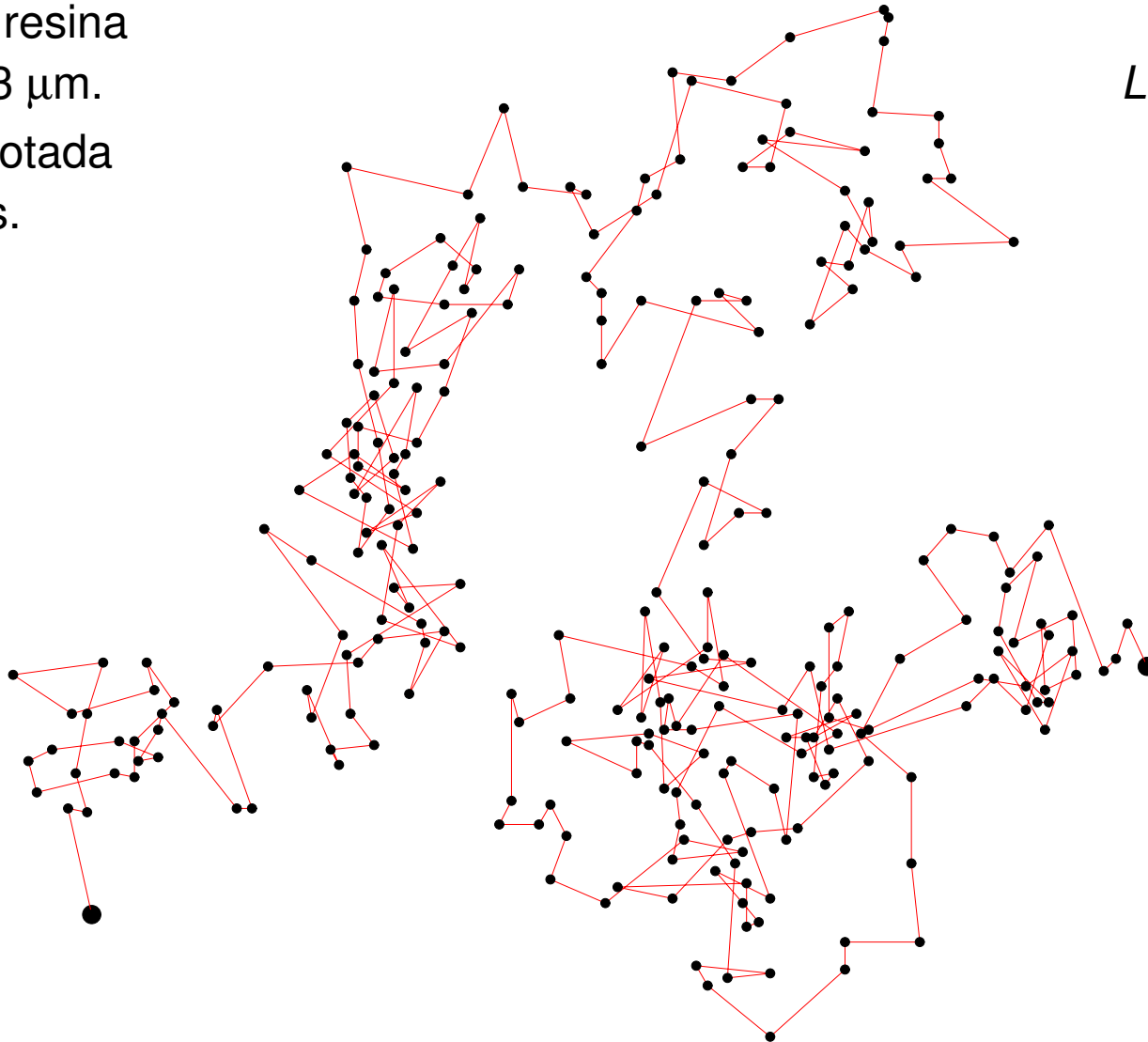
A teoria do movimento browniano foi desenvolvida por Sutherland (1905) e Einstein (1905), que deduziram a expressão $D = kT/3\pi\mu a$ e ainda por Smoluchowski (1906) e Langevin (1908).

Einstein afirma que a grandeza apropriada para mensuração é o deslocamento e não a velocidade; em particular, o deslocamento quadrático médio: $\langle x^2 \rangle = Dt$

Movimento browniano

Esferas de resina
de raio $0,53 \mu\text{m}$.
Posicao anotada
a cada 30 s.

J. Perrin,
Les Atomes,
1913.



Movimento browniano

As experiências de Perrin sobre o movimento browniano em 1908, baseado na teoria de Einstein de 1905 sobre esse fenômeno, convenceram os mais céticos (Ostwald, por exemplo, mas não Mach) sobre a estrutura discretizada da matéria. Perrin obteve o seguinte valor para a constante de Avogadro $N_A = 6,85 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.

“L’agitation moléculaire échappe à notre perception directe comme le mouvement des vagues de la mer à un observateur trop éloigné. Cependant, si quelque bateau se trouve alors en vue, le même observateur pourra voir un balancement que lui révélera l’agitation qu’il ne soupçonnait pas.” **J. Perrin**, Les Atomes, 1913, p. 119.

“A agitação molecular escapa à nossa percepção direta como o movimento das ondas do mar, de um observador longínquo. Entretanto, se algum barco se encontra à vista, o mesmo observador poderá notar um balanço que lhe revelará a agitação da qual não suspeitava.”

Teoria atômico-molecular

Elementos químicos e teoria de Dalton

Elementos químico de **Lavoisier** (1789). Estabelecimento de elemento químico independente da teoria atômica. Lei da conservação da massa nas reações químicas.

Teoria atômica de **Dalton** (1805, 1808). Substâncias químicas simples são constituídas de unidades elementares denominadas **átomos**. Regras de combinação: quando apenas um composto decorre da combinação de duas substâncias simples deve-se presumir que o átomo composto seja binário. Exemplos: água, HO, amônia, HN. Constrói a primeira tabela de pesos atômicos.

Berzelius (1814, 1818, 1826) constrói tabelas de pesos atômicos relativos com base nas leis das proporções definidas, múltiplas e recíprocas. Continham incertezas derivadas da arbitrariedade na adoção da composição química de certas substâncias compostas. Exemplo: inicialmente Berzelius adota FeO_2 e FeO_3 ; posteriormente, FeO e Fe_2O_3 .

Elementos químicos de Lavoisier (1789)

PARTIE II, DES SUBSTANCES SIMPLES.

135

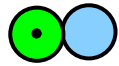
TABLEAU DES SUBSTANCES SIMPLES.

	NOMS NOUVEAUX.	NOMS ANCIENS CORRESPONDANTS.
Substances simples qui appartiennent aux trois règnes, et qu'on peut regarder comme les éléments des corps.	Lumière.	Lumière. Chaleur. Principe de la chaleur.
	Calorique.	Fluide igné. Feu. Matière du feu et de la chaleur.
	Oxygène.	Air déphlogistiqué. Air empiréal. Air vital. Base de l'air vital.
	Azote.	Gaz phlogistiqué. Mofette. Base de la mofette.
	Hydrogène.	Gaz inflammable. Base du gaz inflammable.
Substances simples, non métalliques, oxydables et acidifiables.	Soufre	Soufre.
	Phosphore	Phosphore.
	Carbone.	Charbon pur.
	Radical muriatique.	Inconnu.
	Radical fluorique	Inconnu.
	Radical boracique.	Inconnu.

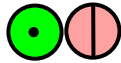
Elementos químicos de Lavoisier (1789)

Substances simples, métalliques, oxydables et acidifiables.	Antimoine	Antimoine.
	Argent	Argent.
	Arsenic	Arsenic.
	Bismuth	Bismuth.
	Cobalt	Cobalt.
	Cuivre	Cuivre.
	Étain	Étain.
	Fer	Fer.
	Manganèse	Manganèse.
	Mercure	Mercure.
	Molybdène	Molybdène.
	Nickel	Nickel.
	Or	Or.
	Platine	Platine.
	Plomb	Plomb.
Tungstène	Tungstène.	
Zinc	Zinc.	
Substances simples, salifiables, terreuses.	Chaux	Terre calcaire, chaux.
	Magnésie	Magnésie, base de sel d'Epsom.
	Baryte	Barote, terre pesante.
	Alumine	Argile, terre de l'alun, base de l'alun.
Silice	Terre siliceuse, terre vitrifiable.	

Átomos de Dalton (1808)



water



ammonia



hydrogen



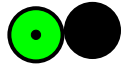
strontites



azote



barytes



olefiant gas



carbonic oxide



carbone



iron



oxygen



zinc



carbonic acid



carburetted hydrogen



phosphorus



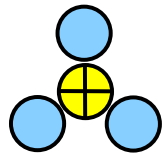
copper



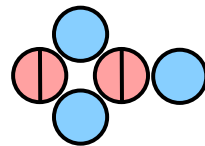
sulphur



lead



sulphuric acid



nitrous acid



magnesia



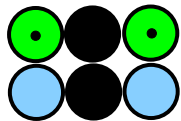
silver



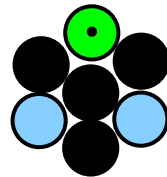
lime



platina



acetous acid



sugar



soda



gold



potash



mercury

Pesos atômicos de Dalton (1808)

no.	substância	peso	no.	substância	peso
1	Hydrogen	1	11	Strontites	46
2	Azote	5	12	Barytes	68
3	Carbone	5	13	Iron	38
4	Oxygen	7	14	Zinc	56
5	Phosphorus	9	15	Copper	56
6	Sulphur	13	16	Lead	95
7	Magnesia	20	17	Silver	100
8	Lime	23	18	Platina	100
9	Soda	28	19	Gold	140
10	Potash	42	20	Mercury	167

Pesos atômicos de Berzelius

el.	1814	1818	1826	el.	1814	1818	1826
O	16	16	16,03	Cu	129,03	126,62	63,42
S	32,16	32,2	32,24	Bi	283,34	283,81	213,22
P	26,80	62,7	31,43	Pb	415,58	414,24	207,46
Cl	35,16	35,41	35,47	Sn	235,29	235,30	117,84
C	11,986	12,05	12,25	Fe	110,98	108,55	54,36
N	14,36	14,05	14,19	Zn	129,03	129,03	64,62
H	1,062	0,9948	1	Mn	113,85	113,85	55,43
As	134,38	150,52	75,33	Al	54,88	54,77	27,43
Cr	113,29	112,58	56,38	Mg	50,47	50,68	25,38
Si	48,696	47,43	44,44	Ca	81,63	81,93	41,03
Hg	405,06	405,06	202,86	Na	92,69	93,09	46,62
Ag	430,107	432,51	216,6	K	156,48	156,77	78,51

Gay-Lussac e Avogadro

Lei volumétrica de **Gay-Lussac** (1809). Numa reação química entre dois gases, a razão entre os volumes dos reagentes é constante e corresponde a uma fração de números pequenos. Dois litros de hidrogênio se combinam com um litro de oxigênio para formar dois litros de vapor d'água. Levou Berzelius a adotar as fórmulas H_2O para a água e NH_3 para a amônia.

Hipótese de **Avogadro** (1811). **Volumes iguais de gases distintos, sujeitos à mesma pressão e temperatura, contém o mesmo número de moléculas.**

(a) As massas moléculares são proporcionais às densidades dos gases.

(b) A partir dos resultados de Gay-Lussac, uma molécula de água deve ser composta por uma "meia-molécula" (ou molécula elementar) de oxigênio e duas "meias-moléculas" de hidrogênio. Em geral as moléculas de substância simples são compostas por uma ou mais moléculas elementares. Hipótese rejeitada por Dalton (átomos iguais se repelem) e por Berzelius (incompatível com sua teoria dualista).

Teoria atômico-molecular

Lei de **Dulong** e **Petit** (1819). O produto do calor específico pelo peso atômico dos elementos na forma sólida é constante. Utilizada por Berzelius para corrigir a tabela de 1826.

Objeção de **Dumas** (1826) à hipótese poliatômica de Avogadro.

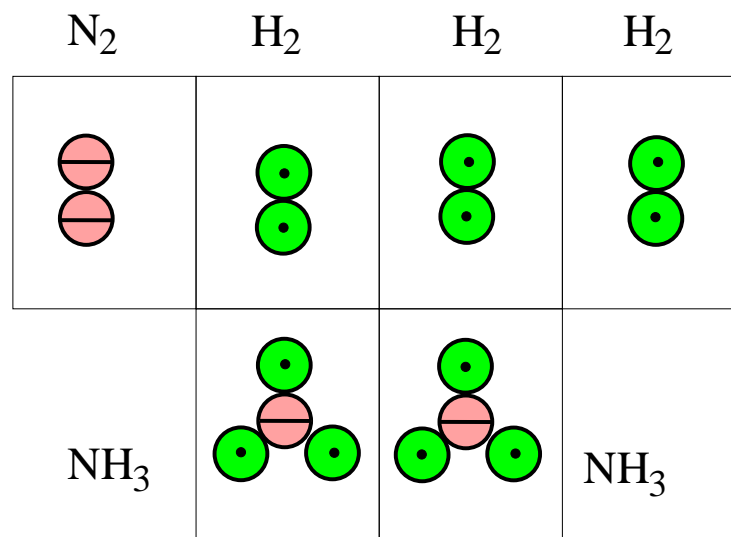
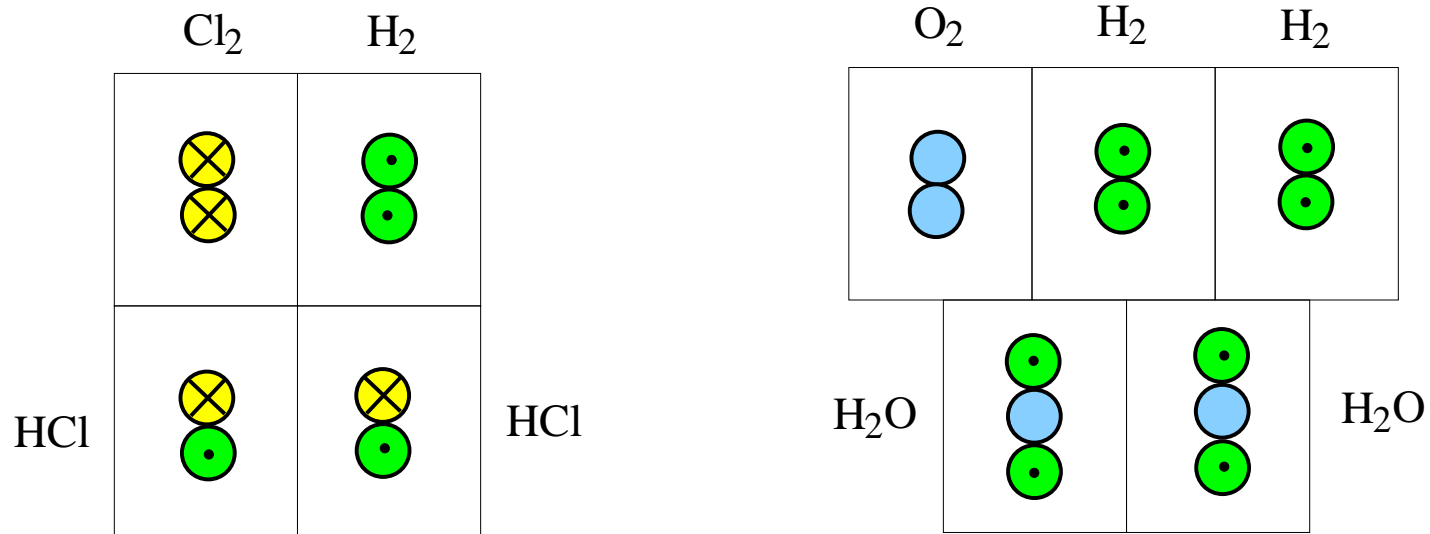
Experimentalmente, a densidade do vapor de mercúrio é 100 vezes maior do que a do gás hidrogênio. Logo o peso atômico do mercúrio pelo método da densidade de Avogadro seria a metade do valor obtido pelo método de Dulong e Petit, em torno de 200.

A hipótese de Avogadro só foi reconhecida como contribuição importante para a teoria atômica décadas mais tarde quando **Cannizzaro** (1858) a instituiu como fundamento da teoria molecular em seu curso de química. Resolve o problema levantado por Dumas ao reafirmar que a molécula do hidrogênio é diatômica e a do vapor de mercúrio é monoatômica, como já interpretado por **Gaudin** em 1833. Cannizzaro recorre ainda à teoria cinética de Clausius como suporte para a hipótese de Avogadro.

Lei de Dulong e Petit (1819)

substância	calor esp.	peso at.	produto
Bismuto	0,0288	212,8	6,128
Chumbo	0,0293	207,2	6,070
Ouro	0,0298	198,9	5,926
Platina	0,0314	178,6	5,984
Estanho	0,0514	117,6	6,046
Prata	0,0557	108,0	6,014
Zinco	0,0927	64,5	5,978
Telúrio	0,0912	64,5	5,880
Cobre	0,0949	63,31	6,008
Níquel	0,1035	59,0	6,110
Ferro	0,1100	54,27	5,970
Cobalto	0,1498	39,4	5,896
Enxofre	0,1880	32,18	6,048

Moléculas de Gaudin (1833)



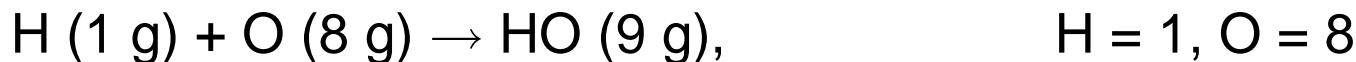
O problema da ligação covalente

O caráter poliatômico dos gases de substâncias simples, exigido pela hipótese de Avogadro, conciliou as leis ponderais provenientes da teoria de Dalton e a lei volumétrica de Gay-Lussac. Exemplo:

a) 1 g de hidrogênio + 8 g de oxigênio → 9 g de água;

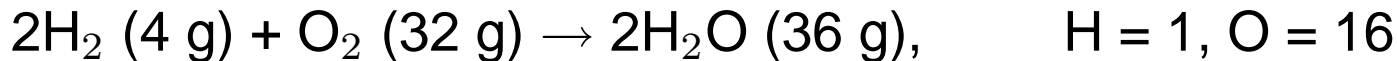
b) 2 ℓ de hidrogênio + 1 ℓ de oxigênio → 2 ℓ vapor d'água.

1) Primeira hipótese:



consistente com Dalton mas não com Gay-Lussac.

2) Segunda hipótese:



consistente com Dalton e com Gay-Lussac.

Problema 1: a ligação de dois átomos formando uma molécula diatômica não tinha justificação dentro das teorias da época. Na verdade, a ligação, denominada posteriormente de ligação covalente, só pode ser justificada posteriormente pela mecânica quântica.

Teoria cinética e mecânica estatística

Equação dos gases

A relação entre a pressão p e o volume V dos gases foi estabelecida e verificada experimentalmente por Boyle, Mariotte, Amontons, Charles, Gay-Lussac e Dalton. Carnot (1824), Clapeyron (1834) e Clausius (1851) a escrevem na forma

$$pV = A(a + t)$$

onde t é a temperatura na escala Celsius. Carnot e Clapeyron adotam o valor $a = 267$, obtido experimentalmente por Gay-Lussac (1802) e Clausius, o valor $a = 273$, obtido experimentalmente por Regnault (1842). Os trabalhos de Kelvin (1850) mostram que $(a + t)$ se identifica com a temperatura absoluta T . A constante A deve ser proporcional à massa de gás de modo que

$$pV = MrT$$

onde r é um parâmetro que depende apenas das características do gás.

Teoria cinética dos gases

Daniel **Bernoulli** (1738). Primeira teoria cinética. Partículas dotadas de movimento translacional. A pressão exercida por um gás é devida ao impacto das partículas sobre as paredes do recipiente. Mostra que a pressão é inversamente proporcional ao volume.

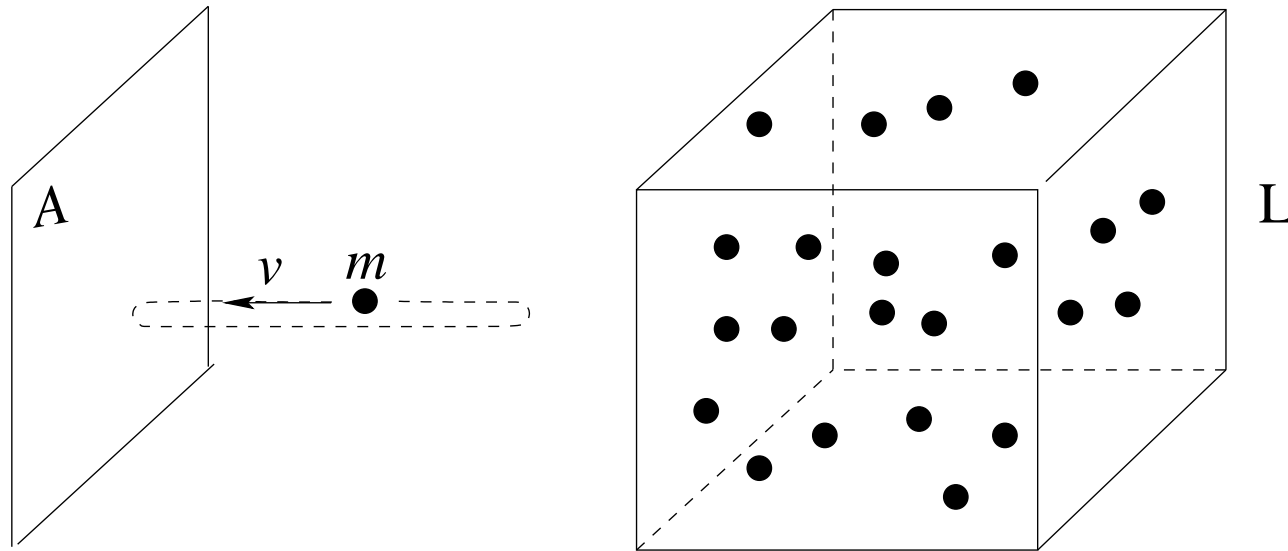
Heraclitus (1821) postula que os corpos sólidos e fluidos são constituídos por átomos massivos e perfeitamente elásticos. Deduz a fórmula

$$(4) \quad pV = \frac{1}{3}Nmv^2 = \frac{1}{3}Mv^2$$

onde N é o número de moléculas, m é a massa e v é a velocidade delas.

Waterston (1845) sugere que a temperatura é proporcional à energia cinética. Primeiro enunciado da equipartição: numa mistura de gases, a velocidade quadrática média molecular é inversamente proporcional ao peso específico da molécula.

Modelo de Kronig



$$\Delta p = 2mv \qquad \Delta t = \frac{2L}{v} \qquad F = \frac{\Delta p}{\Delta t} = \frac{2mv^2}{2L}$$

$$\frac{F}{A} = \frac{mv^2}{AL} = \frac{mv^2}{V} \qquad p = \left(\frac{N}{3} \right) \frac{mv^2}{V} \qquad pV = \frac{1}{3} Nmv^2$$

O produto da pressão pelo volume de um gás de moléculas não interagentes é igual a 2/3 da energia cinética de translação.

Hipótese de Avogadro e equipartição da energia

A partir da equação dos gases ideais e levando em conta que $M = Nm$, onde N é o número de moléculas de massa m ,

$$pV = NmrT \quad \rightarrow \quad \frac{V}{N} = mr \frac{T}{p}$$

Mas, de acordo com a hipótese de Avogadro, V/N só depende da pressão e da temperatura e não das características do gás. Logo $mr = k$ deve ser uma constante universal. Assim

$$pV = NkT$$

para todos os gases a baixas densidades. Conclui-se pois que

$$\frac{1}{2}mv^2 = \frac{3}{2}kT$$

que é uma expressão da equipartição da energia.

Teoria cinética dos gases

Artigo de **Krönig** (1856) considerado o primeiro trabalho sobre a teoria cinética. Supõe que as moléculas de um gás se movem em linha reta com velocidade constante e paralela às paredes e deduz (4).

Clausius (1857), artigo fundamental sobre a teoria cinética. Deduz (4) sem a restrição de Krönig sobre impacto perpendicular. Admite que as moléculas podem ter outros tipos de movimento além do movimento de translação, como o movimento de rotação e vibração. Mostra que a pressão não é afetada por esses novos tipos de movimento. Clausius propões que as moléculas são constituídas por vários átomos.

Aparentemente, parece não ter conhecimento de que essa idéia já havia sido proposta pelos químicos, inclusive para gases simples. Entretanto, foi o primeiro a propor a idéia no âmbito da teoria cinética. Com base em (4) conclui que volume iguais de gases, sujeitos à mesma pressão e temperatura contém o mesmo número de átomos (sic) e a mesma energia cinética de translação.

Teoria cinética dos gases

Maxwell (1860) introduz a distribuição das velocidades das moléculas de um gás


$$\frac{4}{\alpha^3 \sqrt{\pi}} v^2 e^{-v^2/\alpha^2} dv$$

Deduz (4) mas com v^2 interpretado como a velocidade quadrática média.

“When two sets of particles communicate agitation to one another, the value of Mv^2 is the same in each. From this it appears that N , the number of particles in unit volume, is the same for all gases at the same pressure and temperature. This result agrees with the chemical law, that equal volumes of gases are chemically equivalent”, **James C. Maxwell**, “Illustration of the dynamical theory of gases”, Phil. Mag. 19, 19 (1860).

A primeira parte é o teorema da equipartição para o movimento de translação. O segundo resultado é a hipótese de Avogadro, embora Maxwell não o chame por esse nome mas por lei química.

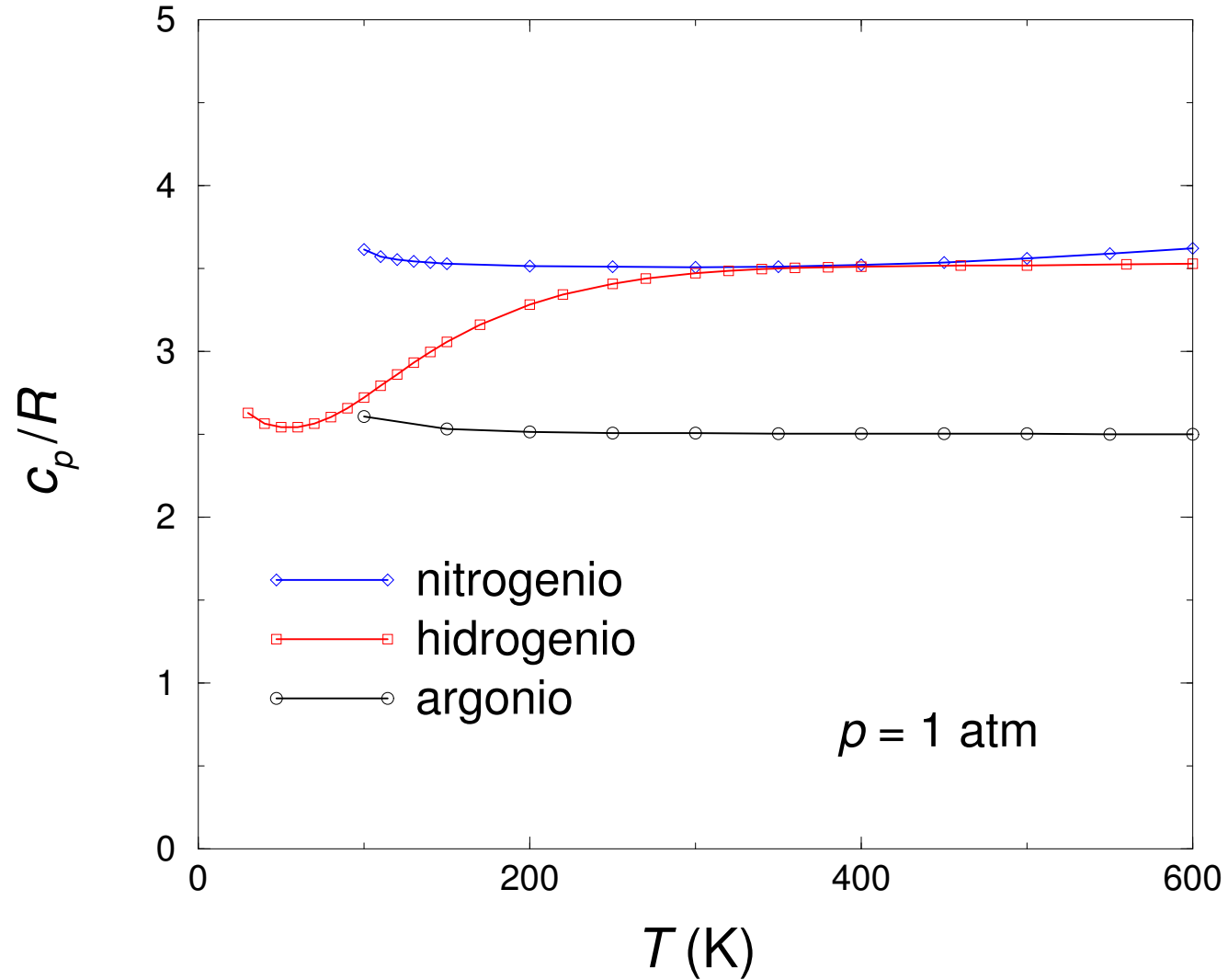
Teoria cinética dos gases

Maxwell demonstra ainda que a equipartição é válida também para o movimento de rotação. A partir da equipartição entre os três graus de liberdade de rotação e três de translação conclui que a razão entre os calores específicos vale $4/3$ enquanto os dados experimentais fornecem o valor $7/5$. Inconsistência resolvida posteriormente por Boltzmann em 1876 e Bosanquet em 1877 que propuseram, independentemente, um modelo de moléculas diatômicas. 

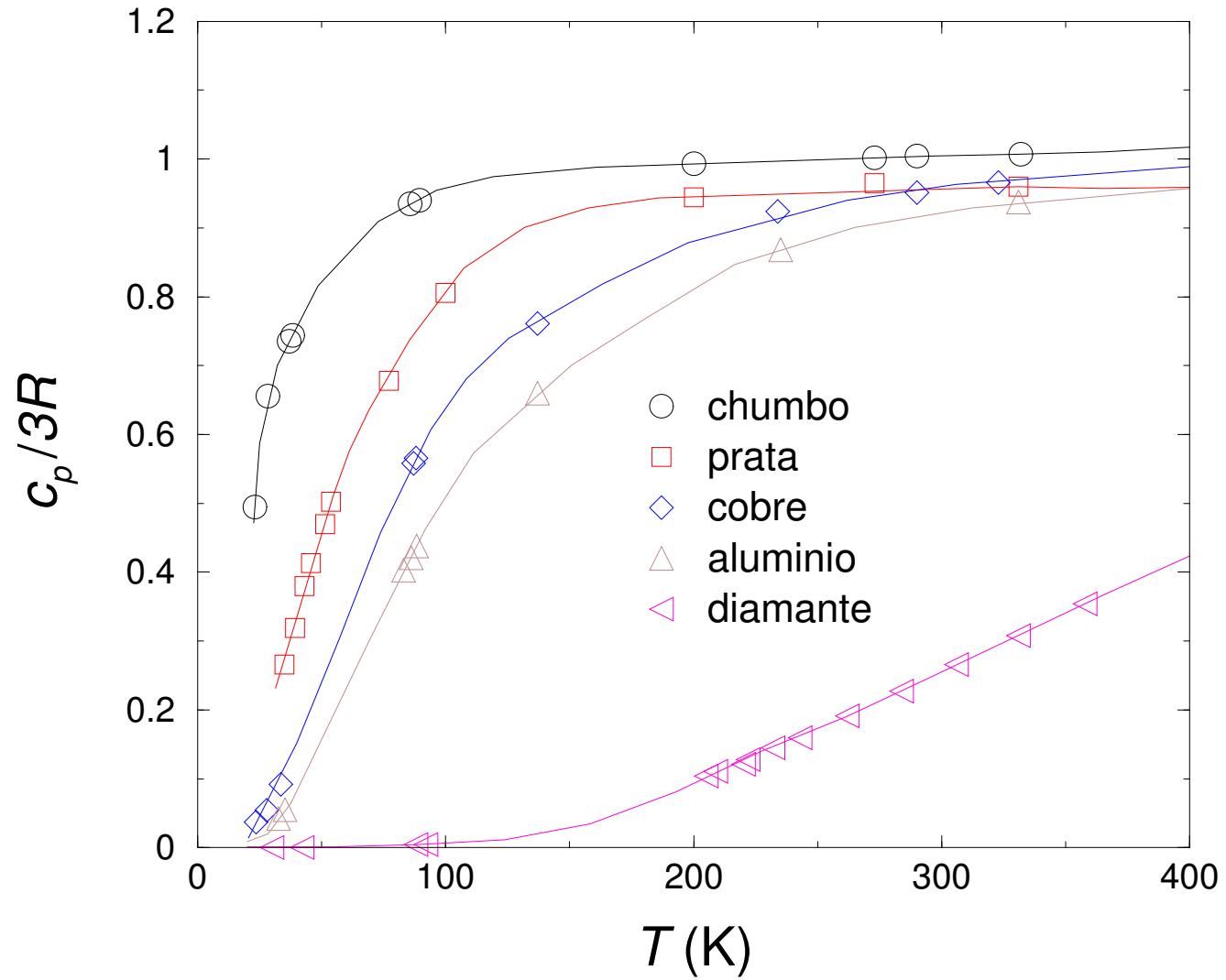
Problema 2: Maxwell não aceita a supressão de um dos graus de liberdade supostamente implícita na molécula diatômica. Argumenta ainda que uma molécula diatômica deve possuir ainda os modos de vibração que contribuiria para o calor específico. Esse problema se resolverá com a quantização dos graus de rotação e de vibração.

Problema 3: Os calores específicos dos sólidos a baixas temperaturas se desviam consideravelmente da lei de Dulong-Petit e se anulam no zero absoluto. A solução desse problema se encontra na quantização dos modos de vibração (Einstein e Debye).

Calor específico de gases



Calor específico de sólidos



Mecânica estatística

Determinação da energia de um oscilador harmônico.

Cálculo clássico:

$$E = \frac{\int \mathcal{H} e^{-\mathcal{H}/kT} dx dp}{\int e^{-\mathcal{H}/kT} dx dp} = kT \qquad \mathcal{H} = \frac{p^2}{2m} + \frac{m\omega^2}{2} x^2$$

Cálculo quântico:

$$E = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} n e^{-n\varepsilon}}{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-n\varepsilon}} = \frac{\varepsilon}{e^{\varepsilon/kT} - 1} \qquad \varepsilon = h\nu = \hbar\omega$$

Conclusão

Teoria de Rayleigh

De acordo com Rayleigh (1900), a fórmula de Wien para a densidade espectral de energia ρ era apenas uma conjectura. Entretanto, a fórmula de Wien dava uma descrição adequada dos dados experimentais disponíveis à época e por isso chamou a atenção de Planck. Em 1900, Rayleigh mostrou que seria possível obter uma fórmula para ρ a partir do teorema da equipartição da energia. Concluiu que $\rho \propto \nu^2 T$. Posteriormente, em 1905, escreve a fórmula para ρ com todas as constantes

$$\rho = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} kT$$

onde kT é a energia de um oscilador de acordo com a equipartição da energia. Essa fórmula conhecida como lei de Rayleigh-Jeans é aquela que Planck teria obtido se tivesse tomado o limite $\varepsilon \rightarrow 0$, ou ainda, se tivesse usado o teorema da equipartição da energia. Entretanto, Planck aparentemente não tinha conhecimento desse importante teorema quando apresentou sua fórmula em 1900.

Quantização

A aceitação da teoria de Planck só ocorreu alguns anos depois de 1900. Klein argumenta que isso se deve em parte aos ataques à teoria atômica feitos entre outros por Ostwald, Mach e Duhem. Além disso, Rayleigh e Jeans mostraram a inconsistência da fórmula de Planck com a equipartição da energia. Por outro lado, Einstein, em 1905, mostrou que a lei de Rayleigh-Jeans não descrevia os dados experimentais e era internamente inconsistente pois implicava uma energia infinita para grandes frequências (denominada posteriormente por Ehrenfest de catástrofe do ultravioleta). É importante notar que, a partir a lei de Rayleigh-Jeans, podemos obter o valor da constante de Boltzmann, e portanto da constante de Avogadro, mas não o valor da constante h . Einstein avançou ainda mais a teoria de Planck ao analisar o efeito fotoelétrico e mostrar que não apenas a energia dos osciladores é quantizada, como fez Planck, mas que a própria radiação é quantizada.

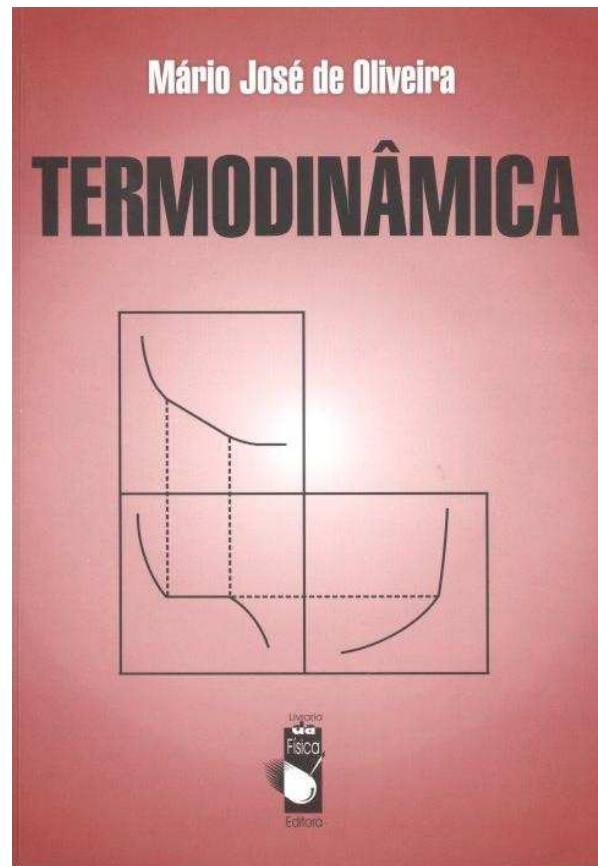
A lógica da descoberta e a lógica da justificativa

É importante notar que Planck não foi motivado por uma suposta crise da física clássica, denominada catástrofe do ultravioleta, como é afirmado em alguns livros-textos de física moderna. A motivação de Planck foi encontrar uma fórmula que descrevesse os dados experimentais para o espectro de radiação de corpo negro e sua dedução a partir da teoria estatística. A inconsistência com a equipartição da energia e portanto com a física clássica é um fato revelado posteriormente. Devemos lembrar ainda que, mesmo detectando-se uma inconsistência, nem sempre é possível afirmar claramente em que nível de descrição encontra-se a inconsistência: se ela está num nível mais profundo (das grandes teorias) ou num nível mais raso (dos modelos que sempre utilizamos para descrever um fenômeno). De acordo com Brush "a 'crise' da catástrofe do ultravioleta foi inventada depois que a teoria quântica tinha sido proposta para mostrar que a mecânica newtoniana era incorreta".

Bibliografia

- [1] Max Planck, *The Theory of Heat Radiation*, Dover, New York, 1959; republication of the Masius translation of the second edition of *Waermestrahlung* as originally published by Blakiston, 1914.
- [2] Martin J. Klein, "Max Planck and the beginnings of the quantum theory", *Archive for History of Exact Sciences* 1, 459-479 (1962).
- [3] Hans Kangro, *Planck's Original Papers in Quantum Physics*, Taylor and Francis, London, 1972.
- [4] Thomas S. Kuhn, *Black-Body Theory and the Quantum Discontinuity, 1894-1912*, Clarendon Press, Oxford, 1978.
- [5] Stephen G. Brush, *Statistical Physics and Atomic Theory of Matter*, Princeton University Press, Princeton, NJ, 1983.
- [6] Henrique Fleming, "Max Planck e a idéia do quantum", in *100 Anos de Física Quântica*, organizado por M. S. Hussein e S. R. A. Salinas, Editora Livraria da Física, São Paulo, 2001, p. 1.

Fim



Mário José de Oliveira, *Termodinâmica*,
Editora Livraria da Física, São Paulo, 2005.