

44

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO



ENTROPIA E A QUANTIZAÇÃO DA ENERGIA: CALCULO
 TERMODINAMICO DE PLANCK

IVONE FREIRE DA MOTA E ALBUQUERQUE

Dissertação de Mestrado apresentada ao
 INSTITUTO DE FISICA e a FACULDADE DE
 EDUCACAO DA UNIVERSIDADE DE SAO PAULO.

Orientadora: AMELIA IMPERIO HAMBURGER

Defesa em 13/12/88

SAO PAULO - 1988

Amélia Imperio Hamburger
Marta Kohl de Oliveira
Vera B. Klein

SBI-IFUSP



305M810T1483

44

530.07

A 345e

M

e. 1

FICHA CATALOGRÁFICA

Preparada pelo Serviço de Biblioteca e Informação
do Instituto de Física da Universidade de São Paulo

Albuquerque, Ivone Freire da Mota e
Entropia e a quantização da energia: cálculo termo
dinâmico de Planck. São Paulo, 1988.

Dissertação (Mestrado) - Universidade de São Paulo.
Instituto de Física. Departamento de Física Experimen
tal.

Área de Concentração: Ensino de Ciências (Modalida
de Física)

Orientador: Profa. Dra. Amélia Império Hamburger

Unitermos: 1.Epistemologia da ciência; 2.Origem e
evolução do conceito de entropia; 3.Quantização da
energia; 4.Ensino de física moderna.

USP/IF/SBI - 48/88

"Não fui eu quem criou o caos... Ele está ao
nosso redor e nossa única chance é deixá-lo
entrar. A única chance de renovação consiste
em abrir os olhos e ver, mesmo sem
compreender. Proponho que deixemos o caos
entrar porque ele é verdadeiro."

Samuel Beckett

"Na nossa infância, o devaneio nos dava a liberdade. E é notável que o domínio mais favorável para receber a consciência da liberdade seja precisamente o devaneio. Apreender essa liberdade quando ela intervém num devaneio de criança sô é um paradoxo quando nos esquecemos de que ainda pensamos na liberdade tal como a sonhavâmos quando eramos crianças. Que outra liberdade psicológica possuímos afora a liberdade de sonhar? Psicologicamente é no devaneio que que somos seres livres.

Gaston Bachelard

"Do not black bodies conceive heat more lasely than those of other Colours do, by reason that the light falling on them is not reflected outwards, but enters the Bodies, and is often reflected and refracted within them, until be stifled and lost?"

Issac Newton

Ao meu avô, Luiz Freire,
que me mostrou vários
caminhos.

Ao Raduan.

AGRADECIMENTOS

A Amélia, orientadora e amiga, que, em devaneios conjuntos, me ajudou a perceber minha paixão pela física.

Ao Taboada, que me ajudou a entender, entre caos e devaneios, essa paixão pela física.

Aos meus pais, Ivan e a Eunice, pelo respeito e apoio às minhas opções.

A meus irmãos, Helena, Roberto, Ivan e Luiz Ricardo, que, de várias formas, me ajudam a compreender a entropia.

Ao grupo, Cristiano, Guto, Idely, João (Chaves), Katya, Olival, Patricia e Therezinha, pelas discussões e troca de idéias.

A Lia e a Iracema, pela distração durante os cafezinhos.

A FAPESP pelo apoio a este trabalho.

INDICE

1. ABSTRACT	01
2. RESUMO	02
3. INTRODUÇÃO	03
4. Capítulo I: ORIGEM DO CONCEITO DE ENTROPIA - CARNOT E CLAUSIUS	08
I.1 - Carnot e a Potência Motriz do fogo	09
I.2 - Clausius e o Conceito de Entropia	12
a. A equivalência das transformações	13
b. O conceito de temperatura absoluta	15
c. Reversibilidade, irreversibilidade e a questão microscópica	16
d. A primeira lei da termodinâmica	18
e. O conceito de desagregação de Clausius	19
f. O conceito de entropia	22
g. Clausius e o início da termodinâmica	24
I.3 - Discussão	25
5. Capítulo II: BOLTZMANN E A INTRODUÇÃO DA PROBABILIDADE NA 2a. LEI DA TERMODINÂMICA	28
II.1 - A Procura da Explicação Mecânica da 2a. Lei da Termodinâmica	29
II.2 - A Distribuição de Maxwell e a Introdução da Probabilidade na Explicação da 2a. Lei da Termodinâmica	30
II.3 - Duas Críticas a Respeito de seu Trabalho	35
II.4 - Entropia como Probabilidade de um Estado de um Sistema	41
II.5 - Discussão	46
a. A Interpretação da 2a. Lei da Termodinâmica - de Clausius a Boltzmann	46
b. A Questão da Probabilidade	
6. Capítulo III: PLANCK E O CALCULO DA QUANTIZAÇÃO DA ENERGIA	52a
III.1 - Descrição da Trajetória de Planck até o Estabelecimento da Quantização da Energia	54
III.2 - A Questão do Corpo Negro	63
a. A radiação e a emissão espectral de energia de um corpo	63
b. O corpo negro e a lei de radiação de Kirchhoff	64
c. Lei de Stefan - Boltzmann	67
d. Lei de deslocamento de Wien	68
III.3 - A Equação de Wien	69
a. O trabalho experimental	72
III.4 - Lei de Radiação de Planck	77

III.5 - A Quantização da Energia	81
III.6 - Discussão	87
a. Teorema da Equipartição de Energia	90
b. Uma Nova Teoria	92
7. Capítulo IV: DISCUSSÃO E CONCLUSÃO - APLICAÇÃO PARA O ENSINO DE UM PROGRAMA EM EPISTEMOLOGIA DA FÍSICA	95
IV.1 - Aplicação para o ensino	99
8. ANEXO A - DEMONSTRAÇÕES	103
A.1 - Equação (23)	103
A.2 - Lei de Kirchhoff	106
A.3 - Lei de Stefan - Boltzmann	111
A.4 - Lei de Deslocamento de Wien	112
9. NOTAS	115
10. BIBLIOGRAFIA E REFERÊNCIAS	117

ABSTRACT

This dissertation analyses the origins and development of the concept of entropy and its meaning of the 2nd. Law of Thermodynamics, as well as the thermodynamics derivation of the energy quantization. The probabilistic interpretation of that law and its implication in physics theory are evidenciate.

Based on Clausius work (which follows Carnot's work), we analyse and expose in a original way the entropy concept.

Research upon Boltzmann's work and his probabilistic interpretation of the 2nd. Law of thermodynamics is made. The discussion between the atomistics and the energeticists points of view, which were actual at that time are also commented.

Boltzmann's probabilistic interpretation was crucial in Planck's work. Based on it he established the energy quantization. This is an important point of this dissertation and we emphasize the transformations on physics theory brought by it. This thermodynamic derivation marked the beginning of modern physics.

Our main sources were some of the original papers, read in well recognized english translations, of Clausius, Boltzmann, Planck and Zermelo; articles by historians of science, Blackmore, Bruschi, Hermann, Jammer, Klein, Kuhn and Pais (on Einstein's ideas) and physicists, Bohm, Gibbs, Schemberg and Sommerfeld.

As part of the Epistemologic Research Physics Group, coordenated by Amélia Império Hamburger, we intend to colaborate with teacher and students formation in the strive for a deeper understanding of physics.

The goals of this group are exposed. Forms of utilization of this dissertation and a proposal of introducing topics of modern physics in the lower grades of education are suggested.

RESUMO

Esta dissertação aborda a origem e o desenvolvimento epistemológico do conceito de entropia e da 2ª Lei da termodinâmica e sua importância para o estabelecimento da quantização da energia. Enfocamos a introdução da análise probabilística na interpretação do conceito de entropia e as consequentes mudanças na teoria física.

Pesquisamos e apresentamos a origem do conceito de entropia com R. Clausius que teve o trabalho de S. Carnot como ponto de partida. Analisamos e reorganizamos de modo próprio o significado desse conceito.

Seguindo seu desenvolvimento histórico analisamos os trabalhos de L. Boltzmann onde ele introduz a teoria de probabilidades para a compreensão da 2ª Lei. Seu trabalho se dá num momento histórico onde, através da polémica entre os atomistas e energeticistas, visões diferentes do mundo, dentro da teoria física, estão sendo debatidas. Ao mesmo tempo seu trabalho representa este momento histórico. Assim, este momento e suas indagações também são registradas.

A interpretação probabilística de Boltzmann foi crucial para o estabelecimento da quantização da energia por Planck. Em sua pesquisa sobre a distribuição espectral de energia relaciona a energia com a entropia de um corpo negro. A compreensão do significado desta lei se dá através da interpretação de Boltzmann e com isso estabelece, de forma conectada à lei de radiação, a quantização de energia.

Em nossa análise enfocamos as modificações trazidas por este cálculo termodinâmico. Estas modificações são a origem da física moderna e de uma representação mais ampla que a clássica.

Nossas fontes principais são alguns dos artigos originais (em tradução inglesa) de Clausius, Boltzmann, Zermelo e Planck; artigos de historiadores da ciência como Blackmore, Bruschi, Hermann, Jammer, Klein, Kuhn e Pais (no que se refere às idéias de Einstein) e artigos de alguns físicos como Bohm, Gibbs, Schemberg e Sommerfeld.

Integrante do grupo de pesquisas em epistemologia da física coordenado pela Prof. Amélia I. Hamburger, buscamos subsidiar tanto professores de física de todos os graus bem como estudantes do 3º grau. Este subsídio pretende possibilitar o aprofundamento do conhecimento científico. No final apresentamos formas de aproveitamento deste subsídio conceitual.

As linhas gerais da pesquisa desse grupo são apresentadas. Mostramos, também, a intenção de com esta dissertação servir de subsídio para a introdução da física moderna no ensino de 2º grau e até mesmo do 1º grau.

INTRODUÇÃO

No final do século passado a comunidade científica se deparava com alguns problemas não resolvidos pelas leis da mecânica. Até então, a mecânica era a base de qualquer teoria física dos últimos dois séculos e respondera a todas as questões levantadas na tentativa de explicar a natureza.

A 2ª Lei da termodinâmica apresentou-se como obstáculo intransponível para a redução mecanicista. E a partir do significado estatístico da entropia e de sua generalização para os fenômenos da radiação eletromagnética que se cria uma nova forma de pensamento científico com a quantização da energia.

Este é o roteiro histórico de nosso tema. Abordamos a origem e o desenvolvimento do conceito de entropia e a forma como foi conectado com o conceito de energia irradiada num corpo negro. Esta conexão deu origem ao estabelecimento da quantização de energia. Com isto pretendemos traçar aspectos importantes da origem de uma nova forma de pensamento, representado na teoria física da mecânica quântica, que até hoje desenrola-se buscando sua incorporação no conhecimento científico.

Esta dissertação integra o trabalho do grupo coordenado pela Prof. Amélia Império Hamburger na área de ensino de física e que realiza estudos epistemológicos objetivando a

formação de professores de física. (Referências i.1; i.2; i.3; i.4; i.5)

A pesquisa epistemológica é em si uma viagem pelo conhecimento e seus limites, através da qual se sai com repertório de conhecimento modificado, que incorpora de forma gestaltica o conhecimento histórico pesquisado e o conhecimento da atualidade. Buscamos compreender de que forma os conceitos e suas representações - que espelham ações concretas - se modificam no decorrer da história e são, ao mesmo tempo, a própria história.

A pesquisa de nosso grupo é abrangente, investigamos conceitos chaves na teoria física - como o caso do conceito de entropia - bem como conceitos que tiveram importância histórica indireta. Segundo Amélia I. Hamburger:

"Numa análise retrospectiva da evolução dos conceitos da Física, procuramos desvendar limites conceituais, sejam eles definidos por momentos históricos em que certas teorias deixam de ser instrumentos eficientes de produção de conhecimento científico, ou, estes mesmos conceitos não são bem explicitados dentro de certas teorias, as quais, nem por isso deixaram de ter eficiência bem definida, como um todo.

Perscrutamos certas conceituações vagas, imprecisas, contraditórias ou polêmicas, que não conseguiram se concretizar em realizações experimentais ou previsões teóricas imediatas, com a mesma potencialidade que outras

partes da teoria. E possível, em certos casos, acompanhar a evolução destes conceitos, e dizer que, num dado momento histórico posterior, tiveram seus significados explicitados." (i.3)

Por pesquisa epistemológica podemos entender também a análise crítica do conhecimento. Acreditamos ser este tipo de pesquisa essencial tanto para a formação de professores como para a formação do próprio cientista. É certo que existem inúmeras formas de aquisição deste tipo de conhecimento. Nosso grupo de pesquisa pretende, por um lado, dar subsídio aos dois tipos de formação e, por outro lado, desenvolver metodologia de ensino. Concretizamos nosso projeto de várias formas: dissertações, cursos, palestras, seminários e exposições.

Esta dissertação se encaixa no primeiro objetivo, ou seja, o de subsidiar a formação de professores de todos os graus e de estudantes de física do 3o. grau. Não pretende discutir ou formular teorias pedagógicas mas sim apresentar subsídios conceituais: aprofundar o significado de conceitos apresentados na física levantando sua origem histórica e epistemológica bem como retratando momentos científicos importantes.

Nossas pesquisas nos mostram que um tema sempre pode ser abordado por vários ângulos. Não pretendemos discutir

como axiomatizar o conceito mas sim formas de compreendê-lo. Isto é favorecido ao abordamos o tema por vários ângulos.

O conceito de entropia e a quantização da energia foi o tema escolhido para esta dissertação por possibilitar a reconstrução de um caminho fascinante: o da introdução de elementos que representam o início de uma era de modificação radical de pensamento e de ação. A reflexão sobre este momento é necessário, não somente para a compreensão profunda de seu significado mas também para não se ater à tendência conservadora de manter o pensamento antigo - mais conhecido e confortável - e formar a postura verdadeiramente científica de buscar a compreensão do novo e do desconhecido.

O conceito de entropia, como veremos, mostrou a necessidade de se introduzir a probabilidade no pensamento científico. Isto foi pivô para a transformação científica, para a passagem da física clássica para a moderna. Enfocamos esta passagem: qual a fronteira entre a física clássica e a moderna? esta fronteira pode ser representada pela diferença entre os processos reversíveis ou irreversíveis? implica em mudanças de atitude perante a ciência e o método científico?

O momento científico do qual tratamos traz, portanto, elementos para a formação de estudantes de física do 3o. grau e elementos para a introdução do pensamento da física moderna no 2o. grau.

O ensino de física no 2o. grau tem se restringido à física clássica. Mesmo no enfoque clássico a abordagem conceitual é frágil e as fórmulas são ensinadas como meras ferramentas e não como representantes de significado físico conceitual ligado à realidade. Entendemos necessário a abordagem já no 2o. grau (e até mesmo antes) da visão moderna da física, com seus conceitos probabilísticos e sua lógica não determinista - mecanicista. Esta abordagem se faz importante não só para corresponder a uma realidade científica como para a elaboração e discussão sobre linhas de pensamento que, ainda hoje, estão se configurando.

Esta dissertação teve como principais fontes os textos originais (em tradução inglesa) de Clausius, Boltzmann, Zermelo e Planck, bem como artigos de historiadores da ciência como Blackmore, Bruschi, Hermann, Jammer, Klein, Kuhn e Pais (no que se refere a Einstein) e alguns físicos como Bohm, Gibbs, Schemberg e Sommerfeld.

Vejamos o desenrolar de nossa história e depois suas possíveis aplicações para o ensino e a formação de físicos.

Capítulo I

ORIGEM DO CONCEITO DE ENTROPIA - CARNOT E CLAUSIUS

Neste capítulo introduzimos historicamente o conceito de entropia. Abordamos sua origem e discutimos seu significado e o da 2a.Lei da termodinâmica.

Partimos da teoria de Carnot sobre os mecanismos das máquinas térmicas e a potência motriz do fogo e analisamos um pouco mais detalhadamente as idéias de Clausius e sua formulação da 2a.Lei da termodinâmica.

Não pretendemos a análise da obra destes dois cientistas mas sim a introdução do conceito de entropia e da 2a.Lei da termodinâmica. A parte referente a Carnot se baseia na pesquisa de Katya Aurani e Amélia I. Hamburger (ref. I.1) enquanto a referente a Clausius se baseia nesta mesma pesquisa bem como nos textos próprios de Clausius (tradução inglesa) e de historiadores da ciência. Uma análise mais aprofundada sobre o trabalho destes dois cientistas é encontrada na mencionada pesquisa de K.Aurani e A.I.Hamburger.

Finalizamos, este capítulo, com uma compreensão e forma própria de reorganizar o conceito de entropia e a 2a.Lei de termodinâmica.

I.1 - CARNOT E A POTENCIA MOTRIZ DO FOGO

No final do século XVIII, com as transformações advindas da Revolução Industrial, métodos de aperfeiçoamento da máquina a vapor eram buscados.

Sadi Carnot (1796 - 1832) introduziu uma nova maneira de abordar o problema. Ao invés de se deter diretamente nos mecanismos da máquina, ele buscou os princípios envolvidos na produção de potência motriz através do calor. (notas: a)

Em sua época, dois conceitos utilizados eram os de "potência motriz do fogo" e de "calórico". Seus significados transformaram-se ao longo do tempo e hoje possuem diferentes denominações. A análise do significado destes conceitos, no entanto, exigiriam uma dissertação a parte o que não é o caso. Podemos entender a potência motriz do fogo como a capacidade de realização de trabalho pelo calor. O calórico pode ser entendido como um fluido sutil de que é composto o calor, ou seja, a substância do calor que consideravam como causa do calor.

Em seu trabalho de 1824 "Réflexions Sur la Puissance Motrice du Feu et Sur les Machines Propres Développer Cette Puissance" (I.2), Carnot procura os princípios gerais de produção de potência motriz independentemente dos mecanismos e substâncias específicas das máquinas térmicas.

Em sua dissertação K.Aurani sintetiza a intenção de Carnot com duas questões: "Seria a potência motriz do calor.

ilimitada ou haveria um limite para ela?" e "Existiriam agentes preferenciais ao vapor d'água para a produção da força motriz do calor?" (I.1 - pg.31)

Na procura de condições de rendimento máximo, Carnot chega a conclusão de que o contato direto entre dois corpos de diferentes temperaturas não permite a produção de movimento, ou seja, para a realização de movimento (trabalho), dois corpos com diferentes temperaturas não podem estar em contato direto. Carnot soluciona o problema de como evitar esse contato com a elaboração de seu conhecido ciclo teórico ideal constituído de operações isotérmicas e adiabáticas.

Duas conclusões de Carnot são fundamentais: que o rendimento independe da natureza do agente e que depende apenas das temperaturas envolvidas no processo. A independência do agente se baseia no fato de que se assim não fosse o moto-perpétuo existiria. Carnot dá a seguinte forma para estas conclusões:

"...o máximo de potência motriz resultante da utilização do vapor é também o máximo de potência motriz realizável por quaisquer meios que sejam." (I.2 - pg.31 - trad. K.Aurani)

e

"A potência motriz do calor é independente dos agentes empregados para realiza-la; sua quantidade é fixada

unicamente pelas temperaturas dos corpos entre as quais é efetuada, finalmente, a transferência do calórico." (I.2 - pg.31 - trad. K.Aurani)

Em seu ciclo teórico Carnot introduz, também, a questão da reversibilidade já que, idealmente, retorna-se ao estado inicial.

Vemos que Carnot analisou a questão das temperaturas limites. Nessa sua discussão ele compara a produção de potência motriz por passagem de calórico entre corpos de diferentes temperaturas e a queda d'água:

"Na queda d'água a potência motriz é exatamente proporcional à diferença de níveis entre o reservatório mais alto e mais baixo. Na queda do calórico a potência motriz indubitavelmente aumenta com a diferença de temperatura entre os corpos frios e quente; mas não sabemos, por exemplo, se a queda do calórico de 100 a 50 graus fornece mais ou menos potência motriz que a queda do mesmo calórico de 50 a 0 graus." (I.2 - pg.28 - trad. K.Aurani)

Esta questão dos limites da temperatura é um dos fatores importantes nas pesquisas de Clausius que o levam ao estabelecimento do conceito de entropia. Esta é compreendida como consequência do fato de que nem todo o calor de um corpo pode ser transformado em trabalho.

I.2 - CLAUSIUS E O CONCEITO DE ENTROPIA

Rudolf Clausius (1822 - 1888) estuda a teoria de Carnot e desenvolve a sua própria formulando com ela o conceito de entropia. Faremos, aqui, um resumo das idéias de Clausius e do desenvolvimento teórico onde formula o conceito de entropia e a 2a.Lei de termodinâmica. Seus trabalhos estudados são "On a Modified Form of the Second Fundamental Theorem in the Mechanical Theory of Heat" (I.3); "On the Application of the Theorem of the Equivalence of the Transformations to the Internal Work of Mass of Matter" (I.4) e "On Different Forms of the Fundamental Equations of the Mechanical Theory of Heat and their Convenience for Application" (I.5).

Na década de 40 do século XIX, ocorrem importantes descobertas ligadas à conservação de energia efetuadas por Mayer, Joule e Helmholtz entre outros.

Foram levantadas, então, dúvidas a respeito da possibilidade de conciliar as idéias de Carnot com o conceito de energia e de sua conservação. Martin Klein relata em seu artigo (I.7) a polêmica levantada por William Thompson que se baseou na aparente incoerência entre os resultados experimentais de Joule e a teoria de Carnot.

As experiências que lidavam com energia indicavam que a quantidade de calor que chegava na fonte fria deveria ser menor do que a que saía da fonte quente e que a diferença,

deveria equivaler à quantidade de trabalho produzido. Já a teoria de Carnot dizia que o calórico fluía de um corpo a outro sem alteração, ou seja, que a quantidade de calórico da fonte fria era a mesma que a da fonte quente.

Clausius, em seu primeiro artigo dos acima citados (I.3), mostrou, no entanto, que estas duas visões não eram integralmente contraditórias. Que se se tomasse a essência das idéias de Carnot de que calor passa de uma fonte quente para uma fria sempre que trabalho é realizado num processo cíclico, excluindo a proposição de que não há perda de calor, então, essa teoria torna-se compatível com a teoria de Joule de que sempre que há produção de trabalho há consumo de calor proporcional ao trabalho realizado e vice-versa.

Nesta época, a idéia de transformação de calor em trabalho não era evidente e a relação entre essas duas grandezas se fazia apenas pela necessidade de passagem do calórico para haver produção de potência motriz.

I.2.a - A Equivalência das Transformações

Clausius se propõe a analisar e conceituar melhor a condição de máximo da teoria de Carnot.

Inicia e baseia sua análise na idéia de transformação, transformação de calor em trabalho e transformação na passagem de calor de uma temperatura mais alta para uma mais baixa. Na resposta à pergunta de Carnot sobre a influência

das temperaturas limites, conclui que a quantidade de trabalho útil produzido num ciclo é proporcional não só a variação de temperatura como também ao valor das temperaturas limites.

Partindo de que o calor transforma-se em trabalho, pressupõe uma equivalência entre essas duas grandezas. Esta equivalência obrigatoriamente deveria ligar-se a algo que se conservasse na transformação. Clausius relaciona essa idéia a da conservação da energia. Procura também a equivalência entre a transformação de calor de uma certa temperatura para calor de outra temperatura.

Estas transformações (transformação de calor em trabalho e transformação de calor de um corpo quente para um corpo frio) se compensam durante um ciclo e Clausius procurou a grandeza que as relacionasse, a relação matemática entre elas. Esta grandeza, ao indicar as compensações realizadas, acaba por representar o limite da possibilidade de transformação de energia em trabalho.

A equivalência destas transformações é enunciada da seguinte forma por Clausius:

"Se a quantidade de calor Q da temperatura t é produzido pelo trabalho, o valor equivalente desta transformação é

$$Q / T \quad (1);$$

e se a quantidade de calor Q passa de um corpo cuja temperatura é t_1 para um outro cuja temperatura é t_2 , o valor equivalente desta transformação é

$$Q (1/T_2 - 1/T_1) \quad (2);$$

onde T é uma função da temperatura que independe do tipo de processo através do qual a transformação foi efetuada, e T_1 e T_2 denotam os valores desta função que corresponde às temperaturas t_1 e t_2 . Eu mostrei em considerações separadas que T é em todas as probabilidades nada mais que a temperatura absoluta." (I.4 - pg.83)

I.2.b - O Conceito de Temperatura Absoluta

Em todos os momentos de sua pesquisa Clausius trabalha com argumentos mecânicos onde considera que as transformações ocorrem devido a sobreposição de uma força a outra. Ao estabelecer a equivalência entre as transformações Clausius a relaciona com a temperatura absoluta a qual dá um significado ligado à sua análise em termos da mecânica.

O conceito de temperatura absoluta é por ele interpretado não apenas como uma nova escala de medida mas como um conceito ligado à possibilidade de transformação de calor em trabalho e vice-versa. No caso em que o calor realiza trabalho sobrepondo-se à uma resistência, a magnitude desta resistência será proporcional à temperatura absoluta:

"Em todos os casos nos quais o calor contido em um corpo realiza trabalho mecânico através de uma sobreposição a uma resistência, a magnitude da resistência sobre a qual ele é capaz de se sobrepor é proporcional à temperatura absoluta."
(I.4 - pg.85)

Nesta sua definição já podemos concluir que um corpo à temperatura absoluta de zero graus não conteria calor.

I.2.c - Reversibilidade, Irreversibilidade e a Questão Microscópica

Clausius ao desenvolver sua teoria tem claro que ela parte de limites microscópicos. Levantando a questão da reversibilidade ele distingue em qual processo é indispensável a análise microscópica e em qual não é.

Já operacionaliza o conceito de trabalho em termos de trabalho interno e externo. O externo se relaciona com o trabalho realizado por outro corpo sobre o corpo em questão e o interno seria o referente às forças exercidas pelas moléculas constituintes sobre si próprias.

Clausius trabalha primeiro com os processos cíclicos e depois expande suas conclusões para os processos não cíclicos.

No caso dos processos reversíveis (e cíclicos) o sentido das transformações pode ser invertidos e as mudanças internas dos constituintes do corpo podem ser desprezadas.

Clausius defende este ponto com o argumento de que nestes processos existem o mesmo número de transformações positivas quanto de negativas (define como positiva quando há conversão de trabalho em calor e negativa quando há conversão de calor em trabalho e que o sinal das transformações de uma temperatura para outra já está embutido no próprio valor equivalente definido acima) e que portanto elas se anulam e não há mudança efetiva nos constituintes internos. Formula esta questão da seguinte maneira:

$$\int dQ / T = 0 \quad (3)$$

onde dQ corresponde a um elemento de calor fornecido pelo corpo a um reservatório térmico.

Já nos processos irreversíveis (e cíclicos) o número de transformações positivas não é necessariamente igual a das negativas e, portanto, o estudo do que ocorre em termos microscópicos era necessário. Neste caso, Clausius concluiu que sempre o número de transformações positivas seria maior ou igual e nunca menor que as transformações negativas (já que calor não pode ser transformado em trabalho sem compensação e trabalho pode ser transformado em calor sem compensação, da mesma forma, só é possível ir da temperatura mais baixa para a mais alta com compensação e o inverso não precisa necessariamente de compensação).

Une estas duas proposições da seguinte forma:

"A soma algébrica de todas as transformações que ocorrem num processo cíclico só pode ser positiva, ou, num caso extremo, igual a zero." (I.4 - pg.84)

Sintetizando na fórmula: $dQ/T \geq 0$ (4)

A condição para a obtenção do máximo de potência motriz procurado por Carnot corresponde à condição do ciclo ser reversível. Segundo Clausius isto só é possível teoricamente quando se diminui a diferença entre as transformações positivas e negativas de modo que seu valor fique próximo do zero.

I.2.d - A Primeira Lei da Termodinâmica

Procurando desenvolver sua expressão matemática do valor equivalente para os processos não cíclicos, Clausius estabelece a equação que define a alteração nos corpos devido ao efeito do calor. Esta equação é mais tarde denominada por ele como a 1ª Lei da termodinâmica:

$$dQ + dH + AdL = 0 \quad (5)$$

onde dQ representa o calor perdido pelo corpo, dH a alteração infinitesimal da quantidade de calor contida no corpo, dL o trabalho interno e o externo realizado pelo conteúdo do calor na alteração do arranjo e A é o equivalente em calor de uma unidade de trabalho.

Separa o trabalho interno do externo:

$$dL = dI + dW \quad (6)$$

onde dI representa o trabalho interno e dW o externo. A equação (5) torna-se:

$$dQ + dH + AdI + AdW = 0 \quad (7)$$

Clausius introduz a função U que corresponde ao trabalho interno:

$$dU = dH + AdI \quad (8)$$

A equação que chamará de 1ª Lei de termodinâmica toma, então, a seguinte forma:

$$dQ + dU + AdW = 0 \quad (9).$$

I.2.e - O Conceito de Desagregação de Clausius

Prosseguindo sua pesquisa para generalizar suas conclusões para processos não cíclicos, Clausius analisa o que ocorre internamente ao sistema. E nesta análise que cria o conceito de desagregação. Trabalhando sempre em bases mecânicas, Clausius afirma ser possível tratar os componentes internos do sistema através dos valores médios dos dados. Podemos dizer, então, que em Clausius já existe o embrião da análise estatística.

Considera que sempre que trabalho mecânico é realizado a partir do calor, ocorre uma alteração no arranjo das moléculas constituintes do corpo. Mesmo quando se trata de

um corpo em repouso, as moléculas não permanecem numa posição fixa, o que pode ser considerado fixo é a posição média destas moléculas. A partir desta idéia introduz o conceito de desagregação da seguinte maneira:

"...Para que sejamos capazes de representar isto matematicamente, expressaremos o grau no qual as moléculas de um corpo estão dispersas, introduzindo uma nova magnitude, que chamaremos de 'desagregação' do corpo, e com a ajuda desta podemos definir o efeito do calor simplesmente por 'tendendo a aumentar esta desagregação'." (I.4 - pg.86)

Utilizando este novo conceito Clausius não necessita da análise das coordenadas de cada molécula individualmente mas sim de seus valores médios. Desenvolve, então, a equação para os casos não cíclicos.

No caso de transformações reversíveis relaciona a variação infinitesimal da desagregação ao trabalho realizado e à temperatura absoluta:

$$AdL = TdZ \quad (10)$$

onde Z corresponde à desagregação do corpo. A equação (5) torna-se:

$$dQ + dH + TdZ = 0 \quad (11)$$

$$\int (dQ + dH) / T + \int dZ = 0 \quad (12)$$

Observa que $(dQ + dH) > 0$ representa quantidade de calor obtida a partir do trabalho e $(dQ + dH) < 0$ representa a quantidade de calor convertida em trabalho. Com este tipo de tratamento define outro tipo de transformação: a referente às alterações no estado de desagregação do corpo.

Em seu artigo de 1867 deixa claro o significado deste novo tipo de transformação:

"Tenho chamado a quantidade Z (...) de desagregação do corpo. Ela depende do arranjo dos componentes do corpo. A medida do aumento da desagregação é o valor equivalente da transformação de trabalho em calor que deve ser realizada para compensar este aumento de desagregação." (I.5 - pg.186)

Extende suas conclusões para os processos irreversíveis:

para $dZ > 0$, a força do calor realiza trabalho, como não é todo trabalho que o calor pode realizar naquela temperatura, então, $dZ > AdL/T$;

para $dZ < 0$, trabalho se transforma em calor, como parte deste trabalho pode ser convertido em movimento molecular, então, $dZ < AdL/T$, porém, em valores algébricos, $dZ > AdL/T$.

Portanto:

$$dZ \geq AdL/T \quad (13)$$

$$(dQ + dH)/T + dZ \geq 0 \quad (14).$$

O princípio da equivalência das transformações incluindo processos não cíclicos torna-se:

"A soma algébrica de todas as transformações que ocorrem em qualquer condição de alteração só pode ser positiva, ou, em caso extremo, igual a zero. (...) Transformações não compensadas só podem ser positivas." (I.4 - pg.211)

A equação (14) pode ser escrita da seguinte forma:

$$(dQ + dH)/T + dZ \geq 0 \quad (15)$$

I.2.f - O Conceito de Entropia

O princípio da equivalência das transformações transcrito acima já traz embutido a idéia fundamental da 2a.Lei da termodinâmica de que as transformações têm um sentido privilegiado. Traz também a idéia de que a transformação da força motriz em trabalho é limitada, de que apenas uma parte do calor contido no corpo pode ser transformada em trabalho.

Resultante da quantificação da equivalência entre os três tipos de transformações, Clausius define o conceito de entropia.

Define a entropia para processos reversíveis como

$$dS = dQ/T \quad (16)$$

e tomando o calor recebido como positivo,

$$\int dQ/T = \int dH/T + \int dZ = \int dS \quad (17).$$

Assim, dS é definida em função do valor de transformação do calor presente no corpo dH/T e do valor de transformação das alterações de arranjo interno dZ . Neste tipo de processo, a entropia só depende do estado da substância sem depender dos processos efetuados.

Como 2ª.Lei da termodinâmica temos a equação:

$$dS \geq 0 \quad (18).$$

Esta equação engloba todos os tipos de processos e também depende apenas do estado inicial e final da substância, independentemente dos processos intermediários efetuados.

Clausius justifica a escolha do nome "entropia" da seguinte forma:

"...Assim como chamei de U o conteúdo de trabalho do corpo, poderíamos chamar de S o conteúdo de transformação do corpo. No entanto, considero mais adequado tomar os nomes para as quantidades científicas importantes de línguas arcaicas para que possam aparecer sem modificações em todas as línguas contemporâneas. Então eu proponho que chamemos a S de entropia do corpo vindo da palavra grega $\eta\zeta\rho\omicron\theta\eta$, que significa 'transformação'. Intencionalmente eu formei a palavra 'entropia' para ser o mais similar possível da

palavra 'energia', já que as duas quantidades as quais são dadas estes nomes são tão próximas no seu significado físico que uma certa semelhança nos seus nomes pareceu apropriado."

(I.5 - pg.186)

Clausius mostra que a 2a.Lei implica que na natureza todas as transformações têm um sentido preferencial que convencionou como positivo. Segundo ele isto implica que a entropia do mundo tende a um máximo.

Termina seu artigo de 1867 expressando seus dois princípios (ou as duas leis da termodinâmica) da seguinte forma:

"1. A energia do universo é constante.

2. A entropia do universo tende a atingir um valor máximo."

(I.5 - pg.193)

I.2.9 - Clausius e o Início da Termodinâmica

Pode-se considerar Clausius como fundador da termodinâmica, no sentido dado por J.W.Gibbs (I.6), que destaca que Clausius solucionou as questões fundamentais ligadas à relação entre calor e seu efeito mecânico levantadas por Rumford, Carnot e outros, marcando com sua teoria o início da termodinâmica.

Gibbs aponta que as proposições levantadas por Clausius entram pelo mundo do microscópico dando início ao estudo deste nível e à teoria cinética dos gases. Este estudo é

desenvolvido por Maxwell e Boltzmann. Gibbs diferencia o trabalho de Clausius do de Boltzmann e de Maxwell apontando que o primeiro trabalhou basicamente através da mecânica enquanto os outros muito mais através da teoria das probabilidades.

Ressalta a importância das idéias de Clausius mesmo com o fato destas não apresentarem uma demonstração rigorosa (o que acaba sendo feito por Boltzmann):

"A validade substancial destes pontos de vista não pode agora ser questionada. (...) Boltzmann foi inclusive capaz de determinar a natureza precisa das funções a que Clausius chamou de entropia e desagregação. Mas a antecipação, em certa extensão, num período tão inicial na história deste assunto, da forma última que a teoria havia de tomar, mostra um 'insight' especial, que não pode de modo algum ser minimamente subestimado devido a um desejo, válido, de uma demonstração rigorosa." (I.6 - pg.264)

I.3 - DISCUSSÃO

Antes de seguirmos a evolução histórica do conceito de entropia, gostaria de fazer algumas considerações sobre seu significado intrínseco na forma como foi estabelecida por Clausius partindo do trabalho de Carnot.

Podemos considerar esta definição não apenas uma axiomatização de leis e quantidades fisicamente importantes

mas, também, uma representação de significados físicos essenciais não só para o desenvolvimento da física como para a visão de mundo que ela reflete.

Já em Clausius temos o embrião do tratamento estatístico quando ele discute que a desagregação toma os valores médios das coordenadas dos componentes do corpo e não o valor preciso de cada componente. O desenvolvimento deste embrião se dará com Maxwell e Boltzmann e derivará mais tarde, com Planck, no estabelecimento da quantização da energia.

O conceito de entropia na forma como foi definido por Clausius já trazia embutido as seguintes concepções (b):

a) Entropia como possibilidade de transformar calor em trabalho: a 2a. Lei determina o limite da possibilidade de transformação de calor em trabalho, isto é, nem todo o calor de um corpo pode ser transformado em trabalho.

b) Complementaridade entre 1a. e 2a. Leis da termodinâmica: na medida em que a 1a. Lei determina que a energia se conserva ela é complementada e limitada pela idéia de transformação. Para que a energia se conserve de forma útil é necessário que ela se transforme também de forma útil. A lei que governa estas transformações é a 2a. Lei da termodinâmica.

c) Condição de reversibilidade como condição de máximo: Os processos reversíveis, bem como os irreversíveis, podem ser estabelecidos pela 2a. Lei, onde os reversíveis são aqueles em que $dS=0$ enquanto os irreversíveis são aqueles em que $dS>0$. O rendimento máximo é obtido pelos processos reversíveis. Clausius, no entanto, já concluiu que este tipo de processo não ocorre de maneira espontânea na natureza.

d) Entropia como fator de espontaneidade da natureza: Clausius conclui que na natureza há uma direção preferencial para as transformações já que os processos reversíveis não ocorrem espontaneamente. Vemos na interpretação de Boltzmann sobre a 2a. lei, a qual trataremos no próximo capítulo, que esta "preferência" se deve ao fato de que os sistemas termodinâmicos tendem sempre para um estado de maior probabilidade. Planck tratará mais tarde desta questão como fator de espontaneidade da natureza que teve seu mistério resolvido por Boltzmann.

e) Entropia como fator de mudança de ordem: o conceito de desagregação bem como a idéia de trabalho interno traz embutido em si uma mudança de ordem dos constituintes ou partículas do sistema na passagem de um estado para o outro.

Capítulo II

BOLTZMANN E A INTRODUÇÃO DA PROBABILIDADE NA 2ª. LEI DA TERMODINÂMICA

A teoria da mecânica se construiu na compreensão dos fenômenos e processos físicos nos séculos XVII e XVIII. No final do século XIX, no entanto, surgem questões referentes a processos físicos que não se adaptavam a abordagem mecanicista. A 2ª. lei da termodinâmica era a principal destas questões: a irreversibilidade dos processos espontâneos da natureza não pareciam coerentes com as leis da mecânica.

Ao mesmo tempo, nascia uma polêmica, entre duas visões filosóficas, que se tornou bastante acirrada. Era a polêmica entre os atomistas e os energeticistas. Estes viam no conceito de energia e na sua lei de conservação, a solução final para as teorias da física e se opunham à visão atomista da matéria. Os atomistas defendiam a existência concreta dos átomos e a utilização do conceito nas teorias físicas; não podiam, no entanto, defender sua posição através da verificação experimental direta.

Ludwig Boltzmann (1844 - 1906) realizou sua obra como importante constituinte deste debate. Sua trajetória científica mostra como estavam ligadas as teorias científicas e as filosóficas da época. Boltzmann foi um grande defensor da visão atomista de mundo e sua defesa se

fez estreitamente vinculada às suas explicações da 2a. lei da termodinâmica.

A interpretação da irreversibilidade dos processos naturais expressa pela 2a. lei foi a maior contribuição de Boltzmann à física bem como o pilar da mecânica estatística.

Boltzmann introduziu a teoria da probabilidade como necessária para a compreensão da 2a. lei da termodinâmica. Isto levanta duas questões importantes para a reflexão sobre seu trabalho:

- de que forma Boltzmann compreende a abordagem probabilística?

- como concilia o determinismo inerente às leis da mecânica com a abordagem probabilística?

II.1 - A PROCURA DA EXPLICAÇÃO MECANICA DA 2a. LEI DA TERMODINAMICA

Boltzmann inicia seus trabalhos sobre a 2a. lei tentando interpretar a dedução e o enunciado de Clausius a partir, exclusivamente, das leis da mecânica.

Para isto, procurou encontrar na mecânica analítica funções equivalentes às da termodinâmica e um teorema na mecânica que relacionasse essas funções entre si da mesma forma que suas equivalentes termodinâmicas relacionavam-se através da 2a. lei. Martin Klein na sua análise do desenvolvimento das idéias de Boltzmann (II.1) comenta "O

Significado Mecânico da 2a. lei da Termodinâmica" (II.2), que é o segundo artigo publicado de Boltzmann (que tinha, na época 22 anos). Diz que, apesar de Boltzmann considerar ao final deste trabalho que provou a 2a. lei em bases mecânicas, ele conseguiu apenas obter os equivalentes mecânicos, limitando sua discussão aos gases e fazendo a ampla restrição de que o sistema fosse estritamente periódico.

A explicação sobre alicerces exclusivamente mecanicistas não satisfazia nem mesmo a Boltzmann, já que as restrições e limitações eram muito grandes e não podiam ser generalizadas aos processos da natureza. Com o tempo e ao responder as várias críticas que eram feitas ao seu trabalho, Boltzmann foi reconhecendo a necessidade de introduzir conceitos puramente estatísticos para a compreensão da irreversibilidade e da 2a. lei.

II.2 - A DISTRIBUIÇÃO DE MAXWELL E A INTRODUÇÃO DA PROBABILIDADE NA EXPLICAÇÃO DA 2a. LEI DA TERMODINAMICA

Em seu artigo "Further Studies on the Thermal Equilibrium of Gas Molecules" (II.3), Boltzmann prova a validade e a unicidade da função de distribuição das velocidades de Maxwell para um gás em estado de equilíbrio.

A partir da distribuição de Maxwell - que foi o primeiro a resolver a questão de como as velocidades moleculares estão distribuídas no gás em equilíbrio, mostrando em seguida que se distribuem de acordo com a mesma

lei que os erros no "método dos mínimos quadrados" - Boltzmann passa a trabalhar com valores médios e não mais com todas as variáveis do sistema. Com isso ele não só estende a teoria de Maxwell como chega a uma nova forma de compreender a 2a. lei.

Neste artigo deixa claro que a introdução da teoria da probabilidade para a compreensão da teoria do calor se deve ao grande número de partículas. Devido a este grande número e ao movimento rápido só é possível notar uma média e, segundo Boltzmann, só foi possível comparar a regularidade destes valores médios com a regularidade dos números fornecidos pela estatística. As propriedades dos gases se mantêm constantes porque, devido ao grande número de moléculas, o gás se encontra, em média, num estado de equilíbrio.

Vemos, neste ponto, uma análise qualitativamente semelhante a de Clausius. Este, substituiu a descrição detalhada das forças pelo conceito de trabalho e energia interna, enquanto Boltzmann aprofundou o significado do cálculo com os valores médios e não mais com os valores individuais ao introduzir a probabilidade.

Boltzmann afirma que a introdução dos valores médios, que identifica a teoria da probabilidade, não ameaça a teoria mecânica do calor:

"...A determinação dos valores médios é o cerne da teoria da probabilidade. Portanto, os problemas da teoria mecânica do calor são também problemas da teoria da probabilidade. Seria, no entanto, errado acreditar que a teoria mecânica do calor está ameaçada devido a certa incerteza por que princípios da teoria da probabilidade estão sendo usados. Não se deve confundir uma lei não completamente conhecida, cuja validade está portanto em dúvida, com as leis de cálculo completamente conhecidas da probabilidade; estas últimas, como o resultado de qualquer outro cálculo, é uma consequência necessária de premissas previamente estabelecidas, e está confirmada, desde que estas estejam corretas, por experiências ... (II.3 - pg.90)

Ou seja, Boltzmann afirma que a teoria da probabilidade entra como uma forma de cálculo, perfeitamente ajustável ao determinismo da teoria mecânica.

E também neste artigo que Boltzmann deduz a 2a. lei de maneira mais precisa que Clausius . Nesta dedução introduz a quantidade auxiliar E (que depois passa a chamar de H) que sempre decresce ou permanece constante com o tempo. Inicialmente Boltzmann tomou esta quantidade auxiliar apenas para provar a unicidade da distribuição de Maxwell, no entanto percebeu que E poderia ser aplicada para gases com estrutura molecular complexa e, o que era mais forte ainda, que a quantidade E era proporcional (com constante de

proporcionalidade negativa) à entropia do gás. Assim, além de provar a unicidade pretendida, Boltzmann deduz também a 2a. lei da termodinâmica já que a quantidade E obedecia a seguinte equação:

$$dE / dt \leq 0$$

onde t corresponde ao tempo.

Esta equação é conhecida como o teorema H de Boltzmann (já que ele troca a notação E por H). A quantidade H contém a função $f(x,t)$ e seu logaritmo e estabelece que H nunca aumenta quando $f(x,t)$ equivale a função de distribuição de Maxwell. Muitas vezes, em seus trabalhos, Boltzmann se refere ao teorema H ao invés de se referir diretamente à 2a. lei da termodinâmica. Isto porque, como vimos acima, H é proporcional ao negativo da entropia e decresce, ou se mantém constante em casos limites, com o tempo.

Boltzmann realiza, também, uma dedução alternativa da unicidade da distribuição de Maxwell. Trata a energia de forma discreta e não continua e afirma ser uma dedução bem mais clara do que a primeira. Substitui as integrais por somatórias destes valores discretos (múltiplos de \mathcal{E} : $0, \mathcal{E}, 2\mathcal{E}, \dots, p\mathcal{E}$) e, ressaltando que tratar a energia de forma discreta não corresponde a realidade, faz \mathcal{E} e $p\mathcal{E}$ tenderem a zero de maneira que a energia se torne continua. Assim, "sua ficção matemática se reduz ao problema físico tratado anteriormente" (II.3 - pg.120)

Sobre a unicidade da distribuição das velocidades de Maxwell, Boltzmann chega a conclusão que qualquer que tenha sido o estado inicial do gás ele deve sempre atingir a distribuição limite achada por Maxwell, correspondente ao estado de equilíbrio. Boltzmann analisa a função de distribuição de duas formas: como determinante da fração de qualquer intervalo de tempo suficientemente longo durante o qual a velocidade de qualquer molécula particular possua valor dentro dos limites pré-estabelecidos e como determinante da fração do número total de moléculas do gás que tenha velocidades dentro dos limites pré-estabelecidos em qualquer momento dado. A partir destas duas formas de análise ele levanta a hipótese - posteriormente chamada de ergódica por Paul e Tatiana Ehrenfast - de que no decorrer do tempo, as coordenadas e velocidades atômicas assumem todos os valores possíveis e consistentes com a energia fixa total do gás.

E a partir destes estudos, realizados na década de 70, que Boltzmann aborda por outro ângulo a 2ª lei da termodinâmica: não expressa a sua análise exclusivamente sobre os parâmetros da teoria mecânica, onde era necessário se conhecer as coordenadas de cada molécula, mas introduz a interpretação probabilística. Esta interpretação toma a conhecida forma $S = k \log W$ no trabalho de Planck como veremos adiante.

Os passos para a nova interpretação que Boltzmann dá à 2a. lei estavam dados, mas é nas polêmicas com seus críticos, particularmente com Loschmidt e Ernst Zermelo, que deixa mais claro sua compreensão a respeito da introdução da probabilidade e que consolida esta interpretação.

II.3 - DUAS CRITICAS A RESPEITO DE SEU TRABALHO

Duas importantes críticas na trajetória científica de Boltzmann, que polemizam, gerando argumentações e contra-argumentações, são as críticas elaboradas por Loschmidt (colega e ex-professor de Boltzmann na Austria) e Ernst Zermelo (assistente de Planck na Alemanha).

Como afirmam M.Klein (II.1) e T.Kuhn (II.4), as críticas de Loschmidt levaram Boltzmann a refletir e rever o significado de seus resultados.

Ambas as críticas tocam no mesmo ponto: a dificuldade de se explicar a irreversibilidade dos processos naturais, ou a irreversibilidade contida na segunda lei da termodinâmica, através das leis da mecânica. Em suas respostas Boltzmann não só deixa mais claro sua interpretação da 2a. lei como descobre um novo caminho para aprofundá-la.

A crítica de Loschmidt era de que se a 2a. lei pudesse ser provada através de argumentos estritamente mecânicos, um processo que tivesse determinada sequência de estados a partir de determinadas condições iniciais poderia ocorrer no

sentido inverso retornando àquelas condições iniciais se se trocasse a direção da velocidade. Assim, não seria possível deduzir, através das leis da mecânica, o caminho irreversível ao equilíbrio e o acréscimo monotônico de entropia a ele associado. Mostrou, através de exemplo, que considerando as leis da mecânica, para cada processo com aumento de entropia existiria um processo com decréscimo de entropia. Argumentou que a 2a. lei dependia das condições iniciais dadas pelo mundo e não das leis que governam movimentos moleculares.

No seu artigo "On the Relation of a General Mechanical Theorem to the Second Law of Thermodynamics" (II.5), Boltzmann responde a Loschmidt. Sua contra-argumentação se baseia no fato da 2a. lei estar associada à probabilidade. Ressalta que o trabalho de Loschmidt é importante no sentido de mostrar quão intimamente ligadas estão a 2a. lei e a probabilidade, mas que sua crítica é falsa no sentido de que não se pode provar que não haja processos com redução de entropia - ou a impossibilidade de retorno ao estado inicial - mas que estes processos são, na verdade, extremamente improváveis mas não impossíveis.

Assim, dentro do contexto probabilístico não haveria, segundo a defesa de Boltzmann, incoerência entre a 2a. lei e a teoria mecânica já que se tratava de uma improbabilidade de retorno ao estado inicial e não de uma impossibilidade.

Exemplifica dizendo que se tivermos um grande número de esferas perfeitamente elásticas que se movimentam dentro de um recipiente cujas paredes sejam, ao mesmo tempo, completamente rígidas e perfeitamente elásticas, e que no instante inicial a distribuição das esferas no recipiente não seja homogênea, que estejam, por exemplo, agrupadas todas num canto do recipiente, que então:

"... não pode ser dada uma prova de que após um certo tempo t , as esferas estarão necessariamente misturadas, qualquer que tenha sido o estado inicial das esferas. De fato, isto é uma consequência da teoria da probabilidade, já que qualquer distribuição não uniforme de estados, não importa quão improvável possa ser, não é, ainda assim, absolutamente impossível. (...) Não se pode provar, quaisquer que sejam as posições e velocidades das esferas no início, que a distribuição se tornará uniforme depois de um longo tempo; pode-se somente provar que um número infinitamente maior de estados iniciais levarão a um estado uniforme depois de um certo intervalo de tempo do que a um estado não uniforme."

(II.5 - pg.192)

Ainda em sua resposta a Loschmidt, Boltzmann descobre um caminho para aprofundar sua teoria: sugere que a determinação direta das probabilidades dos estados de um sistema poderia levar a um método interessante de se

calcular o equilíbrio térmico. Como veremos adiante ele próprio vai seguir esta sugestão.

A polêmica com Ernst Zermelo foi estudada em quatro artigos: "On a theorem of Dynamics and the Mechanical Theory of Heat", Zermelo (II.6); "Reply to Zermelo's remarks on the theory of Heat", Boltzmann (II.7); "On the Mechanical Explanation of Irreversible Processes", Zermelo (II.8) e "On Zermelos Paper 'On the Mechanical Explanation of Irreversible Processes'", Boltzmann (II.9), reunidas por S.G.Brusch.

Em seu primeiro artigo, Zermelo se baseia num teorema de Poincaré que estabelece que num sistema de massas puntuais sob a influência de forças que dependem apenas da posição no espaço, em geral, todos os estados de movimento (que é caracterizado pela configuração e pela velocidade) devem voltar a ocorrer, ou seja, num sistema que obedece as leis da mecânica processos irreversíveis são impossíveis. Poincaré usou este teorema para discussões sobre astronomia e a estabilidade do sistema solar mas Zermelo o aproveitou para criticar a teoria cinética dos gases e mostrar que as leis da mecânica não explicam a 2a.lei da termodinâmica.

O teorema de Poincaré em si prova que, segundo as leis da mecânica, é sempre possível retornar a um estado inicial e que, portanto, dentro desta ótica, todos os processos são reversíveis. Zermelo argumenta que a teoria cinética dos gases é uma abordagem mecânica e que, portanto, não é

possível explicar os processos irreversíveis através dela. Zermelo conclui que é necessário uma reformulação ou da lei de Carnot-Clausius ou da teoria mecânica ou mesmo o abandono desta última.

A essência do argumento de Boltzmann, contra esta crítica, é que não se pode provar que a distribuição de partículas nunca volte ao seu estado inicial, mas apenas que, durante o tempo em que podemos observar o processo, é extremamente improvável que ele retorne a este estado. Na sua argumentação fica implícito que os processos irreversíveis podem ser considerados como reversíveis num tempo bastante longo. Boltzmann concorda, então, com o teorema de Poincaré mas considera que as conclusões de Zermelo estão erradas pois não concorda que o teorema de Poincaré incompatibilize a 2a. lei com a teoria mecânica. A compatibilidade entre as duas se deve à introdução da probabilidade.

A forma como Zermelo contra rebate os argumentos de Boltzmann indica uma visão de que a probabilidade rompe, de alguma forma, com o determinismo da mecânica. Suas contra-argumentações foram as seguintes: primeiro que, pelas leis da probabilidade, tanto acréscimos como decréscimos, ou, processos tanto num sentido como no sentido inverso, são igualmente prováveis se se considerar apenas os cálculos da teoria da probabilidade e, no entanto, na natureza sempre ocorre acréscimo de entropia e nunca o inverso; segundo, que

a priori, o conceito de probabilidade não depende do tempo e que portanto não pode ser utilizado como argumento para explicar a direção dos processos irreversíveis, ou seja, o argumento de Boltzmann de que o tempo necessário para a volta ao estado inicial possa ser tão grande que não possa ser observado na prática, ou em outras palavras, de que o período teórico deste retorno é muito grande, é um argumento correto na teoria mas que não pode ser realizado na prática e não condiz com os "estados físicos" da natureza.

Zermelo diz preferir abrir mão de teoremas matemáticos do que de princípios condizentes com a natureza e com experiências reais. Estas questões, segundo o seu ponto de vista, levam necessariamente à discussão sobre a validade das leis da mecânica já que estas não estão de acordo com os processos irreversíveis. Questiona a validade das leis da mecânica e levanta a necessidade de verificá-las e até mesmo de reformulá-las o que era veementemente rebatido por Boltzmann.

Em seu último artigo dentre os quatro citados acima, Boltzmann mantém a mesma postura do primeiro. Como argumento, usa agora, que a 2a. lei é explicada através da mecânica se se assumir que o universo, considerado como um sistema mecânico, teve seu início num estado improvável e, a partir desse, caminha para estados mais prováveis.

II.4 - ENTROPIA COMO PROBABILIDADE DE UM ESTADO DE UM SISTEMA

Em sua resposta a Loschmidt, Boltzmann havia sugerido que determinando-se diretamente as probabilidades dos estados de um sistema, se poderia chegar a um método interessante de se calcular o equilíbrio térmico. Ele mesmo trabalha nesta idéia e chega, então, ao ponto alto de seus estudos sobre a 2a. lei.

Vamos concluir sobre o trabalho onde Boltzmann descreve esse método (II.10) através da análise de Kuhn (II.4) que salienta que Planck seguiu este cálculo de perto quando derivou sua lei de distribuição em 1900.

Seguindo a análise de Kuhn, vemos que Boltzmann desenvolve três modelos para o estudo do estado mais provável de um sistema:

Em seu primeiro modelo, Boltzmann toma n moléculas cada uma com energia 0 ou ϵ ou 2ϵ ou ... ou $p\epsilon$, onde $p\epsilon$ corresponde à energia total do sistema. Chama de w_k ao número de moléculas com energia $k\epsilon$, assim, w_0, w_1, \dots, w_p serão suficientes para definir um estado particular de um gás.

Como as moléculas seriam distinguíveis uma das outras, o estado pode ser atingido de várias formas, cada uma das quais corresponde a uma configuração (komplexionen em alemão e traduzido como "complexion" para o inglês) diferente. Por

exemplo, existem n modos diferentes (configurações) para atingir o estado onde uma molécula tenha energia $p\epsilon$ e as outras tenham energia 0.

Se uma configuração é especificada por um conjunto de n números K_i , cada um relativo à energia $K_i\epsilon$ do i ésimo átomo, a 2a. configuração do mesmo estado pode ser obtida por qualquer permutação de duas moléculas que tenham energias diferentes. O número total de permutações será, então:

$$Z = \frac{n!}{w_0! w_1! \dots w_p!} \quad (19)$$

onde Z é a permutabilidade.

Boltzmann imagina, então, uma urna cheia de cartões numerados de 0 a p (mesma quantidade de cada número). O número do 1o. cartão sorteado determina o número k de elementos de energia a ser atribuído ao 1o. átomo e assim por diante até que n cartões tenham sido determinados e constituído uma configuração. Neste ponto os cartões são misturados na urna e determinam uma 2a. configuração e assim por diante até que cada configuração possível tenha aproximadamente a mesma frequência. Finalmente, todas as configurações que não tenham a energia total equivalente a p são descartadas.

Agrupando-se aleatoriamente as configurações que restam de maneira que não representem diferentes configurações mas diferentes estados, então, os estados que possuírem mais possibilidades de permutação terão mais configurações que os com menor número de permutação. Ou seja, o estado mais provável terá uma permutabilidade Z maior.

Assim, o estado mais provável pode ser obtido maximizando-se Z em função de:

$$\sum_{k=0}^P w_k = n \quad \sum_{k=0}^P K w_k = p$$

Como n é fixo, pode-se maximizar Z minimizando-se o denominador da equação (19) ou o seu logaritmo. Boltzmann procura o mínimo de

$$M = \sum_{k=0}^P \log [(w_k)!]$$

que para grandes valores de w_k podem ser escritos por uma aproximação padronizada (hoje chamada de Stirling):

$$M' = \sum_{k=0}^P w_k \log w_k$$

onde M' difere de M por uma constante dependente de \mathcal{E} que não interfere na determinação do mínimo. Para $p \gg n$, Z será máximo se os w_k 's forem dados por

$$w = \frac{n \exp(-K\mathcal{E}/\mu)}{\mu} \quad (20)$$

onde μ equivale à energia média da molécula.

Esta equação especifica a distribuição de energia mais provável e era o que Boltzmann procurava.

Em nossa análise do cálculo de Planck, onde ele estabeleceu a quantização da energia, verificaremos semelhanças a esse modelo. Boltzmann ressaltou ser um modelo imaginário não coerente com a realidade e Planck acaba por chegar a uma nova forma de compreender a realidade a partir de um modelo semelhante. Não seriam, esses modelos imaginários, exercícios de possibilidade de cálculo onde se procura (e se constroi) sua ligação com a realidade?

Outro ponto a se destacar neste modelo é a permutabilidade Z. Ela se relaciona com as possibilidades de permutação entre as moléculas. Lembrando que Clausius trabalhou com o conceito de desagregação Z para medir permutações entre os componentes internos do sistema, podemos perguntar: não poderia o conceito de desagregação de Clausius estar ligado à permutabilidade da teoria de probabilidades?

A partir deste modelo imaginário, Boltzmann passa ao seu 2o. modelo onde tem a preocupação de que seja fisicamente possível. Considerando um gás, ele parte de valores contínuos de energia e como sua análise contém fatoriais ele divide a energia contínua em pequenos intervalos: $0 - \epsilon$, $\epsilon - 2\epsilon$, $2\epsilon - 3\epsilon$, Para tornar seu modelo fisicamente possível ele transforma, também, as somatórias em integrais.

E em seu 3o. modelo que Boltzmann chega a uma expressão para a entropia. Neste ele aponta que seu modelo anterior chegou a uma equação correspondente à distribuição de Maxwell em duas dimensões e que neste trataria do problema em três dimensões. Sua resolução se dá com a ajuda do teorema H. Chega a uma expressão onde S é proporcional a $\log W$ que é semelhante a que Planck estabelece posteriormente.

Segundo Kuhn, Boltzmann trabalha com a quantidade que é definida como a medida de permutabilidade e a relaciona com a entropia. Sendo a medida de permutabilidade equivalente ao negativo da função H , demonstra que $-H$ é proporcional ao $\log W$ (onde W corresponde à probabilidade dos estados) e que ambos são proporcionais à entropia no estados de equilíbrio.

Este trabalho de Boltzmann (1877) mostra o significado da interpretação probabilística que deu à 2a. lei. Vemos que a medida de permutabilidade total cresce continuamente durante a mudança de estado ou pode manter-se constante numa mudança reversível de estado. Deduz que os estados que têm maior permutabilidade são os mais prováveis de serem atingidos. E depois deste trabalho que interpreta a 2a. lei como equivalente à situação de um sistema se dirigir dos estados menos prováveis para os mais prováveis.

Ainda neste trabalho sua idéia sobre a 2a. lei está contida no seguinte teorema:

"Suponha que nos seja dado um sistema arbitrário de corpos que estão submetidos a uma mudança arbitrária de estado; nem o estado inicial nem o estado final é necessariamente o estado de equilíbrio. Então a medida total de permutabilidade de todos os corpos irá aumentar continuamente no decorrer da mudança de estado e poderá no máximo se manter constante à medida que os corpos estejam infinitesimalmente próximos ao estado de equilíbrio durante a mudança de estado (mudança de estado reversível)." (II.10 - tradução para o inglês de M.Klein, II.1,pg.82)

Neste teorema fala em medida de permutabilidade ao invés de entropia.

II.5 - DISCUSSÃO

II.5.a - A Interpretação da 2a.Lei da Termodinâmica - De Clausius a Boltzmann

Desde sua origem, o conceito de entropia já contém elementos do mundo microscópico. Clausius já havia atentado para o fato de que a compreensão da irreversibilidade dos processos físicos necessita de uma análise dos componentes microscópicos da matéria e que seria necessário, então, uma abordagem a partir dos valores médios de suas medidas. Boltzmann aprofunda esta visão e acaba interpretando a 2a.lei a partir de uma visão probabilística.

Ao entender a entropia como valor equivalente entre as transformações, vemos em Clausius a entropia como medida ou limite da possibilidade de transformação de energia em trabalho.

Ele já atentava para o fato de que os processos espontâneos da natureza são irreversíveis e daí sua conclusão de que a entropia do universo tende ao máximo, no equilíbrio.

Boltzmann na tentativa de deduzir os cálculos de Clausius de forma mais rigorosa e dentro dos parâmetros das leis da mecânica percebe a necessidade da introdução da teoria de probabilidades.

Antes de Boltzmann, Maxwell e Gibbs já haviam explicitado a idéia de que o aumento da entropia não poderia ser deduzido em bases puramente mecânicas. Ambos ressaltavam seu caráter probabilístico. Foi Boltzmann, no entanto, que precisou como a entropia se relaciona com a probabilidade, em termos de estados de energia, criando, assim, a base da mecânica estatística.

Após admitir que a 2a. lei tinha sustentação estatística, Boltzmann muda totalmente sua forma de abordar o assunto: deixa de se preocupar com os resultados das colisões, ou seja, abandona a abordagem cinética e passa a trabalhar com a análise combinatória de forma completamente independente de como a distribuição se formou.

Chega à conclusão de que a entropia de um estado mede sua probabilidade e que o aumento de entropia ocorre porque o sistema se desenvolve do estado menos provável para o estado mais provável.

Hoje sabemos que a probabilidade trouxe consigo uma nova forma de compreender os fenômenos da natureza, forma que estrutura e é estruturada na teoria da mecânica quântica. Esta nova teoria ampliou os horizontes da física mostrando que a teoria da mecânica (hoje clássica) e o determinismo do princípio da causalidade não é suficiente para explicar certos fenômenos da natureza.

A forma como Boltzmann concilia a probabilidade com as leis da mecânica ficam explícitas nas polêmicas com Loschmidt e Zermelo. A meu ver, esta questão está diretamente relacionada com a defesa da visão atomista de mundo.

Os textos de Boltzmann bem como os textos de historiadores da ciência que tratam da 2ª lei da termodinâmica, mostram como toda sua obra estava ligada à sua defesa da visão atomista de mundo. Esta defesa era feita através da teoria cinética dos gases e da visão mecanicista do mundo.

Segundo M.Klein, em seu artigo "The Mechanical Explanation at the End of the Nineteenth Century" (II.11), o peso da visão mecanicista de mundo e sua influência no

trabalho dos cientistas do século XIX é sentido em todo o trabalho de Boltzmann.

Em seu artigo, Klein se refere a analogia feita por Helmholtz (em 1884) entre a 2a. lei e a teoria mecânica que teve grande influência sobre Boltzmann e Heinrich Hertz.

Helmholtz fez uma analogia entre os sistemas termodinâmicos e sistemas mecânicos monocíclicos (usando a teoria de Lagrange). Ele não pretendia explicar mecanicamente as leis da termodinâmica mas Boltzmann utilizou sua analogia e buscou, paralelamente ao seu próprio trabalho, uma explicação exclusivamente mecanicista da 2a. lei.

Segundo Klein os trabalhos de Boltzmann sobre este assunto retratam bem a forma como trabalhava e sua obstinação em encontrar uma explicação mecanicista para todos os fenômenos. No final Boltzmann conseguiu apenas mostrar a diferença entre calor e trabalho a partir da teoria mecânica e acabou por mostrar que a analogia de Helmholtz era menos geral do que ele pretendia.

O que fica, no entanto, é que o trabalho de Boltzmann introduz uma nova maneira de se enxergar os fenômenos físicos. Mostra ser possível a análise a partir de valores médios e amplia a visão determinista clássica com a introdução da probabilidade. É a partir de sua interpretação probabilística da 2a. lei que Planck

desenvolve sua teoria onde estabelece a teoria da quantização da energia.

II.5.b - A Questão da Probabilidade

A introdução da análise probabilística na teoria física foi um marco para o início de uma nova era. A probabilidade foi introduzida inicialmente como uma forma operacional, de cálculo, relacionando eventos relativos a um grande número de partículas. Fundamentou-se na utilização de valores médios e não mais nas coordenadas de cada partícula.

Não era apenas na ciência que a probabilidade passava a ter maior importância. Nessa época, no fim do século passado, as companhias de seguros foram criadas com base nas probabilidades. Obedeciam à regra básica da teoria: a de previsão de eventos relacionados a um número muito grande de sujeitos.

Na física, o desenvolvimento do trabalho de Boltzmann foi mostrando, no entanto, que a probabilidade, mais que uma mera expressão matemática, adquire significado físico na 2ª lei da termodinâmica. A probabilidade representava que a evolução de um dado sistema poderia se dar de forma diferente do estabelecido e conhecido pelo sistema mecanicista até então vigente. Os processos termodinâmicos da natureza, não obedeciam a relação determinista absoluta mas sim uma relação probabilística.

Esta nova relação, levantada, também, a partir da existência de processos irreversíveis na natureza, marcou a origem de uma nova era da física, que se configurou desde o trabalho de Boltzmann e seus contemporâneos.

O pensamento probabilístico espelha a impossibilidade da previsão e do conhecimento absoluto. Podemos dizer que um sistema bem definido tem tal probabilidade de ir para tal estado e tal probabilidade de ir para outro estado. Muitas vezes a probabilidade de ir para um estado é quase absoluta e aí temos o caso clássico mas, também muitas vezes, as probabilidades de cada estado futuro não são tão absolutas e não podemos prever a evolução do sistema de modo absoluto mas sim dentro de uma distribuição probabilística.

Esta idéia é até hoje discutida. Levou meio século para que uma de suas consequências se desenvolvessem numa teoria bem estruturada, a teoria quântica. Apesar da compreensão dos fundamentos da teoria quântica não ser ainda satisfatória, ela é a base de todo o desenvolvimento de tecnologia avançada e da informática.

Os elementos que constituíram a origem da teoria quântica refletem o conteúdo trazido pelo conceito de entropia e pela conexão entre a teoria física e a de probabilidades.

Hoje essa teoria se mostra sólida e cientistas procuram sua relação com a teoria da relatividade. É uma nova era que certamente reflete uma percepção diferente do mundo.

Seguindo o pensamento de David Bohm (II.12) essa nova percepção deverá nos dar uma compreensão mais profunda dos princípios básicos da teoria quântica, da compreensão da relação de determinação probabilística e possibilitará a definição dos limites de seu significado.

Capítulo III

PLANCK E O CÁLCULO DA QUANTIZAÇÃO DA ENERGIA

Max Planck (1858 - 1947) interessado na busca de uma lei que expressasse a forma através da qual a energia irradiada de um corpo se distribui, acaba por chegar a uma lei de radiação que implicava numa distribuição quantizada de energia. (c)

Cientista, dessa época, não poderia deixar de integrar o debate entre os atomistas e os energeticistas. De início, não concordava ou não achava a teoria atômica necessária para a compreensão física do universo.

No início de sua carreira era fortemente influenciado pelas idéias energeticistas de Ernst Mach. Segundo Kuhn (II.4), a concepção que Planck tinha em mente, ao adotar inicialmente a visão energeticista, era a idéia do continuum da matéria e do movimento. Esta sua concepção sofria a influência de Helmholtz (seu professor e posterior colega na Universidade de Berlim). Helmholtz, segundo Kuhn, reconhecia dois tipos de movimento: o ordenado, onde todas as partículas participam conjuntamente e o desordenado, onde as partículas teriam movimentos independentes. Para ele, a mecânica do continuum proibia o movimento desordenado.

A polêmica entre Zermelo e Boltzmann, da qual tratamos no capítulo anterior, também reflete um pouco das idéias de Planck já que este era mestre de Zermelo.

Mudou sua concepção filosófica a medida que aprofundou seus estudos sobre a 2a. lei da termodinâmica. No artigo de J. Blackmore (II.9) temos a seguinte citação de Planck que nos mostra um dos aspectos principais dessa mudança:

"Mais tarde eu me afastei dele (E. Mach), principalmente porque cheguei ao 'insight' de que a filosofia natural de Mach com sua brilhante promessa que atraíu, num primeiro momento, a maioria de seus defensores: da eliminação de todos os elementos metafísicos da teoria física do conhecimento, não poderia ser realizada de modo algum."

(III.1 - pg.219)

Este trecho foi escrito por Planck na década de 1890. E nesta década que ele não só passa a questionar a visão energeticista como a ser seu ardoroso crítico.

Em sua pesquisa sobre a distribuição espectral de energia Planck percebe que a compreensão física de sua lei de radiação só poderia se dar através da interpretação estatística da 2a. lei da termodinâmica introduzida por Boltzmann. A obra de Boltzmann foi, assim, fundamental na passagem que Planck realizou de sua lei de radiação para o estabelecimento da quantização da energia.

Vejamos inicialmente de uma forma geral a trajetória que Planck seguiu até estabelecer a quantização da energia para depois minuciar cada passo deste caminho.

III.1 - DESCRIÇÃO DA TRAJETÓRIA DE PLANCK ATÉ O ESTABELECIMENTO DA QUANTIZAÇÃO DA ENERGIA

Encontramos a trajetória científica de Planck através de seu livro "A Survey of Physical Theory" (III.2), de seu artigo "A Scientific Autobiography" (III.3) e do capítulo "The Second Law of Thermodynamics" em seu livro "Theory of Heat" (III.4).

Planck inicia sua pesquisa sobre as leis e assuntos da termodinâmica através dos artigos de Clausius, a quem reconheceu como pioneiro da termodinâmica e primeiro formulador do conceito de entropia.

Afirma ter enxergado a grandeza do horizonte científico quando ingressou, na Universidade de Berlim e estabeleceu vínculos com Helmholtz e Kirchhoff. Estes vínculos foram importantes não na sua relação como aluno (não os considerou bons professores), mas sim mais tarde numa relação científica. Foram os trabalhos de Clausius que o estimularam inicialmente:

"...Um dia, aconteceu d'eu me deparar com os tratados de Rudolf Clausius, cujo estilo lúcido e raciocínio de clareza iluminadora me impressionou enormemente e me debrucei profunda e entusiasmadamente em seus artigos. Apreciei, especialmente, sua formulação exata das duas leis da termodinâmica, e a perfeita distinção entre as duas." (III.3

- pg.16)

Vejamos os pontos que Planck destaca a respeito do conceito de entropia para elucidarmos sua interpretação da 2a. lei da termodinâmica.

É importante destacar que ele sempre conecta seu significado físico à sua formulação matemática. As equações são mais que expressões matemáticas já que representam um conteúdo da teoria física.

Em sua exposição sobre a origem do conceito de entropia analisa as interpretações e discussões que giravam em torno deste conceito no final do século XIX. Nesta época o Princípio da Conservação da Energia estava bem estabelecido e fechado (uma de suas origens foi a procura do moto perpétuo) e Planck o considera como o primeiro passo no sentido da unificação dos vários ramos da física.

A 2a. lei ao contrário da 1a., não estava bem estabelecida e, por isso mesmo, tinha papel destacado nas discussões entre os físicos, que buscavam uma melhor compreensão.

Planck discute bastante o caráter antropomórfico pelo qual passava a compreensão da 2a. lei. Por caráter antropomórfico ele entendia o fato de uma lei ou teoria estar ligado e depender da capacidade do homem de realizar medidas que comprovem ou atestem a validade de tal lei ou teoria.

Segundo ele as críticas à 2ª. lei tinham esse caráter e passavam pela discussão em torno do "Demônio de Maxwell": o "demônio" consistiria em algum ser que pudesse controlar a porta de um pequeno furo entre dois sistemas em equilíbrio térmico e ser rápido o suficiente para só deixar passar partículas com maior velocidade num sentido e com menor velocidade no outro sentido. Estes críticos colocavam como parâmetro para a validade desta lei a inabilidade do homem em penetrar no universo microscópico e realizar o trabalho deste demônio.

Afirma que o âmago da 2ª. lei, no entanto, não tem nada a ver com a habilidade humana e com o tempo ela conseguiu ser formulada fora desse contexto. Na visão da Planck, Boltzmann trabalhou no sentido de dar autonomia à 2ª. lei, de deixá-la completa, em si, sem a necessidade de interferência do homem, de emancipar o conceito de entropia de sua dependência antropomórfica.

A preocupação de Planck com o caráter antropomórfico dado a uma lei científica está ligado à sua crença no caráter absoluto das leis científicas. Considerava que a validade das leis científicas estava em sua independência da ação do homem. Em sua autobiografia encontramos o seguinte trecho:

"...é de suprema importância que o mundo exterior seja algo independente do homem, alguma coisa absoluta, e a procura

das leis que se aplicam a este absoluto se mostrou para mim como a mais sublime pesquisa científica." (III.3 - pg.13)

Vemos que tanto Planck como Boltzmann, acabaram desenvolvendo teorias que modificaram toda uma visão científica, tendo para isso que ampliar, também, suas próprias idéias..Paradoxalmente, Boltzmann, na tentativa de reduzir a 2a.lei aos parâmetros mecanicistas, amplia o significado da relação determinista intrínseca a eles. Também Planck acaba por dar um passo fundamental para o desenvolvimento da mecânica quântica, teoria que acaba tendo contendo em seus fundamentos a dependência entre sujeito e objeto nas investigações científicas.(d)

Encontramos, também em Planck, a conexão complementar e inseparável entre a 1a. e 2a. lei. Esta conexão, infelizmente, foi quebrada para "fins didáticos" o que acaba dificultando a compreensão de ambas as leis (e). Associa as duas leis podendo assim deixar claro sua complementaridade: as duas leis tratam dos processos termodinâmicos da natureza, a 1a.lei dita que qualquer processo de transformação em que exista conservação da energia pode ocorrer enquanto a 2a. limita a possibilidade das transformações segundo um sentido preferencial da natureza o que define a possibilidade de realização de trabalho.

Nesta associação expressa claramente por Planck podemos perceber não só uma restrição imposta pela 2a.lei em termos

de possibilidade de realização dos processos naturais mas, ao mesmo tempo, uma ampliação no sentido de determinação da possibilidade de realização de trabalho.

Planck vê na reversibilidade e irreversibilidade a maior diferenciação entre os fenômenos e processos físicos. As mudanças da natureza têm direção definida e o mundo avança a cada processo irreversível, avanço este, que nunca pode ser completamente anulado.

E interessante a forma como trata a irreversibilidade como fator de espontaneidade da natureza:

"...A Natureza tem uma maior preferência pelo estado B do que pelo estado A. Deste ponto de vista, a Natureza não permite aqueles processos cujos estados finais ela tem menos preferência que a que ela tem pelos estados iniciais. Os processos reversíveis são um caso limite. Neles a Natureza tem a mesma preferência pelo estado inicial que pelo estado final, e a transição entre eles pode se dar arbitrariamente nas duas direções." (III.2 - pg.10)

Planck após afirmar que Sadi Carnot concluiu corretamente que os processos irreversíveis são menos eficientes que os reversíveis faz a seguinte pergunta:

"O que é mais natural que adotar como medida de irreversibilidade de um processo a quantidade de trabalho mecânico perdido?" (III.2 - pg.8)

Esta sua pergunta já traz embutida em si a definição do conceito de entropia e sua relação com a medida de ordenação do sistema. Pode-se considerar que o trabalho perdido corresponde ao calor que se mantém na forma desordenada. A transformação de trabalho em calor é uma forma de ordenação.

Clausius formulou a entropia como a quantidade física que expressa a preferência da Natureza por um determinado estado e que pode ser definida diretamente a partir do sistema em consideração sem o conhecimento dos antecedentes deste sistema. A entropia tem, também, a característica de crescer em todos os processos irreversíveis e permanecer constante durante os reversíveis. Planck compreende e chama a 2a. lei da termodinâmica como o "Princípio do Aumento da Entropia".

Para Planck a compreensão mais aprofundada dessa lei se dá através de Boltzmann, que tornou a concepção de entropia dependente da probabilidade.

O cálculo da medida de probabilidade de cada estado de um sistema microscópico se tornou possível com a introdução da teoria atômica e dos métodos estatísticos. A partir daí a 2a. lei toma força e

"...o mistério da preferência da Natureza cai, e o princípio da entropia, envolvido com a introdução do átomo na física, se torna um teorema bem estabelecido dentro da probabilidade." (III.2 - pg.15)

Formula à sua maneira a 2a. lei da seguinte:

"...todos os processos físicos ou químicos que ocorrem na natureza são de tal forma que a soma das entropias de todos os corpos que sofrem mudanças no processo ou permanece inalterada ou será aumentada. Um pouco mais resumidamente: a entropia é uma medida da probabilidade termodinâmica."
(III.4 - pg. 65)

Planck ao retratar a origem e o desenvolvimento da teoria quântica deixa claro o papel decisivo que o conceito de entropia teve. Foi usando uma certa relação entre a entropia e a energia que estabeleceu a quantização desta, como explicitaremos adiante.

Sua pesquisa tinha como principal meta o cálculo da distribuição espectral de energia irradiada por um corpo. G. Kirchhoff havia mostrado que o calor irradiado por corpos de mesma temperatura mas com coeficientes de emissão e absorção arbitrários é completamente independente da natureza dos corpos. A lei de radiação de Kirchhoff possibilitava a pesquisa através de corpos de qualquer natureza.

Planck trabalha então com a radiação de um corpo negro, tomando-o como um conjunto de ressonadores harmônicos, já que isto simplificaria os cálculos.

Planck acreditava inicialmente que poderia encontrar a explicação procurada através das leis da eletrodinâmica clássica. Segundo Max Jammer (III.5), sua primeira tentativa foi formular um teorema dentro da teoria eletromagnética de Maxwell que fosse semelhante ao teorema H de Boltzmann. Procurou mostrar que ao se aplicar as equações de Maxwell a ressonadores, dentro de condições iniciais arbitrárias, que, então, ocorreria um processo irreversível, chegando a um estado estacionário onde a distribuição de energia seria correspondente a do espectro de energia do corpo negro. Planck pensou ter achado este processo irreversível na interação, no equilíbrio, entre a absorção e emissão da radiação pelos ressonadores.

Boltzmann, no entanto, mostrou a Planck que este caminho de pesquisa estava errado já que todos os fenômenos mencionados eram reversíveis.

E neste ponto que Planck resolve mudar sua abordagem e partir agora duma concepção termodinâmica e trabalhar com a relação entre energia e entropia do conjunto de ressonadores. A lei de distribuição de energia descoberta por Wien em 1899 e testada experimentalmente por F. Paschen e por O. Lummer e F. Pringsheim foi essencial em seu trabalho bem como as correções feitas por G. Rubens e F. Kurlbaum.

Planck, em seus artigos citados, afirma que fundamental para a compreensão física de sua teoria foram as idéias de Boltzmann sobre a relação entre a entropia e a

probabilidade. Estas idéias o "iluminaram" e o ajudaram a continuar seu trabalho. Afirma ter recebido carta de Boltzmann mostrando-se interessado em seu trabalho e concordando com suas idéias fundamentais (III.2 - pg.107).

No desenvolvimento de seu trabalho interpretou o significado físico de duas constantes, a que chamou de k (mais tarde chamada de Boltzmann) e a mais tarde chamada de Planck e que ele chamou de "quantum elementar de ação" (h).

Sua teoria, para o caso em que considerou todos os comprimentos de onda e todas as temperaturas, não era compatível com a teoria clássica e obrigou-o a pensar novas possibilidades da energia, em física, cuja variação não seria contínua e nem se apoiariam, de forma absoluta no princípio da causalidade.

O método estatístico inova a Física por ser diferente da causalidade clássica. Planck diz que para a compreensão de qualquer ciência é obrigatório se conhecer profundamente a diferença entre as leis dinâmicas e as leis estatísticas e que a física atômica trouxe consigo os riscos de passar do visível, e diretamente controlável, para o invisível. A dualidade entre as leis dinâmicas e estatísticas é a mesma que entre o macro e o microcosmo.

Assim como a 1a.lei da termodinâmica ocupa papel central entre as leis dinâmicas, a 2a.lei assume papel equivalente entre as estatísticas.

Essa nova visão representada na formulação da teoria quântica da energia avançou com os trabalhos de Einstein sobre o efeito fotoelétrico e o comportamento do calor específico dos sólidos. Esta nova teoria solidifica-se com os trabalhos de Niels Bohr sobre o átomo.

III.2 - A QUESTÃO DO CORPO NEGRO

Para detalharmos a derivação da lei de radiação de Planck, introduziremos de, forma resumida, a questão do corpo negro e algumas leis, tais como as de Kirchhoff, de Stefan-Boltzmann e de deslocamento de Wien. Estes pontos são importantes já que foram pensados e utilizados por Planck em seu cálculo.

III.2.a - A Radiação e a Emissão Espectral de Energia de um Corpo

Planck, em seu "Theory of Heat" (III.4), introduz sua discussão sobre a radiação fazendo uma distinção entre condução e radiação de calor.

O equilíbrio de temperaturas entre os corpos se dá pela condução e também pela radiação de calor. A condução de calor é determinada pelo gradiente de temperatura em cada ponto enquanto a radiação de calor num ponto é caracterizada por vários fatores: pela direção, intensidade, frequência e polarização de todos os raios que passam pelo ponto, sendo que estes raios são independentes entre si.

Ao absorver radiação dos raios incidentes, o corpo absorve energia. A energia interna do corpo e sua temperatura subiriam indefinidamente se não houvesse como o corpo "doar" alguma energia. Esta "doação" de energia corresponde à radiação do corpo. A radiação é característica do corpo e não da onda incidente.

Todo corpo num ambiente cujas características não mudam tende a um equilíbrio, ou seja, tende a um estado onde irradiará tanta energia por unidade de tempo quanto absorve. A forma como a energia está distribuída pelos vários comprimentos de onda depende da temperatura do corpo bem como do material do qual ele é constituído.

III.2.b - O Corpo Negro e a Lei de Radiação de Kirchhoff

O corpo negro é definido como aquele que absorve todos os raios nele incidentes sem transmissão ou reflexão. Segundo Planck sua definição obedece a duas condições independentes: ter sua superfície negra (sendo que a negritude não depende apenas da superfície mas também na região em que está circunscrita) e deve possuir um mínimo de espessura que é determinada de acordo com o grau de sua absorção. A emissão espectral do corpo negro, ao contrário das outras, não depende do material de que é constituído já que por definição a absorção é total.

Nas palavras de Mário Schemberg (III.6), a idéia do corpo negro e da descoberta de Planck se unificam:

"Vamos imaginar uma cavidade dentro de um corpo negro. Esta, por sua vez, está cheia de energia eletromagnética, calor. São ondas infravermelhas e radiações de várias frequências. É um sistema mecânico com infinitos graus de liberdade. Dizendo grosso modo, uma infinidade de frequências possíveis. (...) Portanto, quando se tem uma infinidade de graus de liberdade, haveria uma tendência de a energia ir se deslocando sempre para frequências mais elevadas. Isto implicaria mais de um estado de equilíbrio termodinâmico, pois a energia tenderia a ir se concentrando cada vez mais em frequências mais elevadas. Isso só não aconteceria se algum mecanismo impedisse o deslocamento ilimitado de energia para altas frequências. Foi isso que Planck conseguiu com a introdução dos grãos de energia." (III.6 - pg.105)

O problema do corpo negro era o cerne da questão da distribuição espectral. Consistia em desvendar sua emissão espectral de energia, ou seja, determinar e explicitar a forma de K (intensidade específica de radiação com frequência entre ν e $\nu + d\nu$ ou com comprimento de onda entre λ e $\lambda + d\lambda$) em função da frequência ou do comprimento de onda. Trabalhar com o corpo negro simplificava a pesquisa já que apresentava coeficiente da absorção total.

A procura desta relação teve seu ponto de partida no trabalho de Gustav Kirchhoff. A. Hermann (III.7) afirma que Kirchhoff já explicitava a importância de sua lei em conexão com a pesquisa sobre o corpo negro.

A lei de radiação de Kirchhoff é representada por:

$$K_{\nu} = e_{\nu} / a_{\nu} \quad (21)$$

onde e corresponde ao coeficiente de emissividade do meio e a ao de absorção. Ou seja, a intensidade específica de radiação, referente a cada valor de vibração, no interior de um meio que está em equilíbrio térmico, é igual ao quociente do coeficiente de emissividade do meio pelo de absorção para a respectiva frequência. Fisicamente esta lei implica que a intensidade específica de radiação independe da natureza do corpo.

Achar a função k_{ν} era a chave do problema da teoria do calor irradiado. A intensidade de K_{ν} dependia agora só da frequência e da temperatura e não mais da natureza do meio. A função universal procurada era então:

$$k_{\nu} = e_{\nu} / a_{\nu} = f(\nu, T) \quad (22)$$

Dado que para o corpo negro o coeficiente de absorção é total ($a_{\nu} = 1$), sua emissividade é equivalente à intensidade específica de radiação num estado estacionário. Portanto a procura da função universal se dá através do corpo negro, já que se esta fosse descoberta a lei de radiação de todos os

corpos, que tenham coeficiente de absorção conhecido, estaria desvendada.

A lei de Kirchoff atraiu a atenção de Planck devido a seu caracter absoluto:

"...esta denominada distribuição espectral normal de energia representa algo absoluto, e desde que a procura de absolutos sempre me pareceu a mais qualificada forma de pesquisa, eu me dediquei vigorosamente à sua solução." (III.3 - pg.34)

Outra equação importante para acompanharmos a dedução de Planck é a que relaciona a densidade de energia u (energia por unidade de volume) com a intensidade específica de radiação:

$$u_{\lambda} = 8 \pi K_{\lambda} / q$$

onde q é a velocidade de radiação no meio, portanto, no vácuo:

$$u_{\lambda} = 8 \pi K_{\lambda} / c \quad (23)$$

As demonstrações das equações (22) e (23) estão no anexo A.

III.2.c - Lei de Stefan - Boltzmann

Outra lei importante para a derivação da distribuição de energia é a lei de Stefan-Boltzmann. Ela trata da energia de uma cavidade com radiação estacionária mas não informa a respeito da distribuição espectral. Representou, no entanto,

importante passo já que foi utilizada na dedução da equação de Wien.

Boltzmann em 1884 provou que a relação empírica de Stefan é válida para o corpo negro e a relação passa a se chamar lei de Stefan-Boltzmann. É representada pela equação abaixo (a demonstração segue no anexo A) e indica a proporcionalidade entre a densidade de energia e a quarta potência da temperatura:

$$u = \sigma T^4 \quad (24).$$

III.2.d - Lei de Deslocamento de Wien

Wien antes de chegar à sua lei de radiação deriva sua lei de deslocamento. Esta, mostra que a forma através da qual a curva de u desloca-se devido à variação de temperatura, é a seguinte:

$$K(\nu, T) = \frac{1}{c^2} f(\nu/T) \quad (25)$$

e a partir da eq. (23)

$$u(\nu, T) = \frac{8\pi\nu^3}{c^3} f(\nu/T) \quad (26)$$

A lei de Stefan - Boltzmann cumpriu importante papel na comprovação desta lei já que pode ser deduzida diretamente a partir dela (demonstrado no Anexo A).

Como o corpo negro encontra-se numa temperatura constante, a relação (26) passa a depender apenas da

frequência de radiação. Assim, apesar da distribuição de energia não ter sido encontrada o caminho para ela estava mais fácil.

III.3 - A EQUAÇÃO DE WIEN

Em 1896 Wilhelm Wien (1864 - 1928), obtém uma relação explícita para a energia irradiada. Esta relação teve papel chave para o desenvolvimento do trabalho de Planck.

Kuhn (II.4) apresenta esta derivação que se baseou na lei de distribuição de Velocidades de Maxwell - Boltzmann:

Num gás aquecido (que serviria de fonte para a radiação dum corpo negro) o número de moléculas com velocidade entre v e $v + dv$ é proporcional a $v \exp(-v^2 / \alpha^2)$ com α^2 proporcional a T . Assumindo arbitrariamente que tanto o comprimento de onda como a intensidade de radiação de uma dada molécula são funções apenas da velocidade molecular, chega à relação:

$$k_\lambda = F(\lambda) \exp(-f(\lambda)/T)$$

que para concordar com a lei de Stefan - Boltzmann:

$$F(\lambda) = \beta \lambda^{-5} \quad \text{e} \quad f(\lambda) = \alpha / \lambda$$

resultando na lei de distribuição da radiação:

$$k_\lambda = \beta \lambda^{-5} \exp(-\alpha / \lambda T) \quad (27)$$

ou em termos da frequência e da densidade de energia:

$$u_\nu = b\nu^\alpha \exp(-\beta\nu/T) \quad (28)$$

com a , b , α e β constantes.

Este resultado era coerente com os dados experimentais de Paschen, no entanto, por não ter um suporte teórico para sua dedução, só foi aceito a partir da dedução teórica realizada por Planck.

A. Hermann (III.7) e M. Klein (III.8) mostram que esta dedução foi, no entanto, uma dedução circular, já que Planck partiu da lei de Wien para encontrar a relação entre a energia e a entropia de um ressonador e, a partir desta relação, derivou novamente a lei de Wien. Este tipo de dedução foi possível já que apresentava suporte experimental e teve sua importância ao ligar uma equação experimentalmente correta a cálculos da teoria da termodinâmica.

Em 1899, Planck apresenta, para a Academia Prussiana de Ciências, a relação entre a densidade de energia u e a energia média U de um ressonador (oscilador harmônico) numa dada temperatura:

$$u(\nu, T) = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} U(\nu, T) \quad (29)$$

Obteve esta equação a partir da relação entre a emissão e radiação dos ressonadores sob condição de equilíbrio e utilizando os princípios da eletrodinâmica clássica. A

dedução desta equação encontra-se em apêndice do livro de M. Jammer (III.5).

Planck deduz, então, a relação entre a entropia e a energia de um ressonador, partindo de uma abordagem termodinâmica da lei de Wien (III.7 e III.8):

relacionando (28) e (29) temos:

$$U = \gamma b \exp(-a\gamma/T)$$

tomando o logaritmo natural:

$$\ln U = (-a\gamma/T) \ln(\gamma b)$$

utilizando as equações termodinâmicas já conhecidas na época:

$$\partial S / \partial U = 1/T$$

então:

$$\frac{\partial S}{\partial U} = - \frac{1}{a\gamma} \ln \left(\frac{U}{\gamma b} \right) \quad (30)$$

derivando mais uma vez ele obtém o valor que chama de R e que representa a curvatura do gráfico que relaciona S a U:

$$\frac{\partial^2 S}{\partial U^2} = - \frac{1}{a\gamma U} = R \quad (31)$$

Integrando (31) obtemos a relação para a entropia

$$S = - \frac{U}{av} \ln \frac{U}{bv} \quad (32)$$

A partir desta equação a lei de Wien é evidentemente dedutível já que Planck partiu dela própria. A entropia de um ressonador seria, então, definida de tal forma que R fosse inversamente proporcional a U.

III.3.a. O Trabalho Experimental

No final do século passado, as pesquisas sobre radiação já tinham equações para K_λ e u_λ (lei de Deslocamento de Wien), que baseavam-se em argumentos confiáveis mas que estavam ainda incompletos. Havia também a forma mais específica representada na lei de radiação de Wien obtida por hipóteses não bem comprovadas mas suportadas pelos argumentos termodinâmicos de Planck e por várias aproximações empíricas.

Foram, então, realizadas experiências no sentido de verificar a validade da relação de Wien - Planck. Encontramos em G. Trigg (III.9) a descrição do trabalho experimental de Lummer e Pringsheim (físicos de Charlottenburg - Alemanha) e de Rubens e Kurbaum (de Berlim - Alemanha). Estas experiências mostraram que a lei de Wien - Planck não é válida para grandes comprimentos de onda e para altas temperaturas.

O trabalho experimental de L mmer e Pringsheim foi elaborado sobre a seguinte idéia (III.9): ao se fazer um pequeno furo na parede de uma cavidade que seja muito pequeno em compara o com o tamanho da cavidade, toda a radia o que chegar no furo sofrerá reflexão e um pouco de absor o pelas paredes internas da cavidade. O furo funcionará, então, de maneira muito próxima, como um corpo negro e a radia o que por ele sair será uma amostra de sua radia o e permitirá o estudo de suas propriedades (fig.1).

Baseados nesta constru o provaram primeiro a validade da lei de Stefan - Boltzmann. Passaram, então, a estudar a dependência da emissão espectral ao comprimento de onda (como K_λ varia com λ) para uma dada temperatura. Neste estudo demonstraram, numa análise inicial, que no corpo radiante por eles utilizado, as curvas de seus gráficos concordavam com as expressões de Wien (fig.1), dentro do que eles consideraram como precisão da medida experimental.

Realizaram, entretanto, três outras experiências, que avaliaram em termos das chamadas isocromáticas. Tomando o logaritmo da eq.(27):

$$\log K_\lambda = \log (\beta \lambda^5) - (\alpha/\lambda T) \log e$$

$$\log K = \log (\beta \lambda^5) - (\alpha/\lambda) (1/T)$$

se obt m uma equa o na forma $y = c + dx$, com $y = \log K_\lambda$;
 $c = \log (\beta \lambda^5)$, $d = \alpha/\lambda$ e $x = 1/T$. Isto implica que

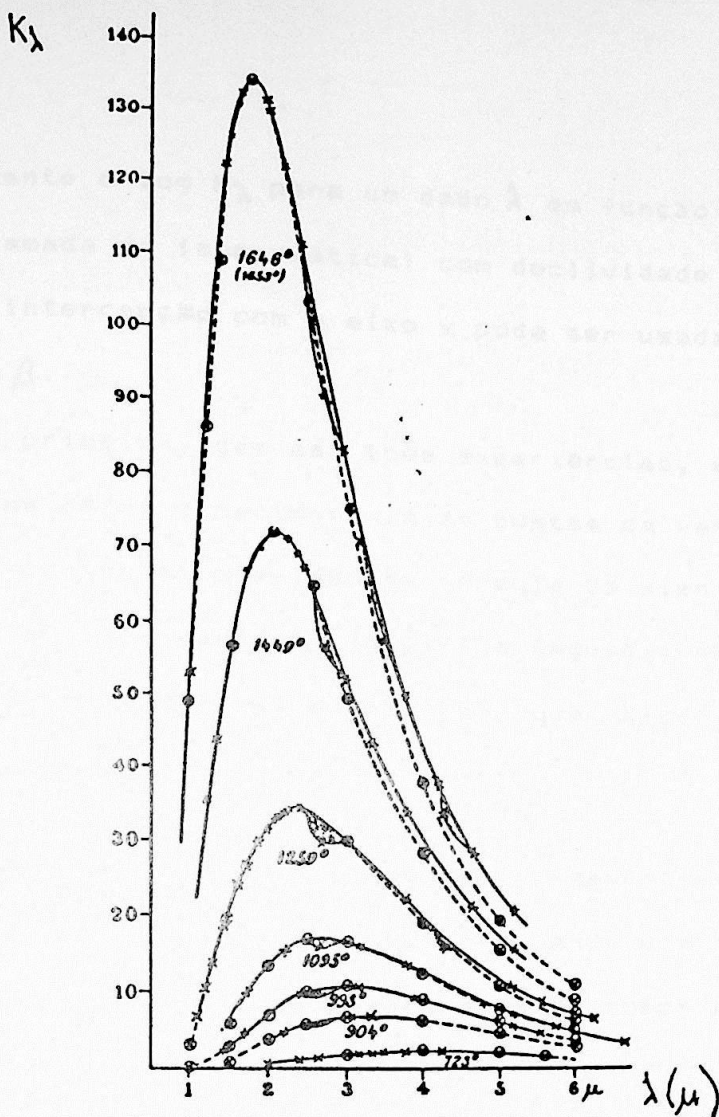


FIG. 2.2 Comparison of Lummer and Pringsheim's experimental data (plain crosses and solid curves) with Wien's formula (circled crosses and dashed curves). The shaded areas show the absorption by water vapor and carbon dioxide in the air. [Verhandl. Deut. physik. Ges. 1, p. 217 (1899), Fig. 1.]

FIGURA 1 - Comparação entre os dados experimentais de Lummer e Pringsheim (curva sólida) e a fórmula de Wien (curva pontilhada). (III.9)

graficamente o $\log K_\lambda$ para um dado λ em função de $1/T$ é uma reta (chamada de isocromática) com declividade proporcional a α e a intercepção com o eixo y pode ser usada para achar o valor de β .

Na primeira, dessas três experiências, conseguiram o ajuste dos dados experimentais às custas da variação de α e β com o λ , contra a previsão da fórmula de Wien onde α e β deveriam ser constantes (fig.2). Na segunda, não publicaram as curvas obtidas e concluíram que ainda não tinham condições de avaliar a lei de Wien:

"No entanto, antes de passarmos ao julgamento da lei de Wien - Planck, consideramos necessário estendermos nossos estudos sobre um intervalo de temperatura e de comprimento de onda maior." (III.9 - pg.17)

Na terceira experiência, ficou evidente a curvatura das isocromáticas e a não validade da equação de Wien - Planck (fig.3) para grandes comprimentos de onda e baixas temperaturas. No entanto, ficou comprovada a validade desta equação para baixos comprimentos de onda e baixas temperaturas e, conseqüentemente, para baixos valores de energia.

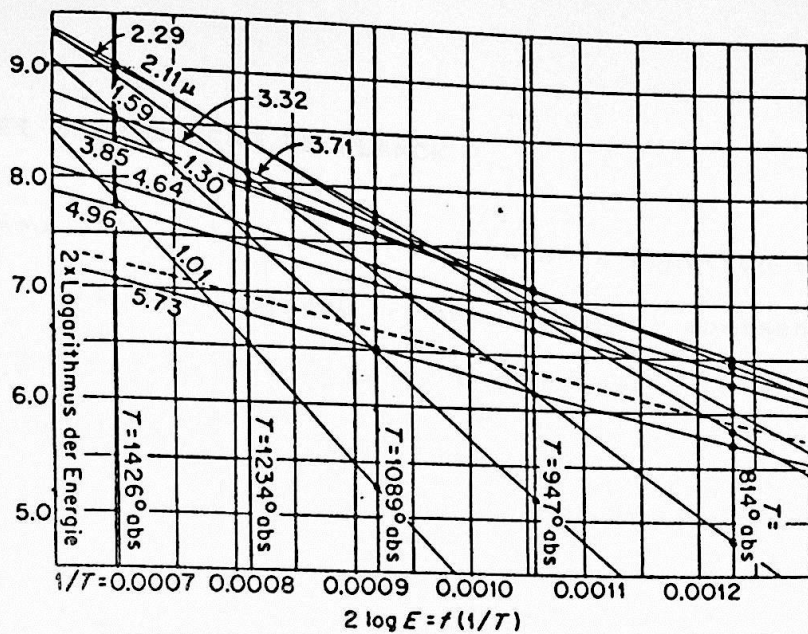


FIG. 2.3 A set of isochromats from Lummer and Pringsheim's first report on black-body radiation. [Verhandl. Deut. physik. Ges. 1, p. 38 (1899), Fig. 2; lettering replaced for legibility.]

FIGURA 2 - Série de isocromáticas do 1º experimento de Lummer e Pringsheim. (III.9)

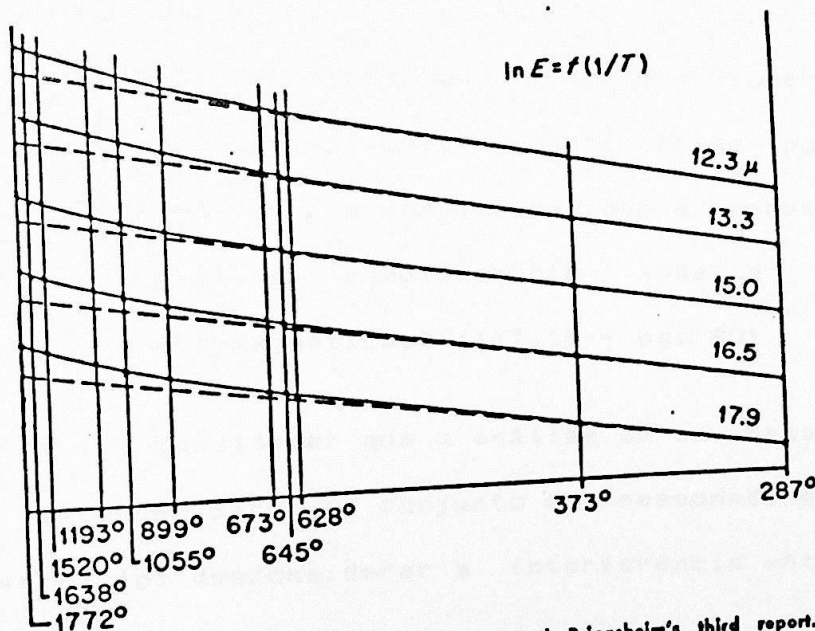


FIG. 2.4 A set of isochromats from Lummer and Pringsheim's third report. [Verhandl. Deut. physik. Ges. 2, p. 170 (1900), Fig. 1; lettering replaced for legibility.]

FIGURA 3 - Resultado do 3º experimento de Lummer e Pringsheim. (III.9)

III.4 - LEI DA RADIAÇÃO DE PLANCK

Em seu "On a Improvement of Wien's Equation for the Spectrum" (III.10), Planck resumidamente apresenta as considerações que o levaram a dedução de uma nova forma para a equação da radiação de energia.

Planck deixa claro que em sua dedução da equação de Wien ele havia considerado o aumento infinitesimal na entropia de n ressonadores idênticos num campo de radiação estacionário e obtido, assim, a equação (30):

"...que os valores de U_n , dU_n e ΔU_n não são sozinhos suficientes para determinar a mudança de entropia sob consideração, mas que o próprio U deve ser conhecido para isto. Seguindo esta sugestão eu finalmente comecei a construir expressões completamente arbitrárias para a entropia que mesmo sendo mais complicadas que a expressão de Wien parecem satisfazer completamente toda a teoria termodinâmica e eletromagnética." (III.10 - pg. 80)

Seu erro foi considerar que a análise de um ressonador poderia se estender para o conjunto de ressonadores, ou seja, seu erro foi desconsiderar a interferência entre os vários osciladores.

Planck diz, então, ter optado por uma das expressões que investigou. Esta expressão é deduzida por A.Hermann

(III.7) a partir dos dois limites apresentados pelos dados experimentais:

as experiências mostraram que para $\lambda T \rightarrow \infty$, $K(\lambda, T)$ é proporcional a T , então, neste limite:

$$U = C T$$

onde C é constante. Utilizando as equações termodinâmicas:

$$\partial S / \partial U = 1 / T = C / U$$

derivando novamente temos:

$$R = - \frac{\partial^2 S}{\partial U^2} = - \frac{C}{U^2} \quad (33)$$

assumindo as expressões (31) e (33) como casos limites de uma mesma lei física, (33) valendo para altas temperaturas e consequentemente para valores grandes de U e (31) valendo para pequenos valores de U , então, R deve ser inversamente proporcional a soma de um termo de 1a. ordem com um de 2a. ordem em relação à energia, de tal forma que o 1o. seja dominante para baixas energias e o segundo para altas energias. Assim, chega-se à fórmula que Planck optou e utilizou na sua derivação da lei de radiação:

$$R = - \frac{\partial^2 S}{\partial U^2} = - \frac{\alpha S}{U(\beta + U)} \quad (34)$$

integrando teremos:

$$\frac{\partial S}{\partial U} = - \frac{\alpha}{\beta} \ln \left(\frac{\beta + U}{U} \right)$$

$$- \frac{\beta}{\alpha} \frac{\partial S}{\partial U} = \ln U - \ln (\beta + U) \quad (35)$$

de onde, com a ajuda das equações da termodinâmica chegamos à lei de radiação de Planck:

$$\partial S / \partial U = 1 / T$$

$$- \frac{\beta}{\alpha T} = \ln \left(\frac{\beta + U}{U} \right)$$

$$U = \frac{\beta}{\exp(-\beta/\alpha T) - 1} \quad (36)$$

e considerando os limites,

$$U \rightarrow 0, \quad R \rightarrow \alpha/\beta U, \quad \alpha/\beta = -1/a\nu$$

$$U \rightarrow \infty, \quad R \rightarrow \alpha/U^2, \quad \alpha = -c$$

obtemos,

$$\beta = c a \nu \quad e \quad \alpha = -c$$

o que torna a (36)

$$U = \frac{c a \nu}{\exp(-a\nu/T) - 1} = \frac{C_2 \nu}{\exp(-C_1 \nu/T) - 1}$$

sendo C_1 e C_2 constantes positivas. Substituindo na equação

(29) reescrita para comprimentos de onda,

$$u_{\lambda} = \frac{c_2 \lambda^{-5}}{\exp.(- C / T) - 1} \quad (37)$$

A expressão (37) foi apresentada por Planck em 19 de outubro de 1900, em Berlim à Sociedade Alemã de Física. Representa já a lei da distribuição espectral da radiação de um corpo negro. Faltava compreender seu significado físico e suas implicações teóricas. Planck vê como necessária a compreensão física deste novo resultado, já que, apesar de ser coerente com os resultados experimentais e de se apresentar de forma clara e simples, ele apresentava vários pontos teoricamente obscuros.

Após receber o Prêmio Nobel de Física em 1920, Planck descreveu essa sua lei de radiação como

"...uma fórmula de interpolação que resultou de um palpite feliz" (III.13 - pg.148)

Devemos pensar que este palpite não foi tão fortuito, da parte de Planck, devido a sua grande familiaridade com o significado da entropia, desde seus primeiros trabalhos em física. Já sua tese de doutoramento foi uma revisão da 2ª lei da termodinâmica.

Buscando a compreensão de sua fórmula, Planck vai chegar à quantização da energia, introduzindo, para tanto, a interpretação probabilística da 2ª lei da termodinâmica.

III.5 - A QUANTIZAÇÃO DA ENERGIA

Após achar a lei de distribuição, Planck procurou o significado físico trazido por ela. A necessidade desta compreensão é expressa nas seguintes palavras de Planck:

"Mesmo que a fórmula da radiação pudesse ser demonstrada de forma absolutamente precisa, ela teria apenas uma validade limitada, no sentido de que é uma sugestão apropriada numa fórmula de interpolação. No entanto, desde a primeira vez que foi enunciada, eu tenho tentado lhe dar um sentido físico apropriado, e este me levou a considerar a relação entre energia e entropia, baseado nas linhas das idéias de Boltzmann." (III.2 - pg.106)

Nesta procura Planck muda sua abordagem, reconhecendo e adotando a interpretação probabilística de Boltzmann sobre a 2a. lei. E esta interpretação que possibilita que ele dê o grande salto para estabelecer a forma quantizada de energia.

Planck encontra a chave da compreensão teórica de sua lei na relação entre a energia e entropia do conjunto de ressonadores harmônicos. Em seu artigo "On the Theory of the Energy Distribution Law of the Normal Spectrum" (III.11) que traz seu discurso proferido na Sociedade Alemã de Física em 14 de dezembro de 1900, encontramos:

"...Entropia significa desordem, e pensei que se poderia encontrar esta desordem na irregularidade com que até mesmo

num campo completamente estacionário de radiação as vibrações do ressonador mudam sua amplitude e fase, se se considerar intervalos de tempo grandes em comparação com o período de uma vibração, mas, curto em comparação com a duração da medida. A energia constante de um ressonador vibrando estacionariamente pode então ser considerada como sendo um tempo médio, ou, expressando de outra forma, como sendo uma média instantânea das energias de um número grande de ressonadores idênticos que estão no mesmo campo de radiação estacionária, mas longe entre si para não se influenciarem mutuamente. Já que a entropia de um ressonador é então determinada pela forma com que a energia é distribuída ao mesmo tempo sobre vários ressonadores, suspeitei que se deveria avaliar esta quantidade dentro da teoria eletromagnética da radiação através da introdução de considerações probabilísticas, cuja importância para a 2ª lei da termodinâmica foi primeiramente descoberta pelo Sr. L. Boltzmann." (III.11 - pg. 82)

Neste texto fica evidente a ligação profunda entre o significado de entropia e a energia do sistema físico considerado.

Ao tomar a abordagem probabilística Planck vê como necessário dividir a energia em porções atômicas. Vejamos sua derivação matemática.

Das equações que resultaram na lei de distribuição, descrita podemos chegar a uma expressão para a entropia:

integrando a eq. (35) e a menos de uma constante temos,

$$s = \alpha \left[\frac{U}{\beta} \ln \frac{U}{\beta} - \left(1 + \frac{U}{\beta}\right) \ln \left(1 + \frac{U}{\beta}\right) \right]$$

considerando os limites experimentais e as constantes C e C temos,

$$s = - \frac{C_2}{C_1} \left[\frac{U}{C_2 \nu} \ln \frac{U}{C_2 \nu} - \left(1 + \frac{U}{C_2 \nu}\right) \ln \left(1 + \frac{U}{C_2 \nu}\right) \right] \quad (38)$$

Esta é a expressão para a entropia da radiação monocromática que está de acordo com a lei de Deslocamento de Wien. Esta equação é importante para uma comparação que Planck fará a partir de sua abordagem probabilística (III.11):

Considerando,

- N ressonadores com frequência ν
- N' ressonadores com frequência ν'
- N'' ressonadores com frequência ν''
- ...

$$N, N', N'', \dots \gg 1$$

Considerando, ainda, uma grande distância entre eles, meio diatêrmico, onde a velocidade é a da luz (c) e blindado por paredes refletoras.

Tem-se que a energia total E_t será: $E_t = E_r + E_o$, onde E_r corresponde a energia de radiação (em movimento) e E_o a energia de vibração dos ressonadores. Planck questionou como a energia estaria distribuída entre as vibrações dos ressonadores e entre as diferentes cores (λ) de radiação do meio e qual seria a temperatura do sistema. Fez as seguintes definições:

a energia E para os N ressonadores com frequência ν

$$\begin{array}{lll} E' & N' & \nu' \\ E'' & N'' & \nu'' \end{array}$$

e assim por diante, obtendo: $E_o = E + E' + E'' + \dots$

Se E é considerada como quantidade divisível continuamente, então, a distribuição é possível de infinitas maneiras. Considera, no entanto, a energia E como um número muito bem definido (um número discreto) de partes iguais (cada parte com valor ϵ). É necessário, então, determinar a probabilidade W de N ressonadores de frequência ν terem energia total de vibração U_N :

$$U_N = P\epsilon$$

W = número de possíveis distribuições dos P elementos de energia ϵ dos N ressonadores (Planck, como Boltzmann, chama estas distribuições de configurações)

pelas leis da probabilidade:

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

sendo $N \gg 1$ e usando a aproximação de Stirling:

$$N! \approx (N/e)^N$$

$$W = \frac{(N + P)!}{N! P!} \approx \frac{(N + P)^{N+P}}{N^N P^P} \quad (39)$$

Adotando a visão de Boltzmann, Planck estabelece a seguinte relação entre entropia e probabilidade:

$$S = k \ln W \quad (40)$$

onde k é a hoje chamada constante de Boltzmann. Esta equação foi apresentada por Planck em 1901 (Ann. Phys., 4, 1901). No entanto, em sua conferência à Sociedade Alemã, apresenta fórmula similar.

Calculará uma equação para a entropia a partir de (40) para, então, compará-la com (38). De (39):

$$\ln W = (N + P) \ln (N + P) - N \ln N - P \ln P$$

$$\ln W = N \left[\left(1 + \frac{P}{N}\right) \ln \left(1 + \frac{P}{N}\right) - \frac{P}{N} \ln \frac{P}{N} \right]$$

sendo $U_W = NU$ e $U_W = P\mathcal{E}$, então, $P/N = U/\mathcal{E}$ e

substituindo o $\ln W$ em (40):

$$\frac{S}{N} = k \left(1 + \frac{U}{\xi}\right) \ln \left(1 + \frac{U}{\xi}\right) - \frac{U}{\xi} \ln \frac{U}{\xi} \quad (43)$$

Esta equação deve ser idêntica a eq. (38) e para isto é necessário que ξ seja proporcional a ν e $k = C_2 / C_1$, assim, Planck estabelece que:

$$\xi = h\nu \quad (42)$$

Sobre a constante h introduzida (onde $h = C_2$), A. Hermann reproduz o seguinte trecho escrito por Planck:

"A constante C_2 , que é independente das características do oscilador, eu designei de h e já que tem a dimensão do produto de energia e tempo, eu chamei de quantum elementar de ação em contraste com o elemento de energia $h\nu$." (III.7 - pg. 19)

Planck chega, portanto, ao resultado procurado. Em suas palavras:

"... Depois de algumas semanas do trabalho mais 'estressante' de minha vida, a escuridão saiu e uma inesperada visão começou a aparecer." (III.2 - pg.106)

Talvez, ele não tivesse, na época, a noção das transformações que esta teoria, mais tarde desenvolvida na teoria da mecânica quântica, traria.

Com as novas constantes h e k introduzidas sua lei de distribuição espectral de energia para o corpo negro (ou lei de radiação) torna-se:

$$U = \frac{h\nu}{\exp(h\nu/kT) - 1}$$

No final de seu trabalho (III.11), Planck fixa a relação entre a constante k e a constante universal dos gases R e o número de Avogadro.

Os valores das constantes k e h são obtidos a partir das medidas experimentais de F.Kurlbaum e de O.Lummer e E.Pringsheim, sendo $k = 1,346 * 10^{-16}$ erg/K e $h = 6,55 * 10^{-27}$ erg seg (hoje temos $k = 1,38 * 10^{-16}$ erg/k e $h = 6,63 * 10^{-27}$ erg seg).

Planck suspeita, então, que suas constantes possam ter caráter de constantes universais tais como a carga fundamental do elétron e a velocidade da luz. Entretanto, o papel das constantes das teorias físicas é, ainda hoje, uma questão complexa e aberta.

III.6 - DISCUSSÃO

A lei de radiação de Planck se baseou no teorema que considera a entropia de um sistema de ressonadores com uma dada energia como proporcional ao logaritmo do número total

de possíveis configurações para dada energia (o que equivale a sua fórmula para a entropia). Segundo ele este teorema pode ser desmembrado em dois:

"(1) A entropia de um sistema num dado estado é proporcional ao logaritmo da probabilidade deste estado, e (2) A probabilidade de cada estado é proporcional ao número de configurações correspondentes, ou, em outras palavras, qualquer configuração definida é tão provável quanto qualquer outra configuração." (III.11 - pg.87)

Não há dúvida, portanto, da importância da interpretação de Boltzmann para o desenvolvimento da teoria quântica. Schemberg aponta para isto:

"Boltzmann, de certo modo, foi um precursor da teoria quântica. Tinha um sentimento muito vivo de que deveria haver descontinuidade, e que sem a introdução de descontinuidade, não se poderia resolver os problemas da termodinâmica e da mecânica estatística. (...) Ele já havia até mesmo usado certos esquemas descontínuos, se bem que meramente como artifício de cálculo, não tendo chegado ainda à idéia dos quanta." (III.6 - pg.107)

Planck refere-se a Boltzmann ao tomar a abordagem Probabilística da 2a. lei da termodinâmica, refere-se também ao apoio dado, em carta, por Boltzmann a suas idéias (carta esta que parece ter sido destruída conjuntamente com outros

trabalhos de Planck durante a guerra, quando sua casa foi incendiada) (III.4). É certo, portanto, que Planck tinha conhecimento profundo dos artigos de Boltzmann.

Se compararmos a dedução feita por Planck com a de Boltzmann em 1877 (vide capítulo II) veremos que Planck segue o mesmo procedimento. Planck toma, como Boltzmann, elementos de energia, sem, no entanto, tomar seu limite e leva-los a se relacionarem de forma contínua. Será que Planck não tinha também, no início de sua dedução, a intenção de tomar este limite? No entanto, em sua derivação Planck percebeu a necessidade de tratar a energia de forma discreta.

Ao compararmos estas duas deduções verificamos que a de Planck diferiu da de Boltzmann não só ao não tomar o limite dos elementos de energia como também na interpretação do W , ou seja, na abordagem probabilística. M.Klein (III.8), A.Hermann (III.7) e M.Jammer (III.5), apontam para o fato de que Planck tomou o número total de configurações (dados os valores de energia de cada molécula individual compatíveis com dada distribuição, como Boltzmann) e o fez por definição igual à probabilidade do estado correspondente (W) enquanto para Boltzmann W era o número de configurações, ou seja, era proporcional à probabilidade de um estado em comparação com outro. Assim, a abordagem probabilística de Planck diferiu da de Boltzmann ao associar W diretamente com a entropia de

todos os osciladores no estado de equilíbrio sem maximizá-la.

Com Planck, o caminho iniciado por Carnot e Clausius, que suscitou dúvidas a respeito do determinismo absoluto da mecânica, que possibilitou Boltzmann a dar um grande passo ao introduzir a probabilidade e gerar com isso uma séria controvérsia, fechou um ciclo. Fechou um ciclo ao abrir outro com grandes questionamentos e que configuraram uma nova etapa revolucionária na ciência.

O que significava o quanta de energia? Seu significado talvez tenha assustado os cientistas da época, que preferiam exaurir as teorias vigentes como veremos no item seguinte. E a descontinuidade, os quanta, que, no entanto, trazem novos fundamentos teóricos para a física.

III.6.a - Teorema da Equipartição da Energia

Uma questão bastante levantada pelos historiadores da ciência (II.4, III.5, III.7, III.8 e III.12) diz respeito à questão do teorema da equipartição da energia. Partindo deste teorema, Lord Rayleigh chegou a sua própria lei de radiação. Esta lei também era compatível com a lei de deslocamento de Wien mas não com os resultados experimentais. O interesse sobre essa lei de radiação era grande por ela não implicar numa ruptura com a física clássica.

O teorema da equipartição da energia teve sua origem num artigo de JJ. Waterston apresentado em 1845 à British Royal Society e por ela rejeitado. Lord Rayleigh, no entanto, percebeu sua importância e devido à sua interferência o teorema foi publicado em 1850. Maxwell e Boltzmann o desenvolveram e generalizaram. M. Jammer (III.5) resume este teorema da seguinte forma: a energia cinética total de um sistema em equilíbrio é dividida igualmente ($kT/2$) entre os diversos graus de liberdade. Apesar de ser compatível com certos resultados da teoria cinética, esse teorema levava a um resultado teórico para a relação entre a capacidade térmica a volume constante e a pressão constante (C_v/C_p) diferente do experimental.

A partir deste teorema Lord Rayleigh deduziu sua lei de radiação com justificativa na teoria física e de uma forma muito mais clara do que a lei de radiação de Planck. A lei de Rayleigh, que foi posteriormente corrigida por Jeans (e por isso chamada de Rayleigh - Jeans), surgiu antes da dedução de Planck. Os historiadores da ciência citados consideram que apesar de Planck ter acesso, ou mesmo conhecimento, a esses estudos, ele não se aprofundou nele ou pela sua não familiaridade com os métodos da mecânica estatística ou pela sua não simpatia pela teoria molecular ou, ainda, pela sua convicção do poder da abordagem termodinâmica baseado no conceito de entropia. O que importa, no entanto, é que indo numa direção diferente da do

teorema da equipartição da energia; Planck deu um passo revolucionário para a física.

III.6.b - Uma Nova Teoria

Durante algum tempo a lei de Rayleigh - Jeans permanecia como uma espécie de esperança, já que seu resultado não divergia, como se dava com a lei de Planck, dos parametros da física clássica. Pais (III.12), aponta que Einstein sempre questionou a dedução de Planck e fez uma dedução própria da lei de radiação chegando ao resultado de Rayleigh - Jeans. No entanto, sua conclusão atestava que apesar de sua dedução estar correta teoricamente a de Planck era correta experimentalmente.

Sua reclamação era de que Planck partiu de equações coerentes com a mecânica clássica (particularmente a eq.29) para chegar numa equação que rompe com esta. Além disto Planck apresentava uma dedução da equação da entropia a partir da interpolação de dois limites experimentais e não a partir de bases teóricas. Quanto a eq.29, Einstein chegou à conclusão que ela era válida também na teoria quântica (1906).

Quanto a interpolação das fórmulas, podemos perguntar hoje: haveria jeito de se romper com a física clássica a partir de suas próprias equações? Não parece lógico que o rompimento ou a ampliação de uma teoria venha através dos dados experimentais, por exemplo, através de medidas mais

precisas que desvendam fenômenos novos? Que no início não seja possível a clareza, já que o que se apresenta é o novo e o ainda não conhecido?

Einstein (III.12), em 1918, considerava que apesar da teoria quântica ter encontrado uma nova base conceitual para a teoria física, ainda estava longe de se apresentar como uma solução satisfatória. De fato, a teoria quântica ainda levou algum tempo para se estruturar solidamente, para isto contou com os trabalhos de Einstein sobre o efeito fotoelétrico e sobre o calor específico dos sólidos. Na década de 30, já encontramos uma teoria bem estabelecida que contava com os trabalhos de Bohr, Heisenberg, Dirac, L. de Broglie e Schroedinger.

O trabalho de Planck descrito espelha a situação característica de momentos de criação. O novo é totalmente desconhecido e sua descoberta implica em relações e conceituações dúbias que só são explicitadas e aperfeiçoadas com a prática experimental e teórica posteriores. Este momento nebuloso não diminui de forma alguma o mérito da descoberta ou da formulação, ao contrário, aí está o grande mérito: o de se permitir trilhar pela penumbra sem a certeza e coerência dos fatos e daí extrair o novo que, mesmo mais tarde modificado, é o primeiro passo para as transformações.

Nesta nova etapa ainda há muitas questões abertas. Qual o significado da constante h de Planck? Como se conciliar a

mecânica quântica com a teoria da relatividade que se baseia no contínuo espaço tempo?

Capitulo IV

DISCUSSÃO E CONCLUSÃO

APLICAÇÃO PARA O ENSINO DE UM PROGRAMA EM EPISTEMOLOGIA DA FÍSICA

Vimos no período estudado, o século passado até o início do nosso, uma evolução do significado físico do conceito de entropia que originou uma transformação na representação de mundo pelos físicos. A física clássica é incorporada por uma teoria mais abrangente, a física moderna, que responde a questões não respondidas pela teoria antiga.

Pensar a ligação entre o conceito de entropia e o estabelecimento da quantização da energia elucida aspectos importantes do caminho existente entre um e outro.

A entropia nasce com aspectos de dualidade: ela restringe a 1ª lei da termodinâmica ao estabelecer direções nos processos termodinâmicos e, ao mesmo tempo, amplia esta lei ao precisar as possibilidades de transformação de energia em trabalho.

Com este novo conceito surge a questão da preferência da natureza por processos com direção definida. Do que se trata esta preferência? Se trata do fato inexorável de que os processos que ocorrem espontaneamente na natureza são irreversíveis. Como compreender os processos irreversíveis se a teoria mecânica vigente garantia que os processos

físicos podiam seguir tanto a direção de ida como a de volta? Não foi sem razão que a questão da irreversibilidade dos processos espontâneos causou tanta polêmica.

A solução configurada foi a introdução da probabilidade e da estatística. A irreversibilidade foi entendida como uma questão de probabilidade. Não era possível provar, com base nas leis causais do determinismo mecanicista, nem que os processos eram reversíveis nem que eram irreversíveis, mas sim que, com uma probabilidade muito grande, são irreversíveis.

Zermelo apontou para o fato de que definir de uma forma absoluta se os processos são reversíveis ao se considerar um tempo infinitamente longo não só não é possível como também não interessa já que, num tempo suficientemente longo, a experiência concreta nos mostra que os processos espontâneos são irreversíveis. No entanto, o fato destes processos ocorrerem de forma irreversível é de extrema importância já que implicam na necessidade de uma relação mais ampla que a de causa e efeito bem como de uma teoria que englobe esta relação. Planck aponta para isto ao dizer que a irreversibilidade é a maior diferenciação dos fenômenos e processos físicos.

Assim, a 2ª lei da termodinâmica espelha a irreversibilidade dos processos espontâneos da natureza. A compreensão deste aspecto do conceito de entropia se deu com a introdução de uma nova relação mais ampla que a de

causalidade: a relação probabilística onde já não é mais possível se determinar precisamente a evolução dos estados de um sistema mas sim as possibilidades desta evolução. A relação causal passa a ser caso particular da relação probabilística, apesar de ser, em essência, diferente dela.

Pensar na existência simultânea do quantum (ou de valores discretos) e do contínuo dentro de uma relação de probabilidades é mais coerente do que dentro da relação causal. Atentar para isto é importante na medida que ressalta o significado do conceito de entropia não só em termos de sua ligação mais direta com a derivação da quantização da energia como em termos de seu significado intrínseco.

O desenvolvimento da teoria originada com a descoberta dos quanta de energia traz outros pontos revolucionários em relação a antiga teoria da mecânica: a vinculação entre sujeito e objeto e a dualidade onda partícula. Na teoria da mecânica quântica não é possível a realização de medidas experimentais sem levar em consideração a interferência do observador. Também, a partir desta teoria, sabe-se que as partículas têm propriedades ondulatórias bem como as ondas (por exemplo, a radiação) têm propriedades corpusculares.

Podemos, agora, responder às questões colocadas na introdução desta dissertação. A fronteira entre a física clássica e a moderna contém não só a diferença teórica entre os processos reversíveis e irreversíveis mas o fato dos

processos espontâneos da natureza serem irreversíveis. A irreversibilidade destes processos não consegue ser compreendida através de bases puramente mecanicistas. A fronteira entre elas é em si uma mudança de atitude perante a ciência e o método científico, já que se passa a vincular o sujeito com o objeto, já que se trata elétron e radiação de forma dual como onda e partícula. Importante ressaltar que a física clássica não perde seu significado nem sua validade, apenas mostra-se restrita.

Mais importante, no entanto, que estabelecer esta fronteira de forma precisa e bem definida é a compreensão do novo tipo de pensamento e postura que ela traz. Põe fim à necessidade do pensamento positivista, sem, no entanto, anulá-lo, posto que faz parte da história, e abre a possibilidade para uma postura dialética entre ciência e natureza, cientista e ciência ou cientista e natureza. Esta postura dialética coloca o Homem como integrante da realidade, não só como observador.

Esta nova forma de realidade possibilitou o avanço concreto da ciência, particularmente no que diz respeito aos fenômenos microscópicos, e da tecnologia. Por outro lado abriu novos caminhos, fontes de pesquisa nas ciências físicas.

IV.1 - APLICAÇÃO PARA O ENSINO

A discussão acima já indica a contribuição para o ensino que pretendemos. Expressa o resultado de um mergulho num dado momento da história científica que me possibilitou emergir com uma compreensão mais clara acerca de conceitos e do pensamento científico bem como com uma postura científica amadurecida. Foi esta vivência que me permitiu entender a importância deste tipo de pesquisa não só como formação de professores como mesmo de estudantes do 3o. grau que visam a carreira científica.

Neste sentido, propomos este texto apresentado como dissertação de mestrado como subsídio tanto a professores de todos os graus como a estudantes de física do 3o. grau.

Destrinchamos a origem e evolução da 2a. lei da termodinâmica. Com isto e aproveitando trabalhos anteriores de Katya Aurani e Amélia Império Hamburger, reorganizamos formas de compreensão do conceito de entropia. Apresentamos a introdução da análise estatística trazido por este conceito e suas implicações. Traçamos detalhadamente o cálculo termodinâmico da quantização da energia de Planck e destacamos aspectos e formas de compreensão tanto da física moderna quanto da clássica.

Estes pontos contribuem para o ensino como subsídio histórico, epistemológico e conceitual. Entendemos este subsídio através de nosso próprio processo de pesquisa:

buscamos elementos para pensar criticamente que nos capacite a reformular e reorganizar conteúdos científicos. Esta busca procura ir além dos raciocínios lógicos formais. Procuramos uma postura ampla e dinâmica perante a ciência que permita ao professor ou ao cientista a disponibilidade perante o conhecimento. Disponibilidade esta, essencial para a discriminação e orientação das diferentes formas de pensamento dos alunos e da própria ciência. (f)

Entendemos necessária a introdução de aspectos básicos do pensamento da física moderna no 2o. grau. Pretendemos na abordagem aqui traçada, apresentar recursos para tal. A maioria dos cursos secundários de física têm apenas os tópicos da física clássica em seu curriculum, não possibilitando, portanto, o contato e a aprendizagem dos alunos sobre a realidade atual da física. Com isto amplia-se a distância entre a vida destes estudantes e esta ciência dificultando, portanto, sua assimilação e aprendizagem.

Essa necessidade se faz não só para que se aprenda os princípios da física moderna e assim a noção do que é a física do presente como, também, para que se aprenda a diferença de postura científica trazida por essa nova abordagem.

Quanto aos estudantes de 3o. grau o conhecimento da história e epistemologia da ciência se faz necessário em sua formação. A compreensão dos conteúdos da ciência, tanto teóricos como experimentais, se dá de maneira muito mais



fácil e harmônica se houver a noção ou o conhecimento de sua origem, seus limites e sua história.

O tema aqui tratado tem sua importância peculiar por representar o início de uma revolução científica. Assimilar as diferenças de concepção e método deste período é indispensável a qualquer um que almeje ser cientista.

A experiência adquirida com este trabalho e no nosso grupo nos indica a necessidade de incorporar disciplinas sobre filosofia e história da ciência no ensino de física do 3o. grau. No caso das universidades, em que há departamentos de história e filosofia, a interdisciplinaridade deve ser favorecida.

Como exemplos de possibilidade de aplicação concreta deste programa de epistemologia da física no ensino, particularmente no que se refere à esta dissertação, temos:

- texto e roteiro de curso de formação de professores de física do 2o. grau da rede estadual oferecido pelo Instituto de Física da Universidade de São Paulo (USP) ou por outros. A experiência que temos de participação nestes cursos foi sempre favorável. Participamos oferecendo cursos sobre energia e entropia (1987 e 1988), onde utilizamos a tese de K. Aurani como bibliografia (I.1) e as discussões com os Professores foram sempre frutíferas.

- texto para discussão em aula do curso de Evolução dos Conceitos da Física ou similar no curso de graduação em

física. Este curso foi ministrado em 1986, 1987 e 1988 pela Prof. Amélia Hamburger que utilizou, neste ano, a tese de K. Aurani (I.1) entre os textos didáticos.

- subsídio para elaboração de painéis de divulgação científica tais como os já elaborados em exposições organizadas pelo Programa Ciência e Educação da USP (PCE). Temos a experiência de duas exposições já organizadas, "1a. Exposição de Tecnologia: Energia" - Museu de Ciência e Tecnologia - 1987 (organizada pelo IFUSP e pela CESP) e "Campos, Ondas e Partículas" - Escola Politécnica - 1988 (organizada pelo PCE), onde elaboramos e organizamos a seção de Termodinâmica.

ANEXO A

DEMONSTRAÇÕES

As demonstrações apresentadas se baseiam nas deduções apresentadas por Planck em seu livro "Theory of Heat" (III.4). Utilizamos, também, passagens apresentadas por T.Kuhn (II.4). Muitas vezes não conservamos a notação original.

A.1. EQUAÇÃO (26)

Tomemos uma cavidade com paredes totalmente absorventes (corpo negro) a uma temperatura fixa T e que tenha seu interior repleto de energia devido a radiação de raios que englobem todos os comprimentos de onda. Se esta radiação se encontrar em equilíbrio, tanto com o interior como com as paredes, então, a taxa de energia irradiada de qualquer superfície ou unidade de área independe de sua posição ou orientação na superfície. O corpo será homogêneo e isotrópico.

Tomando dois elementos de superfície que distem r , e de áreas $d\sigma$ e $d\sigma'$ (que são chamadas de superfícies focais), sendo que $r \gg d\sigma$ e $r \gg d\sigma'$ e seja θ o ângulo entre a reta normal à esta superfície e a reta r que liga as duas superfícies. Supondo que de cada ponto de $d\sigma'$ sai um feixe definido até cada ponto de $d\sigma$ e vice-versa.

A energia irradiada num intervalo de tempo (dt) de $d\sigma$ a $d\sigma'$, será:

$$K d\sigma \cos\theta d\Omega dt$$

onde K é a intensidade específica de radiação, é positiva e dependente da posição, da direção e do tempo e $d\Omega$ corresponde ao ângulo sólido. Se K for constante, as duas superfícies irradiam a mesma energia para a outra.

A radiação total para um dos lados do cone será:

$$\int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi/2} K \cos\theta \sin\theta d\theta d\sigma dt$$

se K constante,

$$\int_0^{\pi/2} \cos\theta \sin\theta d\theta = 1/2$$

$$dE = \left(\int_0^{2\pi} 1/2 K d\varphi \right) d\sigma dt$$

$$dE = K \pi d\sigma dt$$

Todos os comprimentos de onda contribuem para o fluxo total de radiação e podemos representar a intensidade total de radiação por:

$$K_\lambda = \int_0^\infty K_\lambda d\lambda$$

onde $K_\lambda d\lambda$ é a intensidade de radiação com comprimento de onda entre λ e $\lambda + d\lambda$.

A energia emitida num intervalo de tempo dt de um elemento de superfície $d\sigma$ para outro paralelo a $d\sigma'$, considerando-se $d\sigma' \gg d\sigma$:

$$dE = K d\sigma' d\Omega dt$$

Tomando a velocidade da radiação no meio como q , a energia preencherá o espaço de um paralelepipedo com volume correspondente a:

$$V = d\sigma' q dt$$

A densidade de energia será:

$$du = dE / V$$

$$du = k d\sigma' d\Omega dt / d\sigma' q dt$$

$$du = k d\Omega / q$$

$$u = 1/q * \int_0^{2\pi} \int_0^\pi K(\theta, \varphi) d\varphi \sin\theta d\theta$$

se K constante, $u = 4\pi K / q$.

Passando a considerar a frequência ν e a polarização das ondas, suporemos $d\nu$ suficientemente pequeno e portanto uma radiação monocromática ou homogênea. Se considerarmos dois planos perpendiculares de vibração (existindo então a polarização):

$$K = \int_0^\infty (K_y + K_y') d\nu$$

para ondas não polarizadas,

$$K_{\nu} = K'_{\nu}$$

$$K = 2 \int_0^{\infty} K_{\nu} d\nu$$

e

$$u_{\nu} = 8 \pi K_{\nu} / \rho \quad (23)$$

A.2. LEI DE KIRCHHOFF

Para deduzirmos a Lei de Kirchhoff as seguintes considerações são importantes:

Numa substância fisicamente homogênea e isotrópica, a energia total emitida num tempo dt pelo elemento de volume dZ na direção de $d\Omega$ com frequência entre ν e $\nu + d\nu$ será:

$$dE_e = 2 e_{\nu} dt dZ d\Omega d\nu$$

$$dE_e = 8 \pi dt dZ \left(\int_0^{\infty} e_{\nu} d\nu \right)$$

para uma polarização linear e e_{ν} representando o coeficiente de emissão da substância. A emissividade além de depender de ν depende também do estado da substância, para simplificarmos consideraremos um estado térmico de equilíbrio e $e_{\nu} = e_{\nu}$ (densidade, natureza química, T, ν).

A energia total absorvida em dt pelo elemento de volume dZ na direção $d\Omega$ com frequência entre ν e $\nu + d\nu$,

será a energia de radiação que entra neste volume vezes o coeficiente de absorção do corpo a_v :

$$dE_a = 2 K_v a_v dt dz d\Omega dv$$

O elemento de volume dz é equivalente à largura mínima s vezes $d\sigma$. Pode-se escrever então que:

$$dE_a = 2 k_v a_v s dt d\sigma d\Omega dv$$

Quando $a_v = 0$, temos uma substância completamente transparente.

A lei de Kirchhoff é encontrada da seguinte forma:

Considerando um meio homogêneo, isotrópico e adiabático, não necessariamente negro, com coeficiente de absorção a_v finito e de emissividade e_v também finito. Para cada feixe de raios a partir de um elemento de superfície $d\sigma$ divergindo num cone $d\Omega$ existe outro feixe exatamente similar ao primeiro só que em direção oposta e convergindo para o elemento de superfície $d\sigma'$. O corpo está em equilíbrio e a radiação se mantém inalterada já que cada elemento de superfície absorve o mesmo que emite.

Tomando-se um elemento de volume dz na forma de um paralelepípedo retangular com $dz = s d\sigma$, temos durante um tempo t :

$$dE_e = 2 e_v t s d\sigma d\Omega dv$$

$$dE_{\nu} = 2 K_{\nu} a_{\nu} t s d\Omega d\nu$$

Igualando as duas equações, temos a Lei de Kirchhoff:

$$K_{\nu} = e_{\nu} / a_{\nu} \quad (22)$$

Planck demonstra que a equação (22) é válida tanto na região próxima à superfície como nas regiões distantes desta.

Nos casos onde o meio é diatêrmico, a relação (22) não é válida. Neste caso, $a_{\nu} = 0$ e $e_{\nu} = 0$. O que ocorre teoricamente neste caso é que K_{ν} pode assumir qualquer valor. Isto implica que há mais de um valor máximo da entropia, o que corresponde a diferentes estados de equilíbrio térmico. Existe, porém, um máximo absoluto que corresponde ao estado de equilíbrio absoluto ou estável. Os outros correspondem a estados de equilíbrio instável. Se este estado de equilíbrio instável for perturbado, ele tenderá sempre, segundo a 2ª Lei da termodinâmica a um estado de equilíbrio mais estável.

O desenvolvimento matemático se dá da seguinte forma:

Rodeia-se o meio com diferentes tipos de paredes fixas de qualquer material. As paredes devem ser finas o suficiente para nenhum raio poder penetra-las seja pelo lado interno seja pelo externo. As paredes devem estar a uma temperatura T uniforme e definida, o que determinará o

estado estacionário (termodinamicamente em equilíbrio). Para facilitar os cálculos supõe-se superfícies planas e lisas.

A energia da radiação não polarizada, com frequência entre ν e $\nu + d\nu$ que se dirige a partir do interior do meio no tempo dt sobre o elemento de superfície $d\sigma$ de uma parede através do elemento de um cone $d\Omega$ com um ângulo em relação à reta normal à parede será

$$2 K_\nu d\nu d\sigma \cos\theta d\Omega dt$$

Considerando J_ν como referente a radiação linearmente polarizada:

$$J_\nu = K_\nu d\nu \cos\theta d\Omega$$

A energia absorvida será:

$$2 J_\nu d\sigma dt \quad (1')$$

A emitida:

$$2 \epsilon_\nu d\nu d\sigma \cos\theta d\Omega dt \quad (2')$$

onde ϵ_ν corresponde a "emissividade espectral" ou "emissive power".

A energia refletida será:

$$2 J_\nu \rho_\nu d\sigma dt \quad (3')$$

Onde ρ_ν é o coeficiente de reflexão da parede para determinada direção. Então:

ρ_ν = intensidade de radiação da onda refletida /
intensidade de radiação da onda de incidência

$$(1') = (2') + (3')$$

$$2 K_\nu d\nu \cos \theta d\Omega d\sigma dt = 2 \mathcal{E}_\nu d\nu \cos \theta d\sigma dt + 2 K_\nu d\nu \cdot \cos \theta d\Omega \rho_\nu d\sigma dt$$

$$K_\nu = \mathcal{E}_\nu + K_\nu \rho_\nu$$

$$K_\nu = \mathcal{E}_\nu / (1 - \rho_\nu)$$

Considerando A_ν como a absorção espectral ou "absortive power"

$$A_\nu = 1 - \rho_\nu$$

Finalmente,

$$K_\nu = \mathcal{E}_\nu / A_\nu \quad (37)$$

que é a lei de Kirchoff em sua forma mais geral.

No caso do corpo negro:

$$\rho_\nu = 0$$

$$A_\nu = 1$$

$$K_\nu = \mathcal{E}_\nu$$

A.3. Lei de Stefan - Boltzmann

Considerando a radiação confinada a um corpo negro de volume variável como, por exemplo, um cilindro de volume V fechado por um pistão móvel.

Se existir pressão devido à radiação, aumentando o volume do cilindro em dV então deve haver aumento de calor em dQ para manter a temperatura constante.

Partindo das equações

$$dQ = dU + pdV$$

$$U = uV$$

e utilizando os resultados de Boltzmann para a pressão devido à radiação isotrópica expressos pelas equações abaixo temos,

$$u = 4\pi K / a \quad (4')$$

onde a é uma constante, e

$$p = u / 3 \quad (5')$$

$$dQ = d(uV) + udV / 3 = Vdu + 4udV / 3$$

$$u = u(T, V)$$

$$dQ = V \frac{du}{dT} dT + V \frac{\partial u}{\partial V} dV + 4udV/3$$

$$Q = V \partial u / \partial T dT + (V \partial u / \partial V + 4u/3) dV$$

$$S = V/T \partial u / \partial T dT + (V/T \partial u / \partial V + 4u/3T) dV$$

segundo a lei de Kirchoff u depende apenas de T

$$\partial u / \partial V = 0$$

$$(\partial S / \partial T)_V = V/T \partial u / \partial T \quad e \quad (\partial S / \partial V)_T = 4u/3T$$

sabemos que: $\partial^2 S / \partial T \partial V = \partial^2 S / \partial V \partial T$

$$1/T \partial u / \partial T = -4u/3T + 4/3T \partial u / \partial T$$

$$\partial u / \partial T = 4u/T$$

$$\int du/u = 4 \int dT/T$$

$$\ln u + a = 4 \ln T + b$$

e finalmente,

$$u = \sigma T^4 \quad (24)$$

A.4. LEI DE DESLOCAMENTO DE WIEN

Toma-se a radiação dentro de um cilindro fechado por um pistão móvel, onde tanto o cilindro como o pistão são perfeitamente refletores. Como a reflexão é total, a distribuição de energia inicial se mantém constante a não ser que o pistão se mova.

Usando a 2a. lei da termodinâmica, Wien mostrou que a partir de um estado onde a radiação estivesse em equilíbrio a uma dada temperatura, ela permaneceria em equilíbrio ao se movimentar o pistão devido ^{a um} consequente aumento ou

diminuição da temperatura. Utilizando um filtro ele mostrou que se a radiação se afastasse do equilíbrio isto implicaria em conversão direta de calor em trabalho.

Aumentando-se o volume adiabaticamente, a energia correspondente a cada comprimento de onda se reduz devido à energia gasta para empurrar o pistão. O comprimento de onda de qualquer radiação refletida será aumentado pelo efeito Doppler transferindo energia de um certo comprimento de onda para outro. Portanto, a distribuição de energia é alterada.

Quantitativamente isto implicava em duas relações:

Primeiro, que ao se comparar funções dependentes do comprimento de onda em duas temperaturas, deve-se trabalhar com dois comprimentos de onda, tal que:

$$\lambda' T' = \lambda T$$

onde λ representa o comprimento de onda na faixa entre λ e $\lambda + d\lambda$.

Segundo, que a intensidade de radiação específica para um comprimento de onda se relaciona com a temperatura da seguinte forma:

$$K_\nu / K_{\nu'} = T^6 / T'^5$$

Estas duas relações implicavam que:

$$K_\lambda = \lambda^5 F(\lambda T) \text{ ou } K_\lambda = T^5 f(\lambda T)$$

da equação (4'):

$$u = 4 \pi K / a$$

então,

$$u(\lambda, T) = 4 \pi K \lambda / a = \lambda^{-5} F(\lambda, T)$$

ou em termos substituindo o comprimento de onda pela frequência:

$$u(\nu, T) = 4 \pi K \nu / a = \nu^3 f(\nu/T)$$

comparando (4^a) com (23) temos:

$$a = c^3 / 2$$

e finalmente a relação:

$$u(\nu, T) = \frac{8 \pi \nu^3}{c^3} f(\nu/T) \quad (26)$$

Podemos derivar a equação de Stefan - Boltzmann a partir da integração de (26):

$$u(\nu, T) d\nu = b \cdot f(\nu/T) d\nu = b T \int x f(x) dx$$

onde b corresponde à constante que multiplica $f(\nu/T)$ na equação (26) e $\int x f(x) dx$ corresponde a um número puro.

NOTAS

a) Um aspecto importante a ser ressaltado é o estreito vínculo entre a produção científica e o contexto social. A pesquisa de Carnot se dá na procura de maior eficiência das máquinas a vapor que ao mesmo tempo foram um produto e tiveram papel essencial na Revolução Industrial. A obra de seu pai Lazare Carnot (1753 - 1823), por sua vez, também exemplifica que os conceitos científicos podem ter uma origem social como é o caso do conceito de trabalho. Lazare Carnot explicita isto quando argumenta em seu texto "Vis Viva et Machines" ("Principes Fondamentaux de L'Equilibre et du Mouvement", De Chapelet, Paris, 1803; in "Benchmark Papers on Energy / 1, Ed. B.Lindsay, 1975), que equivaler a força de sete homens á de um cavalo implica não na situação em que os homens puxam uma corda enquanto o cavalo puxa do outro, mas sim que os sete homens puxam, por exemplo, a mesma quantidade de água de um poço que um cavalo, no mesmo tempo. O que importa é a eficiência do esforço, ou seja, o trabalho realizado.

b) Estes tópicos sintetizam e reorganizam as noções sobre o conceito de entropia apresentados pelo conjunto de alunos (todos graduados ou graduandos em Física, Biologia ou Ciências) do curso "Origens do Conceito de Entropia - Historicidade do Conhecimento Científico" ministrado pela Prof. Amélia Império Hamburger no VII Simpósio Nacional de Ensino de Física (São Paulo - 1987). Neste curso foi feito o levantamento do significado do conceito de entropia (as respostas foram dadas oralmente). Verificamos que várias idéias diferentes foram apresentadas, espelhando, sempre, algum ângulo deste conceito. Constatamos que a discussão através de uma forma não axiomatizada possibilitou o aprofundamento da compreensão do conteúdo, o que permitiu não só uma mas várias formas de apresentação do conceito.

c) Essa pesquisa tinha interesse, também, por sua possibilidade de aplicação no setor industrial, na Alemanha do fim do século XIX, já que poderia fornecer um método de determinação precisa da temperatura dos fornos.

d) Existem, até hoje, várias interpretações dos fundamentos da teoria quântica. A discussão sobre a dependência entre sujeito e objeto nas investigações científicas ainda é polêmica, e, apesar de ser um assunto que enriquece e traz elementos novos para o pensamento científico, não será aprofundado nesta dissertação para não nos estendermos muito além do tema principal. O assunto é retratado, também, pela polêmica entre Borh e Einstein e pode ser encontrada no texto de Pais (III.12)

e) Numa tentativa de recuperar a conexão entre as duas leis da termodinâmica, foram elaborados painéis para as exposições "1a. Exposição de Tecnologia: Energia" (promovida pelo IFUSP, CESP - Museu de Ciência e Tecnologia - 1987) e "Ondas, Campos e Partículas" (promovida pelo Programa Ciência e Educação da USP - Escola Politécnica - 1988), onde a energia e entropia eram representadas como as duas faces de uma mesma moeda.

f) Estes objetivos fazem parte do programa do grupo "Epistemologia em Ensino" e consta de nosso projeto inicial (pedido de bolsa de mestrado) enviado para a FAPESP.

REFERENCIAS E BIBLIOGRAFIA

i.1 - Hamburger, A.I. - "Caderno de Ensino de Física I"
Publicações IFUSP - P/377 - 1982

i.2 - Hamburger, A.I. - "Epistemologia da Física para
Formação de Professores"
Suplemento Ciência e Cultura, vol.37, n.7, resumo II-B-14,
pg.205, 1985
a ser publicado

i.3 - Hamburger, A.I. - "Pesquisa sobre a Evolução de
Significado de Conceitos da Física"
Simpósio Latinoamericano sobre Alternativas de Ensino de
História da Ciência - 1987
Publicações IFUSP/P-578 - 1988

i.4 - Hamburger, A.I. - "Grupo de Pesquisa em Epistemologia
e Ensino de Física e História da Física no Brasil"
Relatório ao CNPq (bolsa de pesquisa e programa de
colaboração CNPq - CNRS) - 1988
a ser publicado

i.5 - Hamburger, A.I. - "Análise Crítica e Compreensão da
Origem e Evolução de Conceitos da Física"
em andamento

I.1 - Aurani, K. - "Ensino de Conceitos: Estudos das Origens
da Segunda Lei da Termodinâmica e do Conceito de Entropia a
Partir do Século XVIII"
dissertação de mestrado orientada por A.I.Hamburger
apresentada ao Instituto de Física e à Faculdade de Educação
da USP - 1985

I.2 - Carnot, S. - "Reflèxions Sur la Puissance Motrice du
Feu et Sur les Machines Proppres a Développer Cette
Puissance"
fac-simile da edição de 1824, A.Hermann and Fils - 1903(?)
1902(?) - Paris

I.3 - Clausius, R. - "On a Modified Form of the Second
Fundamental Theorem in the Mechanical Theory of Heat"
The London, Edinburg and Dublin Philosophical Magazine and
Journal of Science, fourth series - agosto 1856

I.4 - Clausius, R. - "On the Application of the Theorem of the Equivalence of Transformations to the Internal Work of a Mass of Matter" (1862)
em "The Second Law of Thermodynamics",
editado por J. Kestin, "Benchmark Papers on Energy", vol.5,
Dowden, Hutchinson and Ross Inc. - 1976

I.5 - Clausius, R. - "On Different Forms of the Fundamental Equations of the Mechanical Theory of Heat and their Convenience for Application" (1867)
em "The Second Law of Thermodynamics",
editado por J. Kestin, "Benchmark Papers on Energy", vol.5,
Dowden, Hutchinson and Ross Inc. - 1976

I.6 - Gibbs, J.W. - "Rudolf Julius Emanuel Clausius" (1889)
em "The Scientific Papers of J. Willard Gibbs"
New York - 1906; reimpresso 1961

I.7 - Klein, M - "Gibbs on Clausius"
Historical Studies in the Physical Science - 1969

II.1 - Klein, M - "The Development of Boltzmann's Ideas"
Acta Physica Austriaca - Suppl. X - 53 a 106 - 1973

II.2 - Boltzmann, L. - "Über die mechanische Bedeutung des zweiten Hauptsatzes der Wärmetheorie"
Wiener Berichte 53 - 1866 - 195
Reimpresso em Boltzmann L., Wissenschaftliche
Abhandlungen, ed. F. Hasenori - Leipzig, 1909 - 1, 9-33

II.3 - Boltzmann, L. - "Further Studies on the Thermal Equilibrium of Gas Molecules"
in "Kinetic Theory", Brush, S.G.
Pergamon Press, vol.2, 88-175, 1966
Originalmente: "Weitere Studien über das Wärmegleichgewicht unter Gasmolekülen"
Wiener Berichte 66 - 275 - 1872

II.4 Kuhn, T.S. - "Black-Body Theory and the Quantum Discontinuity. 1894 - 1912"
Clarendon Press - Oxford / Oxford University Press - New York - 1978

II.5 - Boltzmann, L. - "On the Relation of a General Mechanical Theorem to the Second Law of Thermodynamics"
in "Kinetic Theory", Brush, S.G.
Pergamon Press, vol.2, 188-193, 1966
Originalmente: "Über die Beziehung eines allgemeine mechanischen Satzes zum zweiten Hauptsatz der Wärmetheorie"
Sitzungsberichte Akad. Wiss., Viena, part II, 75, 67-73, 1877

- II.6 - Zermelo, E. - "On a Theorem of Dynamics and the Mechanical Theory of Heat" in "Kinetic Theory", Bruschi, S.G. Pergamon Press, vol.2, 208-217, 1966
Originalmente: "Über einen Satz der Dynamik und die mechanische Wärmetheorie" Annalen der Physik 57, 485-494, 1896
- II.7 - Boltzmann, L. - "Reply to Zermelo's Remarks on the Theory of Heat" in "Kinetic Theory", Bruschi, S.G. Pergamon Press, vol.2, 218 - 228, 1966
Originalmente: "Entgegnung auf die wärmetheoretischen Betrachtungen des Hrn. E.Zermelo" Annalen der Physik 57, 773-801, 1896
- II.8 - Zermelo, E. - "On the Mechanical Explanation of the Irreversible Processes" in "Kinetic Theory", Bruschi, S.G. Pergamon Press, vol.2, 218 - 228, 1966
Originalmente: "Ueber mechanische Erklärungen irreversibler Vorgänge" Annalen der Physik 59, 793-801, 1896
- II.9 - Boltzmann, L. - "On Zermelo's Paper 'On the Mechanical Explanation of the Irreversible Processes'" in "Kinetic Theory", Bruschi, S.G. Pergamon Press, vol.2, 238 - 245, 1966
Originalmente: "Zu Hrn. Zermelo's Abhandlung Ueber mechanische Erklärungen irreversibler Vorgänge" Annalen der Physik 60, 392-398, 1897
- II.10 - Boltzmann, L. - "Über die Beziehung zwischen dem zweiten Hauptsatze der mechanischen Wärmetheorie und der Wahrscheinlichkeitsrechnung respektive den Sätzen über das Wärmegleichgewicht" Wiener Berichte 76 - 1877 - 218
- II.11 - Klein, M. - "Mechanical Explanation at the End of the Nineteenth Century" xerox sem referência
- II.12 - Bohm, D. - "Sobre o Problema da Verdade e da Compreensão em Ciência" (1964) Trad. Amélia Hamburger Publicações IFUSP/P-578 - 1986
- III.1 - Blackmore, J.T. - "Ernst Mach - His Work, Life and Influence" University Col. Press, 1972

III.2 - Planck, M. - "A Survey of Physical Theory"
Dover Publications Inc. - New York - 1960

III.3 - Planck, M. - "A Scientific Autobiography"
in "Scientific Autobiography and Other Paper"
Williams and Norgate Ltd., 13-51, 1950
Originalmente: "Wissenschaftliche Selbstbiographie - 1948

III.4 - Planck, M. - "Theory of Heat"
em "Introduction to Theoretical Physics" - Vol.V
The Macmillan Company - 1949

III.5 - Jammer, M. - "The Conceptual Development of the
Quantum Mechanics"
McGraw - Hill Book Company, USA, 1966

III.6 - Schemberg, M. - "Pensando a Fisica"
Ed. Brasiliense, São Paulo, 1984

III.7 - Hermann, A. - "The Genesis of Quantum Theory (1899 -
1913)"
MIT Press, USA, 1971
Originalmente: "Fruhgeschichte der Quanten - theorie (1899 -
1913)"
Physik Verlag, Mosbach/Baden

III.8 - Klein, M. - "Max Planck and the Beginnings of the
Quantum Theory"
Archive for the History of Exact Science, 1, 459-470, 1962

III.9 - Trigg, G.L. - "The Origin of the Quantum Theory"
em "Crucial Experiments in Modern Physics", cap.2, 4-22
Crane, Russak and Company Inc. - New York - 1971

III.10 - Planck, M. - "On a Improvement of Wiens Equation
for the Spectrum"
in "Planck's Original Paper in Quantum Physics"
Germann and English Editions
Hans Kangro editor, Taylor and Francis Ltd., London, 35-37,
1972
Originalmente em Ann. Phys.1 (=306), 730, 1900

III.11 - Planck, M. - "On the Theory of the Energy
Distribution Law of the Normal Spectrum"
in "Planck's Original Paper in Quantum Physics"
Germann and English Editions
Hans Kangro editor, Taylor and Francis Ltd., London, 38-45,
1972
Originalmente em Verh. D. Phys. Ges.2,202, 1900

III.12 - Pais, A. - "The Science and the Life of Albert Einstein"
Oxford University Press - 1982

III.13 - Sommerfeld, A. - "Thermodynamics and Statistical Mechanics"
Academic Press Inc. - New York - 1956

IV.1 - Salinas, S. - "História da Mecânica Estatística"
em Cadernos de História e Filosofia da Ciência³ -1982- 28-42
Centro de Lógica e Epistemologia e História da Ciência -
UNICAMP