

Evolução dos Conceitos da Física

Do átomo grego ao átomo de Bohr



Luiz O.Q. Peduzzi

**Departamento de Física
Universidade Federal de Santa Catarina**

**Florianópolis, SC - 2015
(revisado em julho/2019)**

Como citar:

Peduzzi, L. O. Q. Do átomo grego ao átomo de Bohr. Publicação interna. Florianópolis: Departamento de Física, Universidade Federal de Santa Catarina, 2015 (revisado em julho de 2019). 205 p.

Disponível em: www.evolucaodosconceitosdafisica.ufsc.br

Agradecimentos

À Danieli Galvani, pela revisão ortográfica (parcial) do texto e a Alexandre Oliveira, pelas caricaturas da capa.

Sumário

Introdução

Introdução, 1

Referências Bibliográficas, 7

1. Do átomo grego ao átomo de Dalton: um percurso através da história da física e da química

1.1 Introdução, 10

1.2 A substância e a forma na composição de todas as coisas, 11

1.3 O atomismo, 15

1.4 As formas geométricas de Platão, 20

1.5 A retomada do atomismo a partir do século XVII: a natureza não tem horror ao vazio, 24

1.6 Da alquimia árabe à ascensão e queda do flogístico, 32

1.7 O atomismo de Dalton, 42

1.8 Um papel para a história, 53

1.9 Referências Bibliográficas, 56

2. Sobre o atomismo do século dezanove

2.1 Introdução, 62

2.2 Clausius e Thomson: as bases conceituais da termodinâmica, 67

2.3 O movimento browniano, 76

2.4 O átomo *não é* real: a rejeição de não observáveis em uma teoria científica, 80

2.5 Reversibilidade e irreversibilidade temporal, 83

2.6 A oposição científica e epistemológica de Boltzmann ao energetismo, 87

2.7 Referências Bibliográficas, 94

3. A espectroscopia, o elétron, os raios X e a radioatividade: prelúdio a uma nova física

3.1 Introdução, 98

3.2 Espectros: de Newton a Balmer, 102

3.3 Novas nuvens no céu da física clássica, 109

3.4 A descoberta do elétron, 110

- 3.5 Os raios X, 119
- 3.6 A radioatividade, 122
- 3.7 A experiência de Millikan, 129
- 3.8 Referências Bibliográficas, 132

4. quantum elementar de ação

- 4.1 Introdução, 136
- 4.2 A radiação de corpo negro, 138
- 4.3 A lei da radiação de Planck, 148
- 4.4 Obtenção das leis de Stefan-Boltzmann, Wien e Rayleigh-Jeans a partir da lei da radiação de Planck, 156
- 4.5 Dos “fotoelétrons” de Hertz aos estudos de Lenard, 159
- 4.6 O quantum de luz, 163
- 4.7 Reações aos quanta de luz, 168
- 4.7 Referências Bibliográficas, 170

5. átomo de Bohr

- 5.1 Introdução, 174
- 5.2 Os postulados de Bohr, 180
- 5.3 A quantização das órbitas e das velocidades no átomo de hidrogênio, 183
- 5.4 A quantização da energia e a primeira corroboração da teoria, 188
- 5.5 O modelo de Bohr para o hélio ionizado, 190
- 5.6 O modelo de Bohr para átomos de um elétron, 192
- 5.7 A teoria de Bohr e os espectros atômicos, 195
- 5.8 O princípio da correspondência, 196
- 5.9 À guisa de conclusão, provisória..., 200
- 5.10 Referências Bibliográficas, 204

Introdução

No prefácio à edição portuguesa do texto de Niels Bohr, “Sobre a constituição de átomos e moléculas”, editado pela Fundação Calouste Gulbenkian¹, J. L. Rodrigues Martins² faz uma interessante reflexão sobre o valor didático, cultural e epistemológico da história da ciência a partir do XII Congresso Internacional de História da Ciência realizado em Paris, no ano de 1968. Logo ao início, ele ressalta que:

(...) mais uma vez se reacendeu o debate tantas vezes renovado entre os que defendem o extraordinário interesse pedagógico, o iniludível significado cultural e o relevante alcance epistemológico da História da Ciência, e os que a relegam para uma posição apagada e secundária, simples fonte de valores emotivos, ou gratuita curiosidade intelectual para as horas de repouso e disponibilidade de espírito, numa posição duplamente marginal: marginal em relação à História Geral e marginal em relação à própria Ciência; mais uma vez, se abriu o debate oportuno entre os que propugnam a prevalência de uma autêntica História da Ciência em todos os cursos de um Ensino Superior de vocação universitária, integrado numa pedagogia polivalente, personalista e cultural, de tonalidade fortemente humanista, verdadeira Escola formadora de Homens, abertos a todas as frentes da Cultura, e os que defendem apenas, ou em primeiro lugar, um Ensino Superior de vocação tecnocrática, orientado predominantemente para uma visão de realidade mais polarizada, diferenciadora, linear, acutilante e instrumental, fecunda Fábrica de Técnicos, marcados por imperativos de eficiência e de produtividade, mas amputados de todas as dimensões humanas que não apontem diretamente para uma orientação profissional (...).³

Continuando a discorrer sobre o significado das opções em jogo, ele diz que novamente se abriu o debate entre aqueles que admitem que

(...) um autêntico cientista não pode, em verdade, reivindicar para si um perfeito e completo domínio da Ciência que cultiva se não possuir, ao mesmo tempo, um conhecimento igualmente completo e perfeito da evolução histórica dessa mesma Ciência, até ao seu estado atual, como há mais de meio século vem ensinando o grande historiador George Sarton, na sua luta esforçada mas inglória contra a fatalidade dessa miopia epistemológica de que adoece a maioria dos investigadores e especialistas contemporâneos. E os que, pelo contrário, asseguram que tais especialistas e investigadores não podem, de certo, ultrapassar o condicionalismo que lhes é imposto na impiedosa luta da emulação e da competição em que estão empenhados no campo da atividade científica, e, por isso, para assegurarem a viabilidade da conquista de direitos de prioridade e de descoberta, são forçados a uma preparação intensiva, orientada exclusivamente para as exigências imediatas dos problemas propostos, na investigação tecnológica ou na

¹ Bohr, 1989, p. 5-26.

² Professor do Laboratório de Física da Faculdade de Ciências da Universidade de Luanda.

³ Rodrigues, in Bohr, 1989, p. 7.

investigação fundamental, o que não lhes deixa qualquer disponibilidade de tempo livre para, ‘mesmo de modo passageiro, poderem se afastar das fecundas atividades em que trabalham, para se dedicarem à consulta de velhas memórias científicas’, como, melancolicamente, reconheceu o eminente biólogo francês Jean Rostand (...).⁴

As justas preocupações do professor Rodrigues Martins trazem à discussão uma matéria de natureza polêmica, difícil, complexa pelo número e pela amplitude das variáveis que abriga. Entretanto, são pertinentes e atuais na medida em que questionam pressupostos e suscitam posicionamentos no âmbito da educação e da pesquisa científica.

O texto “Do átomo grego ao átomo de Bohr” atua na perspectiva de que a história da física não pode ser desconhecida pelos que estudam e trabalham com essa ciência. Voltado prioritariamente para o aluno universitário, procura explorar o potencial didático, cultural e epistemológico da física atômica. De fato, desde os seus primórdios, o átomo tem desempenhado um papel essencial na estruturação de inúmeras hipóteses, conceitos e teorias na Física, seja como protagonista ou como coadjuvante.

O conhecimento grego, e o atomismo em particular, foi objeto de estudo por muitos físicos, alguns deles formuladores da mecânica quântica, que, em livros, artigos, conferências, expressaram publicamente apreço pelas origens e pela história da sua ciência.

Em “A natureza e os gregos”⁵, obra baseada em uma série de conferências proferidas por Erwing Schrödinger (1887-1961) em 1948, como parte de suas atividades oficiais como professor de física do University College, em Dublin, o autor diz que, no início das primeiras palestras sobre a ciência grega, sentia-se na obrigação de explicar que o seu interesse pelos antigos não era um mero passatempo pessoal. Longe de se constituir em uma perda de tempo, em termos profissionais, como muitos poderiam inadvertidamente pensar, ao se aprofundar na história de vários séculos de um pensamento original que tem início no século VI a. C., na cidade jônica de Mileto, e que logo se espalha por outras cidades-estado grega, Schrödinger objetiva reunir elementos para uma visão mais crítica da ciência atual.

A ciência é uma invenção dos gregos. Talvez aí esteja a maior razão para estudá-la e, conhecendo-a, capacitar-se a admirar as suas conquistas e compreender as suas limitações.

O iluminismo jônio gera a idéia de que o mundo pode ser entendido. Desde então, estruturam-se conhecimentos sob a validade irrestrita desse inédito e original pressuposto. A busca de explicações naturais para os fenômenos naturais, a procura de ordem e regularidade como regra geral em um mundo que não compartimentaliza conhecimentos, não pode deixar os deuses senão em seus devidos lugares, ou mesmo negar a sua existência. Nesse novo horizonte de expectativas, superstições e práticas mágicas ou obscuras não podem competir com a razão e a argumentação lógica.

⁴ Ibid., p. 8.

⁵ Schrödinger, 2003.

As complexas relações da razão com a observação, e as limitações dos sentidos, estudadas pelos gregos, são ainda hoje matéria de vivo interesse, como adverte Schrödinger. “Será que a nossa imagem inventada do mundo se baseia unicamente nas percepções dos sentidos? Que papel desempenha a razão na sua formulação? Será que essa imagem se assenta, em última instância e de forma verdadeira, simplesmente sobre a razão pura?”⁶

A idéia de que todas as coisas são constituídas por átomos e espaço vazio dá continuidade ao postulado básico de que a Natureza é compreensível. O som, a cor, o aroma, a rigidez, o calor não são atributos dos átomos, mas o resultado das interações dos (órgãos dos) sentidos com a diversidade das formas, dos movimentos e dos arranjos geométricos dos constituintes fundamentais da matéria.

Os átomos constituem a única realidade imutável; eles se movem no espaço e no tempo, ao longo de linhas retas; mantêm incólume a sua individualidade, colidem entre si, associam-se, desassociam-se, associam-se novamente... assim produzem a variedade dos fenômenos.

Mas a construção intelectual não prescinde da percepção sensorial. O famoso diálogo de Demócrito, que apresenta o intelecto em uma competição com os sentidos, deixa isso claro:

O intelecto afirma: O doce existe por convenção, o amargo existe por convenção, o calor existe por convenção, o frio existe por convenção; na verdade, não existe nada senão átomos e vazio.

Ao que os sentidos respondem: Pobre intelecto, pensas derrotar-nos ao mesmo tempo que de nós queres as provas de que necessitas? A tua vitória é a nossa derrota.⁷

Imortalizada na obra “De rerum natura” (“Sobre a natureza das coisas”), do poeta romano Tito Lucrécio Caro (95-55 a.C), a hipótese atômica é retomada no século XVII. Quando acorda do seu sono profundo, para não mais adormecer, encontra uma ciência que começa a ser regida por novas regras.

O experimento controlado coloca o conhecimento científico em um novo patamar de desenvolvimento. Em meio a isso, o papel atribuído aos dados acirra disputas epistemológicas entre aqueles que, como Francis Bacon (1561-1626) no *Novum organum*, consideram que eles estão na gênese das teorias, e os que os vêem como corroboradores ou refutadores em potencial de idéias concebidas previamente pela razão, como René Descartes (1596-1650).

A concepção realista da antiga filosofia atomística coloca o átomo no centro de discussões polêmicas (a natureza tem ou não horror ao vazio?), na descrição de estados dinâmicos da matéria (a pressão de um gás, de Daniel Bernolli (1700-1782)), na estruturação de modelos físico-químicos (o modelo de John Dalton (1766-1844)), na base de explicações sobre as reações químicas.

A imagem objetiva dos fenômenos, calcada na realidade objetiva do átomo, sofre a sua pri-

⁶ Ibid., p. 32-33.

⁷ Ibid., p. 38, 83.

meira crise com o advento do conceito de campo, de Michael Faraday (1791-1867). Segundo Werner Heisenberg (1901-1976)⁸:

Uma interação entre campos de forças, sem nenhuma substância como suporte das forças, era menos facilmente compreensível do que a idéia materialista da realidade, própria da física atômica, e introduzia um elemento de abstração, não intuitivo, naquela imagem do mundo que, por outro lado, parecia tão clara e convincente.

A postulação de um meio material (o éter) dotado de tensões elásticas, como suporte dos campos de força e veículo de difusão dos distúrbios eletromagnéticos, mostrou-se insatisfatória tanto pelas suas contradições internas como pela evidência experimental. Contudo, conforme Heisenberg⁹:

Alguma consolação se encontrava no fato de que, pelo menos, as variações dos campos de forças se podiam tomar por processos no espaço e no tempo descritíveis objetivamente, isto é, sem qualquer referência aos processos de observação e que, por conseguinte, correspondiam à imagem ideal, comumente aceita, de um fluir no espaço e no tempo segundo leis determinadas. Além disso, era lícito conceber os campos de forças observáveis somente nas suas interações com os átomos, como gerados por estes, e, de certo modo, não havia necessidade de recorrer aos campos, senão para explicar os movimentos dos átomos. Desta maneira, a única realidade continuava a ser constituída pelos átomos [e pelo espaço vazio entre eles].

Uma segunda e mais aguda crise é provocada pelo surgimento do energetismo, uma filosofia que vai contestar a visão mecanicista da natureza e a realidade do átomo. Será mesmo desejável construir conhecimentos à luz deste (e de outros) não observável, na ciência? Que evidências experimentais confirmam a existência do átomo? As conquistas da teoria cinética dos gases e o papel desempenhado pelo átomo na química não são suficientes para arrefecer as críticas ao atomismo. Afinal, a termodinâmica e a síntese maxwelliana não prescindem do átomo?

Em meio ao debate científico e epistemológico entre Ludwig Boltzmann (1844-1906), um defensor incondicional do atomismo e da visão mecanicista da natureza, e Wilhelm Ostwald (1853-1932), que advoga a exclusão do átomo da ciência, o século XIX chega ao fim; e com ele a constatação de que átomo não é o último limite de divisão da matéria, com as descobertas do elétron, do raios X e da radioatividade.

O fato de o átomo ter uma estrutura interna não abala a imagem materialista do mundo. A realidade objetiva da matéria está nas partículas elementares que constituem o átomo. Muda o foco, mas a essência da idéia é a mesma. É nesta “simplicidade” que reside a força de persuasão dessa visão de mundo.

⁸ Heisenberg, 1980, p. 12.

⁹ Ibid., p. 12.

O elétron, os raios X e a radioatividade, e toda a gama de novos problemas teóricos e experimentais que suscitam, mostram o equívoco daqueles que, desconhecendo a lição da história, em outros episódios semelhantes, consideravam a física quase completa. Havia, de fato, muito mais (e ainda não suspeitadas) coisas por fazer do que buscar explicações mais satisfatórias, no quadro da física clássica, para alguns fenômenos como a radiação do corpo negro e a emissão de partículas carregadas (elétrons) por metais expostos a radiação de certas frequências.

Como bem ressalta Louis de Broglie (1892-1987):

Para o sábio, o julgar a ciência acabada é uma ilusão tão completa como para o historiador é pensar que a história terminou. Quanto mais progredem os nossos conhecimentos, tanto mais a natureza se mostra detentora de uma riqueza quase infinita nas suas diversas manifestações. Mesmo no domínio de uma ciência já tão desenvolvida como a Física, não temos razão alguma para pensar que estão exaustos os tesouros da natureza ou que estamos quase a terminar o seu inventário.¹⁰

Um novo e revolucionário conceito introduzido na física por Max Planck (1858-1947), em 1900 – o quantum elementar de ação – vai definitivamente mostrar que no domínio atômico a física deve lidar com um mundo regido por leis e regras muitas vezes estranhas à física clássica, que não admitem analogias puras e simples com fenômenos já conhecidos.

O modelo atômico de Bohr evoca a imagem do átomo como um sistema solar em miniatura, mas Bohr sabe das limitações desse tipo de representação. “A intervenção do quantum de ação impede o infinitamente pequeno de ser uma redução homotética do infinitamente grande”.¹¹

A estabilidade intrínseca das configurações eletrônicas não pode ser explicada pela física clássica. Da mesma forma, a emissão de radiação prevista pela teoria clássica não é compatível com os espectros de emissão dos elementos químicos. Assim, à luz do quantum de ação, Bohr impõe condições específicas ao átomo de Rutherford e desenvolve o seu paradoxal e bem sucedido modelo. O princípio da correspondência assegura que, quando a constante de Planck não tem um papel significativo no âmbito dos fenômenos, as previsões da física quântica correspondem às da física clássica.

A intuição e a inspiração, nem sempre fáceis de justificar, manifestam-se agudamente nas proposições de Bohr. Elas são ingredientes essenciais, peças integrantes, condições necessárias (mas não suficientes) à estruturação de uma nova física. O processo de construção e desenvolvimento da ciência não abdica das singularidades, mas é coletivo por natureza e demanda tempo à sua elaboração.

¹⁰ De Broglie, 1958, p. 30.

¹¹ Ibid., p. 18.

A falta de uma linguagem própria para tratar os problemas ao nível atômico é apontada com bastante clareza por Bohr, em uma conversa com Heisenberg¹²:

Pretendemos dizer algo sobre a estrutura do átomo, mas falta-nos uma linguagem em que possamos nos fazer entender. Estamos na mesma situação de um marinheiro abandonado numa ilha remota, onde as condições diferem radicalmente de tudo o que ele jamais conheceu e onde, para piorar as coisas, os nativos falam uma língua desconhecida. Ele tem que se fazer entender, mas não dispõe de meios para isso. Nesse tipo de situação, uma teoria não pode ‘esclarecer’ nada, no sentido científico estrito habitual da palavra. Tudo o que ela tem a esperança de fazer é revelar ligações. Quanto ao mais, ficamos tateando da melhor maneira possível... Fazer mais do que isso está muito além dos recursos atuais.

O papel desempenhado pelo quantum de ação nos fenômenos atômicos não abala a convicção de Planck de que há uma realidade objetiva independente do observador. Com a evolução do conhecimento científico, aperfeiçoam-se as representações dessa realidade. Os objetos gerados por uma nova representação possuem (em regra) um nível de realidade mais elaborado que a sua precedente, daí não se exigir que eles possam ser compreensíveis a partir dos elementos de visões de mundo mais ingênuas.

Hábitos psicológicos fortemente arraigados às experiências clássicas usuais tiram do pensamento a flexibilidade necessária à compreensão de novos conceitos. Desse modo, como argumenta Gaston Bachelard (1884-1962) em “O novo espírito científico”¹³, faz-se com frequência necessário desaprender certas coisas de modo a poder vê-las de uma outra forma, como partes de uma construção erigida em bases conceituais distintas da anterior.

Os fótons de Einstein não têm análogo na mecânica clássica. Com massa de repouso nula e movimentando-se com a velocidade da luz, eles diferem dos corpúsculos newtonianos de luz ou de qualquer outro corpo material. Da mesma forma, não há análogo clássico para o elétron. Nesses termos, um átomo não se assemelha a um modelo em miniatura do sistema solar, pois um elétron não é um corpúsculo esférico ou quase-esférico, também não é uma nuvem em volta do núcleo, não é, enfim, nenhuma coisa que possa ser identificada com algo conhecido¹⁴.

De fato, é irreversível a crescente diminuição do caráter intuitivo dos objetos e dos fenômenos de uma ciência dinâmica, em constante mutação. Segundo Planck¹⁵:

Em comparação com a imagem do mundo primordial e ingênuo, a atual cosmovisão científica oferece um aspecto estranho e realmente insólito. As impressões sensoriais imediatas, nas quais o trabalho científico tem sua origem, desapareceram por completo. Ver, ouvir e tocar não desempenham nela nenhum papel. Uma olhada ao interior de um laboratório de pesquisa revela que essas funções têm sido substituídas por uma coleção de aparelhos extremamente complexos, intrincados e difíceis de manejar, inventados e

¹² Heisenberg, 1996, p. 54.

¹³ Bachelard, 1986, p. 65.

¹⁴ Feynman, 1989, p. 164-165.

¹⁵ Planck, 2000, p. 94.

construídos para a resolução de problemas que só podem ser colocados com a ajuda de conceitos abstratos e símbolos matemáticos e geométricos e que com frequência resultam absolutamente incompreensíveis para os não iniciados.

Há vinte e cinco séculos, Heráclito de Éfeso (576-480 a.C) disse que “só se pode entender a essência das coisas quando se conhecem sua origem e seu desenvolvimento”. Com igual clareza e perspicácia, ele também afirmou que *a natureza ama esconder-se*, veiculando a idéia de que existe uma realidade oculta por trás da aparência imediata do fenômeno sensível.

“A natureza ama esconder-se” é título de um livro escrito por Shimon Malin¹⁶, no qual o autor¹⁷ explora os *insights* proporcionados pela teoria quântica sobre a natureza da realidade. O que é essa realidade oculta? Qual a sua relação com o mundo sensorial? É possível reunir o oculto e o manifesto em uma formulação inteligível? A essas questões, formuladas na introdução do texto, somam-se muitas outras: Que papel tem o observador nesse novo e desconcertante mundo? É ainda possível falar em representações “palpáveis” da realidade objetiva? Os objetos atômicos têm ou não realidade física independente dos seres humanos e de suas observações? Pode-se estender ao nível atômico a objetividade e o determinismo da física clássica?

É, enfim, em uma física que perscruta o (sempre) enigmático universo do infinitamente pequeno que se vai buscar respostas a preocupações antigas de um espírito que não envelhece pelas sempre novas e perturbadoras questões que propõe.

Referências Bibliográficas

BACHELARD, G. **O novo espírito científico**. Lisboa: Edições 70, 1986.

BOHR, N. **Sobre a constituição de átomos e moléculas**. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1989.

DE BROGLIE, L. O futuro da física. In: **Para além da ciência...** Porto: Livraria Tavares Martins, 1958.

FEYNMAN, R. **O que é uma lei física?** Lisboa: Gradiva, 1989.

HEISENBERG, W. **A parte e o todo: encontros e conversas sobre física, filosofia, religião e política**. Rio de Janeiro: Contra-ponto, 1996.

HEISENBERG, W. **A imagem da natureza na física moderna**. Lisboa: Edição Livros do Brasil, 1980.

MALIN, S. **A natureza ama esconder-se**. São Paulo: Editora, 2003.

¹⁶ Malin, 2003.

¹⁷ Autoridade em mecânica quântica, relatividade geral e cosmologia, e filosofia.

PLANCK, M. **Autobiografía científica y últimos escritos**. Madrid: Nivola Libros Ediciones, 2000.

MARTINS, J. L. R. Prefácio à Edição Portuguesa. In: BOHR, N. **Sobre a constituição de átomos e moléculas**. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1989.

SCHRÖDINGER, E. **A natureza e os gregos seguido de ciência e humanismo**. Lisboa: Edições 70, 2003.

Capítulo 1

***Do átomo grego no átomo de Dalton:
um percurso através da história da física e da química***

1.1 Introdução

Ao se reportar a seus primeiros questionamentos à física atômica, quando estudante, Werner Heisenberg (1901-1976) reitera a sua forte insatisfação em relação à forma como o autor de um de seus livros-texto de física fazia a representação de uma molécula de dióxido de carbono: ganchos e colchetes prendiam dois átomos de oxigênio a um átomo de carbono.

Para Heisenberg¹, “ganchos e colchetes eram estruturas arbitrárias, cujas formas podiam ser alteradas ao bel-prazer de cada um, de modo a adaptá-los a diferentes utilidades. No entanto, os átomos e suas combinações em moléculas deveriam ser regidos por rigorosas leis naturais”. Isso, evidentemente, “não deixava margem alguma para invenções humanas, como ganchos e colchetes”.

O estágio ainda muito incipiente da física atômica no começo do século passado, fez com que o autor do texto recorresse a um modelo mecânico bastante simples para enfatizar, pela força das imagens, que, na molécula de dióxido de carbono, a natureza liga dois (e não três ou mais) átomos de oxigênio a um de carbono.

É evidente que nem todas as ações didáticas que visam facilitar a compreensão e o aprendizado do estudante são bem sucedidas. Nesse caso particular, o autor do texto não poderia imaginar que estaria ilustrando, a um dos formuladores da teoria quântica, as imensas e incontornáveis dificuldades de importar imagens do mundo clássico para o domínio microscópico.

De qualquer modo, naquele momento, a semente da dúvida se instalava no pensamento de Heisenberg. A busca por respostas, se não definitivas, remete-o ao estudo das origens históricas do atomismo.

Certamente, há muitas perguntas que o estudante de hoje pode se fazer sobre o conceito ou a idéia de átomo, algumas delas, talvez, compartilhando preocupações manifestadas por Heisenberg. Assim, qual a origem desse conceito e o que visava explicar, quando foi formulado pela primeira vez? Como essa idéia se disseminou e se modificou ao longo do tempo? Que resistências enfrentou? Que influências sofreu e exerceu com as mudanças metodológicas da ciência? Até que ponto se pode fazer, sem contradições, uma imagem clássica do átomo, associando-o, por exemplo, a esferas ou elipsóides? O átomo é real?

O presente capítulo explora essas e outras importantes questões, abordando conteúdos relativos ao atomismo em um extenso período da história do pensamento científico. Inicia procurando mostrar como se estabeleceram as primeiras tentativas de compreender o visível, a partir do invisível, entre os gregos antigos. Examina a seguir, no âmbito da física, em que contexto se desenvolve a retomada do atomismo a partir do século XVII. Algumas considerações sobre a alquimia árabe e a alquimia medieval européia desencadeiam discussões sobre a ascensão e queda do flogístico, um conceito que origina uma série de estudos, na química, que vão

¹ Heisenberg, 1996, p. 10.

ressaltar a natureza atômica da matéria. Finaliza com um contraste entre o átomo grego e o átomo de Dalton, advertindo sobre a inaplicabilidade do conceito de precursor histórico.

O fascínio que o átomo exerce sobre o pensamento científico parece bem expresso por James C. Maxwell (1831- 1879), no final do século XIX:

Ainda que com o passar dos tempos tenham ocorrido catástrofes, e talvez possam ainda ocorrer nos céus, ainda que sistemas antigos possam ter sido dissolvidos e novos sistemas possam emergir de suas ruínas, as moléculas [isto é, os átomos!] de que se compõem estes sistemas [a Terra e todo o sistema solar] – as pedras fundamentais do universo material – permanecem intactas e frias. Continuam hoje como foram criadas – perfeitas em número, medida e peso (...).²

e por Richard P. Feynman (1918-1988), quando diz que:

Se, em algum cataclisma, todo o conhecimento científico fosse destruído e apenas uma sentença fosse passada adiante às gerações seguintes de criaturas, que enunciado conteria a maior quantidade de informações com o menor número de palavras? Acredito que seria a hipótese atômica (ou o fato atômico, ou como quiser chamá-lo) de que todas as coisas compõem-se de átomos.³

1.2 A substância e a forma na composição de todas as coisas

A teoria atômica da matéria é mais uma notável invenção grega. A idéia de que a matéria é constituída por átomos, isto é, por corpúsculos indivisíveis, foi estabelecida por Leucipo de Mileto (460-370 a.C.) e desenvolvida por Demócrito de Abdera (470-380 a.C.). O aparecimento dessa concepção é parte integrante de uma cultura científica que, desde o século VI a.C., com Thales de Mileto (640-562 a.C.), começa a dar os primeiros passos na tentativa de compreender racionalmente o mundo natural.⁴

De que o mundo é feito? é a pergunta que orienta os estudos dos primeiros filósofos gregos, que começam a buscar respostas que não mais admitem conjecturas associadas a mitos, magias e superstições.

Para Thales, a matéria primitiva da qual se originam todas as coisas é a água. Sem água não há vida nos mundos vegetal e animal. Essa dependência reforça as convicções teóricas de Thales, que também vê no mundo inanimado diferentes manifestações desse elemento, por exemplo, a neve, o gelo, o ar (úmido) e o vapor (constituente das nuvens).

Anaximandro (611-545 a.C.), também de Mileto, discorda de Thales. A água não pode explicar a poeira, pois as qualidades de úmido e seco são opostas. Esses opostos, supõe ele, devem ter se diferenciado a partir de uma mesma substância, esta sim, origem de tudo. Não conseguindo

² Pais, 1995, p. 93.

³ Feynman, 1995, p. 39.

⁴ Mileto é uma das cidades gregas localizada na Jônia, sudoeste da atual Turquia. As bases de uma nova forma de conhecimento que aí começa a se estruturar logo se espalham para outras cidades gregas, em ilhas do mar Egeu e continente (particularmente na Itália).

identificar que substância é esta, ele a designa pelo nome de apeiron, que significa indeterminado. É a partir do apeiron, por processos ainda desconhecidos, que a natureza exhibe suas formas e fenômenos.

Segundo Anaxímenes (585-528 a.C.), outro grande filósofo milesiano, tudo é ar, em diferentes graus de compactação. Quer dizer, é a maior ou menor rarefação ou condensação desse elemento que explica a diversidade das coisas. Assim, o fogo é ar muito rarefeito; a nuvem, a água e a terra, em suas distintas formas, isto é, os sólidos, resultam, respectivamente, da progressiva condensação desse elemento.

A infinita diversidade das coisas e dos fenômenos talvez esconda, em sua essência, um elemento único estruturador de tudo, admite inicialmente Heráclito de Éfeso (576-480 a.C.). No entanto, a concepção da própria natureza dessa substância, imutável em si mesma, constitui, em sua visão, um contra-senso com o dinamismo das transformações e dos processos existentes no mundo material. Por isso, ele elege o fogo, “ao mesmo tempo matéria e força motriz”⁵, como um elemento símbolo de todo esse dinamismo. Mas esse fogo não é uma chama material; muito menos um tijolo fundamental da natureza. É, sob muitos aspectos, um conceito semelhante à moderna energia.

De acordo com o filósofo jônio Xenófanes de Cólofon (570-460 a.C.), a origem de todas as coisas, o elemento primordial do Universo, é a terra.

Empédocles de Agrigento (492-432 a.C.) rompe com o monismo dos primeiros filósofos. A natureza é complexa demais para ser explicada pelas transformações de uma única substância. A terra, a água, o ar e o fogo, combinados entre si e em percentuais variados, são as raízes últimas, os constituintes fundamentais de tudo o que existe.

Além dessa proposição inovadora dos quatro elementos, que será mais adiante retomada por Aristóteles de Estagira (384-322 a.C.) para explicar a composição dos objetos terrestres (mas não celestes)⁶, Empédocles considera que todos os fenômenos (como o movimento e a agregação/desagregação da matéria) ocorrem pela ação de duas forças básicas da natureza: a “força amor” (atração), que aproxima os diversos elementos e a “força ódio” (repulsão), que os separa. Assim, “em seu modo poético e qualitativo, Empédocles é o primeiro a postular a realidade das causas no mundo físico e a identificá-las com forças”⁷. Para a ciência jônica, o movimento e as transformações da matéria primordial são atributos inerentes a esta matéria, o que dispensa a análise causal de qualquer evento.

Em um de seus poemas, Empédocles enaltece a figura de um homem de extraordinários conhecimentos, que sabia mais do que era possível a alguém aprender em dez ou vinte vidas.

⁵ Heisenberg, 1995, p.52.

⁶ Peduzzi, 1996.

⁷ Sambursky, 1990, p. 39.

Esse filósofo é Pitágoras de Samos (570-497 a.C.), fundador de uma escola de pensamento com bases filosóficas inteiramente diferentes da escola materialista de Mileto.



Fig. 1.1 - Pitágoras, em detalhe do afresco “A escola de Atenas”, de Rafael, Palácio Apostólico, Vaticano, 1506-1510.

Como os milesianos, Pitágoras acredita na existência de uma matéria primordial, mas não se ocupa em especular que substância é essa. O mundo, para ele e seus seguidores, é governado pelos números.

Os números constituíam o verdadeiro elemento de que era feito o mundo. Chamavam Um ao ponto, Dois à linha, Três à superfície e Quatro ao sólido, de acordo com o número mínimo de pontos necessários para definir cada uma dessas dimensões. Os pontos se somavam para formar as linhas; as linhas, por sua vez, para formar superfícies; e estas para formar os volumes. A partir de Um, Dois, Três e Quatro podiam construir o mundo.⁸

As diferenças entre as diversas espécies de coisas devem ser buscadas na forma, nas distintas estruturas geométricas dos corpos, determinadas pelos números. “A ênfase é deslocada da matéria [que afinal de contas é comum a todas as coisas] para a forma. A estrutura é a realidade fundamental, e esta estrutura pode ser expressa numericamente, em termos de quantidade”⁹.

Apesar de indissociáveis, a relação número-objeto não implica que os pitagóricos concebiam os corpos como um conglomerado de pontos materiais. Os números irracionais impedem qualquer especulação nesse sentido, já que não podem ser escritos como nenhuma combinação de números inteiros. A incomensurabilidade entre o lado e a diagonal do quadrado ilustra isso¹⁰.

⁸ Farrington, 1961, p. 37.

⁹ Guthrie, 1987, p. 36.

¹⁰ Bastos Filho, 2003, p. 206-207.

Assim, seja l o lado de um quadrado de diagonal d . De acordo com o teorema de Pitágoras,

$$\begin{aligned}d^2 &= l^2 + l^2, \\d^2 &= 2l^2.\end{aligned}\tag{1}$$

Sendo m e n dois números inteiros e admitindo-se, por hipótese, que a razão entre d e l possa ser expressa pela razão entre esses números, tem-se que

$$\frac{d}{l} = \frac{m}{n}.\tag{2}$$

De (2) em (1), resulta

$$\begin{aligned}\frac{m^2}{n^2} &= 2, \\m^2 &= 2n^2.\end{aligned}\tag{3}$$

Segundo a relação (3), m^2 é par, e m é par. Como m/n é irredutível, então n deve ser um número inteiro *ímpar*.

Seja b a metade de m , isto é,

$$b = \frac{m}{2}.\tag{4}$$

De (4) em (3), segue que

$$\begin{aligned}4b^2 &= 2n^2, \\n^2 &= 2b^2.\end{aligned}\tag{5}$$

Conforme (5), n^2 é par. Por conseguinte, n deve ser um número inteiro *par*.

As relações (3) e (5) envolvem uma contradição, pois um mesmo número, n , não pode ser par e ímpar. Assim, a razão entre a diagonal e o lado do quadrado, $\sqrt{2}$, não pode ser expressa como a razão entre dois números inteiros.

Como irá frisar mais tarde Aristóteles, os pontos dos pitagóricos não tinham peso ou nenhum outro atributo físico.¹¹

Pitágoras, na verdade, é um filósofo envolvido em grandes mistérios. Não deixou nada escrito. O mito que se criou em torno da sua pessoa, juntamente com o voto de silêncio que proibia aos pitagóricos divulgarem os ensinamentos de seu mestre, impede uma distinção clara entre o que ele realmente descobriu e o que foi descoberto por seus seguidores. Dizia-se que os pitagóricos “eram mais admirados por seu silêncio do que os mais famosos oradores por seus

¹¹ Gorman, 1989, p. 157.

discursos”¹². De fato, os conhecimentos desenvolvidos pelos membros dessa comunidade só vieram a público quase cem anos depois da morte de Pitágoras. De qualquer modo, a principal contribuição dessa escola filosófica, no campo científico, foi a tentativa que fizeram de matematizar a natureza.

A simetria de certas figuras da geometria plana, como o círculo, o triângulo equilátero e o quadrado, entre outras, chamava a atenção dos pitagóricos. A geometria espacial certamente não poderia prescindir do arranjo regular e simétrico das formas, da beleza. Guiados por esse sentimento, identificaram os cinco poliedros regulares: o cubo, o tetraedro, o octaedro, o dodecaedro e o icosaedro.

É levado igualmente por considerações de simetria e beleza que Pitágoras formula a hipótese de ser a Terra um corpo esférico. Para Thales e Anaxímenes ela era plana; segundo Anaximandro, é cilíndrica.

1.3 O atomismo

De acordo com Leucipo e Demócrito, a matéria não é contínua. Ela é constituída de “germes” eternos, minúsculas partículas duras, indestrutíveis, indeformáveis, inacessíveis ao olho humano. Por concebê-las como as menores subdivisões possíveis da matéria, foram chamadas de átomos.



Fig. 1.2 - "Demócrito e Heráclito". Óleo sobre tela de Giuseppe Maria Crespi (1665-1747). Museu de Augustins, Tolouse.¹³

Sob a ação de forças da mais diversa natureza, a matéria se desagrega, dissolve-se, despedaça-se, mas os seus elementos básicos permanecem incólumes, pois nada pode voltar ao nada. Como nada pode surgir do nada, são novas associações desses “germes” que vão constituir novos corpos. É desse modo que a natureza opera, refazendo os corpos uns a partir dos outros, sem a intervenção de deuses.

¹² Rutherford, 1991, p. 12.

¹³ CorbisImagens, 2015.

Não é por certo em virtude de um plano determinado nem por um espírito sagaz que os átomos se juntaram segundo uma certa ordem; também não combinaram entre si com exatidão os movimentos que teriam; mas, depois de terem sido mudados de mil modos diferentes através de toda a imensidade, depois de terem sofrido pelos tempos eternos toda a espécie de choques, depois de terem experimentado todos os movimentos e combinações possíveis, chegaram finalmente a disposições tais que foi possível o constituir-se tudo o que existe. E é por assim se terem conservado durante muitos anos, uma vez chegados aos devidos movimentos, que os rios saciam o ávido mar com suas grandes águas, que a Terra, aquecida pelo vapor do Sol, renova as suas produções, e florescem todas as raças de seres vivos, e se sustentam os fogos errantes pelo céu.¹⁴

Os átomos de Demócrito são todos feitos de uma mesma substância. Diferem em tamanho, forma, movimentos e arranjos geométricos, sendo a diversidade de todas as coisas explicadas por essas diferenças.

Desse modo, a maior ou menor rigidez de um sólido está associada ao grau de compactamento dos átomos que o constituem. Por exemplo, há muito mais espaços vazios entre os átomos de um objeto flexível do que os existentes em um corpo rígido, como uma pedra, os quais se encontram fortemente agrupados. Por esse motivo, esses objetos respondem de forma diferente quando submetidos à ação de uma mesma força ou agente deformador: há uma variação de volume no corpo flexível, mas não na pedra, que mantém sua forma inalterada.

A fim de explicar o contraste entre o sabor doce, amargo ou azedo das coisas, os atomistas gregos apelavam para a forma diversificada dos átomos. Enquanto átomos lisos e arredondados eram responsáveis pela agradável sensação do doce, ao paladar, átomos de forma irregular, pontiagudos, que podiam produzir até mesmo pequenas escoriações na língua, eram a causa do gosto de azedo ou de amargo de certas coisas. De fato,

(...) não há nenhuma razão para supor que a sensação do *doce* seja produzida por átomos *lisos*, nem a de *picante* por átomos *pontiagudos*. Aliás, isto não faz qualquer sentido em nossa física. Mas é a imagem em si que é interessante, porque nos fez compreender o tipo de raciocínio e de explicação que se podia então encontrar¹⁵.

Também os sons agradáveis, como os das fontes d'água, ou os que os músicos com maestria extraem de seus instrumentos, são compostos por átomos arredondados, que contrastam com os de forma irregular, origem de sons estridentes, desafinados, que ferem os ouvidos.

O fogo dos raios, formado por átomos pequenos, capazes de atravessar diminutos poros da matéria, é muito mais penetrante do que o fogo comum das tochas, de átomos muito maiores.

Se a água flui com facilidade, sob o menor constrangimento, é porque é formada por elementos pequenos e rolantes. O mel, de natureza mais espessa e de movimento mais lento, nas

¹⁴ Lucrécio Caro, 1962, p. 74.

¹⁵ Lenoble, 1990, p. 327.

mesmas condições, não pode reunir átomos tão redondos e lisos. Já a luz, é constituída por átomos muitíssimo finos, arredondados, velozes e sutis.

A filosofia atomista não restringe as suas explicações à matéria inorgânica. São os fenômenos do mundo natural, em seu todo, incluindo aspectos relativos à própria vida, que ela almeja elucidar.

Quase dois mil e quinhentos anos depois, em um discurso proferido na reunião de abertura do Congresso Internacional sobre Terapia através da Luz, realizado na cidade de Copenhague, em 1932, Niels Bohr (1885-1962), um dos fundadores da mecânica quântica, mostra a atualidade dessa concepção. Ressaltando as diferenças e especificidades próprias da pesquisa realizada em física e em biologia, e que não é plausível qualquer pressuposto que aluda à biologia algum tipo de lei especial que seja incompatível com as regularidades físico-químicas já estabelecidas, ele diz que:

As maravilhosas características constantemente reveladas nas investigações fisiológicas, e que diferem tão marcadamente do que se conhece sobre a matéria inorgânica, levaram os biólogos a crer que nenhuma compreensão adequada dos aspectos essenciais da vida é possível em termos puramente físicos. Por outro lado, dificilmente se poderia dar uma expressão inambígua à visão conhecida como vitalismo, que parte do pressuposto de que uma força vital peculiar, desconhecida dos físicos, rege toda a vida orgânica. Na verdade, penso que todos concordamos com Newton em que o fundamento último da ciência é a expectativa de que a natureza exiba efeitos idênticos em condições idênticas. Portanto, se pudermos avançar tanto na análise dos mecanismos dos organismos vivos quanto na dos fenômenos atômicos, não deveremos esperar descobrir nenhuma característica alheia à matéria inorgânica.¹⁶

A cinemática atomista pressupõe a existência do vazio, da ausência de matéria, do nada. Contudo, como ressalta Aristóteles no Livro IV da “Física”: “A conclusão do movimento a partir do vazio não é de modo algum necessária... Ele não é, de maneira alguma, condição absoluta de todo movimento... E isso se vê principalmente no turbilhão das coisas contínuas, nos líquidos, por exemplo”¹⁷. O deslocamento de um peixe na água ilustra o movimento de um corpo sólido em um meio contínuo.

Além disso, argumenta Aristóteles, a própria noção de átomo é incompatível com a lógica que admite a divisão da matéria em quantidades cada vez menores, pois por que haveria este processo de se deter em algum ponto?

Uma analogia com a geometria permite um melhor entendimento dessa objeção aristotélica. Assim,

(...) se, por exemplo, divide-se uma linha em partes cada vez menores podemos perguntar se a menor parte obtida é ainda uma linha, uma *linha indivisível ou átomo linha*. Se a resposta é afirmativa, a

¹⁶ Bohr, 1995, p. 12-13.

¹⁷ Duvernoy, 1993, p. 34.

objeção é imediata: por que, então, esta pequeníssima linha não vai seguir sendo divisível? Tal como no caso do átomo físico, não há nada que se oponha a isto. E da mesma forma que no caso do atomismo físico, se incorre em uma contradição, a menos que não se queira admitir que uma linha possa ser dividida infinitamente. Mas neste caso o *indivisível* – componente último da linha – não pode ser, por motivos evidentes, uma linha.¹⁸

O ponto, uma nova entidade, é esse indivisível, sendo uma linha uma sucessão infinita desses elementos. Então, as dificuldades em se conceber um componente último da matéria seriam incontornáveis, pois essa célula não poderia ser nada material.

Mesmo frente às restrições da filosofia natural aristotélica que, hegemônica, estrutura-se como um poderoso corpo de conhecimentos que não admite a existência do vazio e que atribui diferentes realidades físicas aos domínios terrestre e celeste (o primeiro corruptível e sujeito a todo tipo de transformação; o último inalterável e perfeito, em função do elemento que compõe todas as coisas aí existentes – o éter), o atomismo é aceito e adotado por certos filósofos, como Epicuro (341-270 a.C.).

Epicuro diverge de Demócrito ao dotar os átomos de peso, entendido como uma pressão exercida pela matéria de cima para baixo. Com isso, os epicuristas podem explicar porque algumas coisas pesam mais do que outras, com as mesmas dimensões. Como o vazio não tem peso, o que é mais leve possui mais espaço e menos matéria em seu interior; já o mais pesado tem mais matéria e menos espaço vazio, internamente.

O peso explica o fenômeno da queda. Ele privilegia uma direção (a vertical) e um sentido (de cima para baixo), polarizando o espaço. Isso não é considerado no atomismo de Demócrito, para quem os átomos se movimentam em um espaço homogêneo (igual em qualquer de suas partes) e isotrópico (sem direções preferenciais). Como não há interação à distância entre os átomos, somente processos envolvendo a colisão entre eles são capazes de alterar as suas configurações de repouso e de movimento. É, de fato, apenas com a força de atração gravitacional newtoniana que a noção de um espaço isotrópico vai se harmonizar com a de sua polarização segundo determinadas direções.¹⁹

As idéias difundidas pelos atomistas extrapolam os domínios restritos do conhecimento científico. Assim, é com base no atomismo que Epicuro nega uma série de conceitos e valores mantidos pelos estóicos²⁰, como a imortalidade da alma, as crenças em adivinhações e em

¹⁸ Festa, 2001, p. 83.

¹⁹ Duvernoy, 1993, p. 49.

²⁰ Fundado por Zenão de Cício (336-264 a.C.), o estoicismo é doutrina contemporânea e rival do epicurismo. Por exemplo, os estóicos acreditavam na existência de um “fluido com propriedades análogas à mistura de ar e fogo”, o *pneuma*, “que penetra todos os corpos e preenche os espaços entre eles”. A cosmologia estóica não admite a existência do vazio no Universo dos fenômenos naturais. “A rigor, há vazio *fora* do mundo, já que concebiam o mundo – enquanto conjunto de corpos – como finito e envolto por um vazio que se estende indefinidamente” (Abrantes, 1990, p. 36).

presságios. Para Epicuro, o estudo dos fenômenos naturais podia libertar os humanos das superstições e de toda a forma de medo.

Conforme ressalta o historiador S. Sambursky (1900-1990)²¹, o estudo das nuances e dos contrastes do atomismo de Leucipo, Demócrito e Epicuro constituem um valioso indicativo do desenvolvimento interno de uma teoria científica. Contudo, o núcleo duro (os pressupostos fundamentais) da teoria atômica é, essencialmente, o mesmo para os atomistas em geral.

As conjecturas dos principais artífices da estrutura corpuscular da matéria, que geram explicações plausíveis, ao menos em tese, para toda sorte de fenômenos, compõem uma visão de mundo que concebe o Universo, como um todo, constituído de átomos e de vazio.

O que se poderia designar por lei da conservação da matéria, (“nada pode ser criado do nada e nem qualquer coisa pode ser destruída ou reduzida a nada”, como afirma Demócrito) ressalta a indestrutibilidade de seu componente fundamental, em clara oposição aos que advogam a divisibilidade infinita das coisas.

O Universo é infinito em extensão, como é infinito o número de átomos. Essas duas complexas noções comportam duas hipóteses mutuamente excludentes: a de um Universo cheio, com os átomos ocupando todo o espaço disponível, e a de um Universo com um espaço excedente em relação à matéria. É por esta última que optam os que simpatizam com a essência das idéias de Leucipo, Demócrito e Epicuro.

O atomismo é imortalizado no *De rerum natura* do poeta romano Tito Lucrécio Caro (95-55 a.C.). Redigido de forma didática, ele é um verdadeiro tratado de física.²²

Mas o poema de Lucrécio, à luz da filosofia epicúrea, transcende à ciência física. O atomismo ensina aos leitores a idéia de que todos os fenômenos possuem uma causa física, centrada exclusivamente na matéria e no movimento. Todas as coisas são constituídas por átomos, inclusive a alma. A morte é simples desagregação, dispersão da matéria de um sistema complexo de átomos, como a de um objeto que se fragmenta em infindáveis partes. A eternidade pertence ao átomo e não à alma.

Por que, então, temer a morte, se ela é parte de um processo natural? Ou o castigo eterno ao espírito rebelde, independente, que não admite a intervenção de deuses nos fenômenos naturais e na vida dos homens? As trevas a temer são as da ignorância, que assola os espíritos acomodados. Não são os “raios do sol, nem os dardos luminosos do dia” que vão dissipá-las, “mas os fenômenos da natureza e sua explicação”²³

Toda a natureza é constituída por duas coisas: existem os átomos e existe o vazio em que se acham colocados.²⁴

²¹ Sambursky, 1990, p. 132.

²² Lucrécio Caro, 1962.

²³ Ibid., p. 102.

²⁴ Ibid., p. 63.

Aos que se mostram céticos quanto à existência desse constituinte elementar da matéria, por não ser detectado pela visão humana, Lucrécio faz uso de uma analogia com o vento, para mostrar que este também possui partículas que não podem ser vistas, mas das quais ninguém nega a existência, pela ação muitas vezes destruidora que exibem.

Talvez, no entanto, você esteja colocando em dúvida as minhas palavras, porque esses meus átomos não são visíveis a olho nu. Considere, portanto, a prova maior dos corpos cuja existência você há de reconhecer, embora não possam ser vistos. Primeiro, o vento, quando a sua força aumenta, açoita as ondas, põe a pique barcos a vela e dispersa formações de nuvens. Às vezes assolando as planícies com intensidade devastadora, deixa por elas espalhadas enormes árvores e bombardeia os picos montanhosos com rajadas que derrubam florestas. Assim é o vento em sua fúria, quando dá seu grito de guerra trazendo nele uma louca ameaça. Sem dúvida, portanto, devem haver partículas invisíveis de vento que varrem o mar, a terra e as nuvens no céu, investindo contra eles e os turbilhonando em um impetuoso tormento. Quanto ao modo como fluem e à devastação que causam, eles em nada diferem de uma enchente torrencial quando a água desce repentinamente pelas encostas das montanhas causando inundação, provocada por pesadas chuvas, e amontoa escombros das florestas e árvores inteiras. Embora mole por natureza, o choque repentino da água que se aproxima é maior do que até a mais robusta das pontes pode aguentar, tão furiosa é a força com que a turbida torrente tempestuosa se lança contra os seus pilares. Com um poderoso rugido, abate-os, rolando enormes pedras sob suas ondas e desprezando todo obstáculo que encontra pelo caminho. Esse, portanto, deve ser também o movimento das rajadas de vento. Quando elas vêm avançando em seu curso como um rio impetuoso, empurram os obstáculos que encontram pela frente e os atingem com repetidos golpes; e, às vezes, redemoinhando repetidamente, arrancam-nos e os vão levando em um veloz vórtice circular. Eis, portanto, prova em cima de prova de que os ventos possuem corpos invisíveis, visto que em suas ações e em seu comportamento rivalizam com os rios, cujos corpos são plenamente visíveis.²⁵

Por outro lado, se não houvesse o vazio (entre os corpos e dentro deles) tudo seria inteiramente sólido, nada poderia ser alterado, fracionado, movido. Afinal, os sons não atravessam paredes? A dureza do ouro e dos outros metais não cede pelo calor que neles se infiltra, quando se liquefazem? Não se tornam úmidas as roupas à beira da costa, onde se quebram as ondas? A umidade que deixa um corpo, sob o efeito do calor, não é mais uma prova da existência de espaços vazios no interior da matéria? Os exemplos se multiplicam e parecem suficientes à razão.

1.4 As formas geométricas de Platão

Para Platão (428-347 a.C), reduzem-se a triângulos, equiláteros e isósceles, as estruturas fundamentais da natureza, pois a partir deles podem ser gerados os poliedros regulares e, com esses sólidos, todas as coisas conhecidas.

²⁵ Von Bayer, 1994, p. 152; Lucrécio Caro, 1962, p. 60.

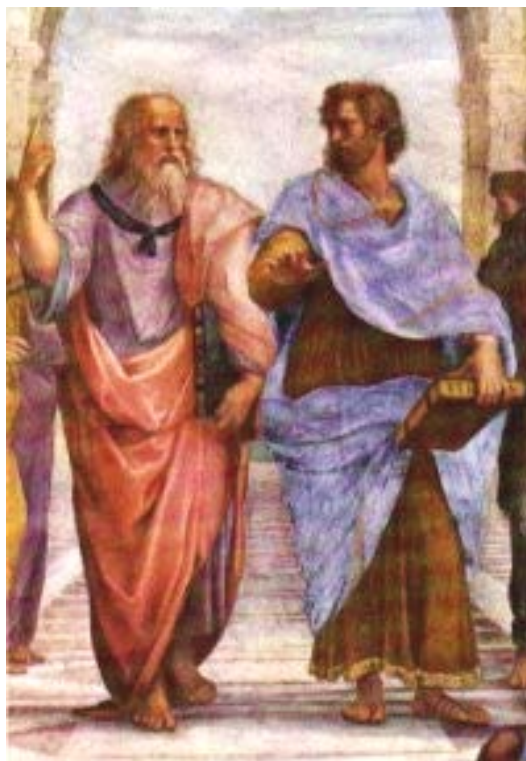


Fig. 1.3 - Platão e Aristóteles, em detalhe do afresco “A escola de Atenas” de Rafael. Com rara beleza, mostra o contraste entre duas distintas visões de mundo. Apontando para cima, Platão destaca o mundo das formas ideais (matemáticas). Com a palma da mão voltada para baixo, Aristóteles sinaliza a sua preocupação e seu interesse pelo mundo concreto e material. Palácio Apostólico, Vaticano, 1506-1510.

Assim, com dois triângulos retângulos isósceles, representa-se um quadrado; combinando-se apropriadamente seis quadrados, obtém-se um cubo. Cinco triângulos isósceles formam um pentágono regular; doze pentágonos regulares compõem o dodecaedro regular. Os outros três poliedros regulares, o tetraedro, o octaedro e o icosaedro possuem faces idênticas constituídas, respectivamente, por quatro, oito e vinte triângulos equiláteros.

Desenvolvendo um raciocínio puramente matemático, que elege a forma geométrica como princípio orientador e diferenciador das coisas, Platão associa os elementos terra, água, ar e fogo, de Empédocles, a poliedros regulares: atribui a forma cúbica à menor partícula do elemento terra (Fig. 1.4); identifica como um icosaedro a menor partícula do elemento água (Fig. 1.5); associa o octaedro ao ar (Fig. 1.6) e o tetraedro ao fogo (Fig. 1.7). Não havendo um quinto elemento para estabelecer a sua correspondência com o dodecaedro (Fig. 1.8), Platão vincula este sólido, de alguma maneira, ao Universo.

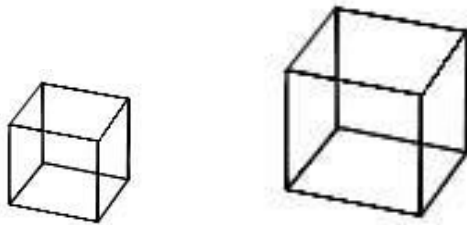


Fig. 1.4 - Cubos regulares: corpúsculos de terra.

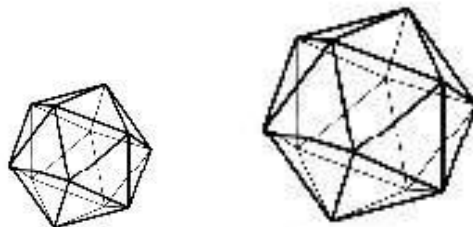


Fig. 1.5 - Icosaedros regulares: corpúsculos de água.

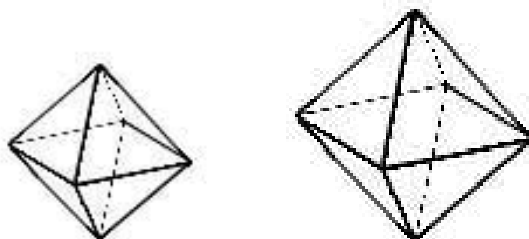


Fig. 1.6 - Octaedros regulares: corpúsculos de ar.

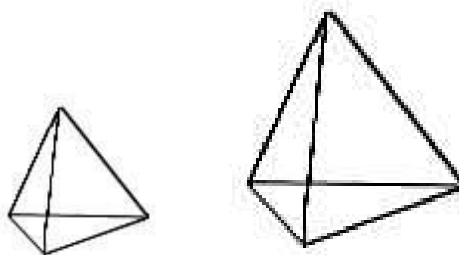


Fig. 1.7 - Tetraedros regulares: corpúsculos de fogo.

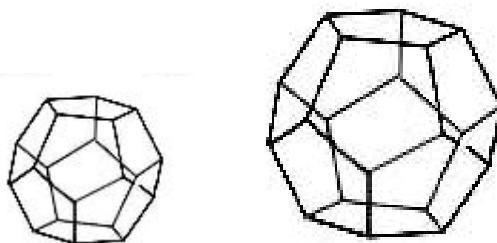


Fig. 1.8 - Dodecaedros regulares.

Ao ler essas idéias de Platão no “Timeu”, Heisenberg, ainda estudante, mostra-se perplexo. Não se pode associar os triângulos elementares a qualquer tipo de matéria, é claro, pois são formas bidimensionais. Mas, e quanto aos poliedros regulares? Estaria o cubo apenas simbolicamente ligado à terra, como uma expressão de sua solidez, por exemplo, ou, de fato, teria uma forma cúbica o menor corpúsculo de terra? Conforme esclarece Heisenberg:

Busquei um princípio que pudesse ajudar-me a encontrar alguma justificativa para a especulação platônica, mas, por mais que tentasse, não consegui descobrir nenhum. Mesmo assim, fiquei extasiado com a idéia de que as partículas mais diminutas da matéria deveriam reduzir-se a uma forma matemática. Afinal, qualquer tentativa de desenredar a densa trama dos fenômenos naturais dependia da descoberta de formas matemáticas; contudo, continuou a ser incompreensível para mim por que Platão escolhesse os corpos regulares da geometria dos sólidos.²⁶

Entre as dúvidas de Heisenberg fica uma certeza, expressa em suas próprias palavras: “O resultado mais importante de tudo isso talvez tenha sido a convicção de que, para interpretar o mundo natural, precisávamos saber alguma coisa sobre suas partes mais diminutas.”²⁷

É uma forma matemática, uma construção intelectual, e não efetivamente a matéria que está na raiz última de todos os processos a partir dos quais a natureza pode ser entendida.

A teoria de Platão sobre a estrutura da matéria não é uma variante da hipótese atômica de Leucipo e Demócrito. Platão não é um atomista. A sua afirmativa de que, se pudesse, queimaria todos os livros dos atomistas, deixa isso claro. No entanto, mesmo que não admita, é inegável a força da escola atomista sobre suas idéias.

Com uma perspicácia e originalidade sem precedentes, os atomistas estabeleceram como uma hipótese fundamental “que os não observáveis que postulamos para explicar as propriedades dos observáveis não precisam, eles mesmos, ter estas propriedades”²⁸. Por exemplo, a divisibilidade e a cor, atributos dos objetos acessíveis à percepção, não encontram análogos no domínio do intangível à visão humana.

Platão deve ter intuído o valor científico dessa idéia “pois foi além, muito além, nesse mesmo caminho. Os indivisíveis de sua física eram ainda mais distantes da experiência sensorial: eles não eram nem ao menos corpos, mas apenas superfícies de ligação de corpos...”²⁹.

A teoria de Platão sobre a estrutura da matéria não almeja reduzir, pura e simplesmente, a multiplicidade das formas indivisíveis de Demócrito a quatro poliedros regulares de terra, água, ar e fogo. Por serem indestrutíveis, os átomos de Demócrito mantêm inalteradas as suas formas. Isso não ocorre com os poliedros materiais de Platão.

²⁶ Heisenberg, 1996, p. 17.

²⁷ Ibid., p. 17.

²⁸ Vlastos, 1987, p. 48.

²⁹ Ibid., p. 49.

O tetraedro, o octaedro e o icosaedro podem ser decompostos nos triângulos elementares que os constituem. A reorganização desses elementos possibilita a transformação de um tipo de matéria em outro.

Assim, por exemplo, o desmembramento de um icosaedro em três tetraedros (três corpúsculos de fogo) e um octaedro (um corpúsculo de ar) ilustra fisicamente a ebulição da água, pois o produto desta transformação de estado é ar muito quente.

Um icosaedro desdobrado em um tetraedro e dois octaedros mostra um processo de vaporização lenta, como é a evaporação, pois, neste caso, o ar resultante contrasta com o anterior por apresentar-se apenas morno.

As interações entre os corpúsculos materiais de Platão envolvem contato físico direto entre eles. Não há nenhuma ação à distância.

“Os corpúsculos de fogo cortam os corpúsculos de ar e de água, pois os ângulos sólidos dos tetraedros são menores – portanto mais aguçados – do que os dos octaedros ou icosaedros; por razões semelhantes os corpúsculos de ar cortam os corpúsculos de água.” Vê-se, aqui, “o ar se transformando em fogo e a água se transformando em fogo ou ar ou nos dois”.³⁰

Nas transformações inversas, a ação de cortar é substituída pela de amassar, esmagar. Isso ocorre “quando uma pequena quantidade de fogo se envolve em uma massa maior de ar ou água, ou uma pequena quantidade de ar em uma massa maior de água; então, a massa maior aperta e esmaga os poliedros da menor”. Nesse caso, vê-se “fogo se transformando em ar ou em água ou em ambos, ou ar sendo transformado em água”.³¹

Em essência, essas são as idéias de Platão sobre a dinâmica dos processos no interior da matéria.

1.5 A retomada do atomismo a partir do século XVII: a natureza não tem horror ao vazio

Os átomos de Leucipo, Demócrito, Epicuro, não têm cor, sabor, cheiro. São seus movimentos, suas formas e seus arranjos espaciais que explicam essas sensações humanas (em suas interações com os órgãos dos sentidos), as propriedades da matéria, os fenômenos naturais, a imensidão do cosmos.

As limitações do olho humano constituem obstáculo intransponível à visualização dos corpúsculos indivisíveis da matéria, é verdade. Entretanto, o modo de pensar grego, que dá total liberdade ao pensamento racional e amplo valor à estrutura lógica das idéias, não sente falta do instrumental capaz de suprir essa deficiência. O teste da experiência controlada para o julgamento de hipóteses é parte de uma metodologia que a ciência só fará uso a partir do século XVII.

Os pressupostos teóricos dos atomistas são amplamente discutidos. Com frequência, são

³⁰ Ibid., p. 51.

³¹ Ibid., p. 55.

objetos de críticas contundentes, que geram novas e, em certos casos, inusitadas hipóteses sobre a estrutura última da matéria, como as de Platão. Porém, a proliferação de teorias sobre a estrutura da matéria e a constituição do Universo é uma praxe natural no mundo grego ainda não acorrentado aos preceitos aristotélicos.

Contudo, não é o atomismo, mas a filosofia natural aristotélica, o sistema ptolomaico e a geometria euclidiana que a ciência grega deixa, inicialmente, como herança para as gerações que redescobrem o conhecimento grego na baixa Idade Média.

A noção de átomo é retomada mais adiante, no século XVII, sob um aristotelismo agonizante, mas ainda sustentado pelo conservadorismo dos filósofos. As suas sementes se encontram no poema de Lucrecio que, impresso a partir da notável descoberta de Johann Gutenberg (1397-1468), difunde amplamente a concepção atomista entre os europeus.

Apesar das contundentes críticas à filosofia natural aristotélica no âmbito da física (com a teoria do impetus, a física de Galileu, a física de Descartes) e da astronomia (já há algum tempo, com a estruturação da teoria copernicana e, mais recentemente, com as evidências propiciadas pelo telescópio de Galileu)³², ela ainda continua sendo amplamente disseminada nas universidades européias.

No entanto, não é em função apenas de conteúdos específicos do conhecimento que Aristóteles é contestado. Em seu *Novum organum*, publicado em 1620, Francis Bacon (1561-1626) clama por um novo método na ciência. O verdadeiro conhecimento deve ser buscado na própria natureza, à luz da experiência, e não na Bíblia ou nos escritos de Aristóteles. Para isso, o intelecto humano deve superar as fontes de ilusão cognitiva (como as limitações dos sentidos e as generalizações apressadas, baseadas em um número pequeno de casos); controlar sentimentos que precipitam superstições, geram instabilidade, impaciência, arrogância, que voltam enfim a mente a coisas vis e efêmeras que distorcem a investigação legítima; atentar para o rigor da linguagem na descrição científica (a fim de evitar interpretações errôneas de termos mal definidos); afastar as idéias metafísicas, a especulação vazia, sem provas, que inibe o acesso à verdade. O intelecto abandonado a si mesmo não é capaz de sobrepujar a obscuridade das coisas. A experiência é a fonte do conhecimento.

O indutivismo baconiano não é aceito por René Descartes (1596-1650), que sustenta a prioridade da razão sobre o experimento, o racionalismo ao empirismo. A intuição clara, advinda de um comprometimento com a busca da verdade, que permite a formulação de enunciados de validade indiscutível, e a dedução, que leva a previsões e explicações que possibilitam o confronto com os fatos, são aspectos essenciais de sua filosofia.

De qualquer modo, importa ressaltar que Bacon acredita em uma renovação do conhecimento. Ele defende o caráter coletivo da investigação científica, que não se deve restringir à es-

³² Peduzzi, 1998; Peduzzi, 2015.

fera das mentes mais privilegiadas. Clama por uma ciência utilitarista, pelo domínio da natureza pelo homem.

Para abalar a hegemonia do aristotelismo cristalizado e dogmatizado nas universidades, Bacon propõe a criação de Sociedades Científicas, tendo exercido grande influência na fundação da Royal Society, em 1660. Por muito tempo, essa sociedade só aceitou discutir trabalhos de natureza empírica.

É nesse contexto histórico, que antecede a revolução newtoniana, que Pierre Gassendi (1592-1655) lança novas contestações a Aristóteles. Os experimentos de Evangelista Torricelli (1608-1647), Blaise Pascal (1623-1662) e Otto von Guericke (1602-1686), sobre a pressão do ar, reforçam as convicções de Gassendi quanto a presença do vazio na natureza.

Em 1644, Torricelli demonstra a existência da pressão atmosférica, e que o vazio pode ser produzido experimentalmente. Em sua mais famosa experiência, que prima pela simplicidade, vale-se de um recipiente aberto, contendo mercúrio, e de um longo e estreito tubo de vidro. Preenchendo este tubo com mercúrio e fechando a sua extremidade livre com o dedo, mergulha-o invertido no mercúrio do recipiente. Desbloqueando a extremidade fechada, constata que o nível da coluna líquida baixa até atingir uma altura de aproximadamente 76 cm em relação à superfície livre do metal líquido. Essa altura, que não depende do diâmetro e nem do comprimento do tubo (Fig. 1.9 e 1.10), apresenta pequenas variações em função das condições climáticas.

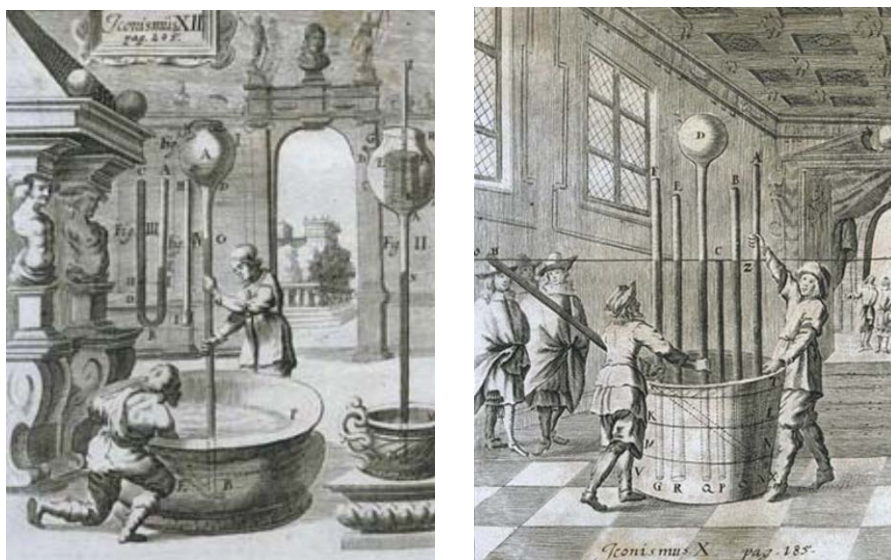


Fig. 1.9 - A pressão do ar sobre o mercúrio do recipiente é a causa da elevação do mercúrio no tubo de vidro. A altura da coluna líquida não depende nem do comprimento e nem do diâmetro do tubo.³³

³³ <http://www.imss.fi.it/vuoto/index.html>
<http://www.imss.fi.it/vuoto/eesper2.html>



Fig. 1.10 - O barômetro de Torricelli, em uma reunião da Accademia del Cimento (Accademia de Experimentos), na cidade de Florença (quadro de Gasparo Martellini). Entre 1657 e 1667, período de sua existência, foi local de apresentação e discussão de trabalhos experimentais. Os estudos sobre a pressão atmosférica e o vazio refutavam a tese aristotélica da aversão da natureza ao vazio.³⁴

Os resultados de Torricelli evidenciam que:

- a) o ar tem peso e por isso exerce uma pressão (entendida como a força que atua perpendicularmente a uma superfície pela área dessa superfície) sobre a superfície livre do mercúrio. É essa pressão que equilibra a pressão exercida pela coluna líquida sobre a sua base;
- b) o vazio existe, pois (desconsiderando-se os vapores de mercúrio) não parece haver resíduo de nada na parte superior do tubo com a descida do mercúrio que havia nesse espaço.

Persuadido da importância dos estudos de Torricelli, depois de reproduzir os seus experimentos com mercúrio e outras substâncias e observar que a altura da coluna líquida não se modificava com a inclinação dos tubos, Pascal concebe, em 1648, um experimento para comprovar a diminuição da pressão atmosférica com a altitude. Levando um barômetro de Torricelli ao Puy de Dome, um de seus assistentes constata uma diferença significativa entre os comprimentos da coluna de mercúrio no alto e na base dessa elevação de 1500 m. Isso, naturalmente, ocorre porque, ao nível do solo, é maior a quantidade de ar sobre o mercúrio do recipiente. Sendo maior a pressão, mais se eleva o metal líquido no tubo (cujas altura é de 76 cm, ao nível do mar, a 0 °C e a uma latitude de 45°).

Os experimentos de Torricelli e Pascal suscitam uma importante crítica à filosofia mecanicista de Descartes, que nega a existência do vazio. Para Descartes, todos os fenômenos na natu-

³⁴ <http://brunelleschi.imss.fi.it/genscheda.asp?appl=LST&xsl=luogo&lingua=ENG&chiave=700037>

reza devem ser explicados pelas leis da matéria em movimento, do choque entre partículas. O universo é pleno, cheio.

A partir da construção e do aperfeiçoamento de vários dispositivos para a produção do vazio, von Guericke desenvolve uma experiência que se tornou famosa na história da física, por sua originalidade e dramatização. Realizada na cidade alemã de Magdeburgo, em 1654, ela destaca a magnitude da pressão atmosférica.

Justapondo os dois hemisférios de uma esfera de bronze oca, com um diâmetro aproximado de 50 cm, von Guericke extrai o ar de seu interior com uma bomba de vácuo. Assim, estabelece-se uma diferença de pressão entre as superfícies interna e externa do sólido. Aos ganchos, fortemente incrustados em cada uma das semiesferas, ele atrela cordas, que são puxadas em sentidos opostos por conjuntos de oito cavalos (Fig. 1.11). Açoitados, apenas depois de muito esforço é que os animais conseguem separar os dois hemisférios.

Como a rejeição ao atomismo, particularmente pelos aristotélicos, assenta-se, fundamentalmente, na não aceitação da existência do vazio, não parece haver dúvidas a Gassendi de que os átomos e o vazio dos atomistas estão na raiz de todas as explicações científicas.

“Ninguém apresentou a concepção atômica com tanta veemência e perseverança quanto Gassendi.” Mas sua física é qualitativa e, quando postula a existência de “átomos de luz, átomos sonoros, átomos do quente, átomos do frio para explicar a produção das qualidades sensíveis”, suas idéias não ultrapassam o campo da especulação.³⁵



Fig. 1.11 - A experiência dos hemisférios de Magdeburgo, em uma ilustração extraída do texto “*Mechanica hydraulico-pneumatica*”, de Gaspar Schott (1657).³⁶

³⁵ Koyré, 1982, p. 310.

³⁶ <http://www.imss.fi.it/vuoto/iesper4.html#>

Robert Boyle (1627-1691), que também se mostra um partidário do atomismo quando desenvolve estudos em física, traz novas evidências de que o ar tem peso e que exerce pressão. Em uma de suas investigações, ele coloca o barômetro de Torricelli em um compartimento fechado, conectado a uma bomba de vácuo. À medida que extrai o ar de seu interior, constata que a altura da coluna de mercúrio diminui, até igualar-se ao nível de mercúrio do reservatório. A adição de ar ao compartimento é causa de uma nova elevação do mercúrio. Esse resultado mostra mais uma refutação à tese aristotélica de que a natureza tem horror ao vazio, já que exclui a hipótese de ser o próprio vazio da parte superior do tubo, na sua “ânsia” de ser preenchido, a causa da elevação do líquido no barômetro.

Ao procurar entender o porquê da pressão de um gás variar na razão inversa de seu volume, Boyle examina duas distintas hipóteses sobre a estrutura interna da matéria. Desse modo, se as partículas que compõem um gás estão em repouso e em permanente contato umas com as outras, então, para responder pela grande compressibilidade dos gases, elas devem se assemelhar a algo como diminutas molas imóveis. Se, por outro lado, os corpúsculos que constituem o gás não estão sempre em contato, mas sim em um estado de constante agitação, deslocando-se ao acaso, a colisão dessas partículas contra as paredes do recipiente é a causa da pressão do gás.

Entre os dois modelos, o estático não explica a propriedade de expansão dos gases, pois é difícil admitir que as dimensões das partículas ou “átomos-mola” constituidoras do gás possam crescer indefinidamente. Por essa razão, alguns defensores desse modelo sugeriram haver forças de repulsão entre as partículas que, assim, não precisariam variar significativamente as suas dimensões (uma análise das implicações desta última hipótese não é relevante aos objetivos da presente seção, e não será aqui desenvolvida).

Mas se o atomismo de Boyle explica a redução do volume de um gás pela diminuição do espaço vazio existente entre as partículas que o compõem, o mesmo não se verifica em relação aos sólidos e líquidos. Nesse caso, admitir-se que ambos sejam compostos por átomos ou por uma substância contínua parece, em princípio, indiferente, dada a dificuldade de comprimi-los em qualquer das hipóteses que se adote.

Por outro lado, considerar a evaporação ou a ebulição da água como resultado de um processo do qual se desprendem do líquido pequenas partículas, não parece ser uma hipótese descabida. O vapor resultante da ebulição, por exemplo, mostra semelhanças com o ar. Sendo o ar composto por átomos, é lícito supor que o vapor d’água também o seja, assim como o líquido do qual se originaram essas partículas. E se a água é composta por átomos, sua forma sólida, o gelo, também deverá ser, situando-se as diferenças existentes entre os três estados na maior ou menor liberdade de movimento de seus constituintes. Finalmente, a pertinência dessas observações em relação à água permite a sua extensão a qualquer corpo ou substância, reafirmando a constituição corpuscular da matéria, em geral.

O fato é que, independentemente dessas últimas considerações, que aumentam o número

de adesões ao atomismo, Boyle acaba se mostrando crítico à filosofia corpuscular face à diversidade e complexidade dos fenômenos no âmbito da química. Assim, “escrevendo sobre as propriedades individuais de certas substâncias químicas e do caráter específico de suas reações”, ele afirma que “é inacreditável que tão grande variedade de qualidades por nós realmente encontradas nos corpos naturais possa decorrer de apenas dois princípios, e tão simples como a matéria e o movimento local”³⁷.

Isaac Newton (1642-1727) parece ter sido influenciado pelas concepções atomísticas de Gassendi. Quando se vale da imagem do átomo, em determinadas situações, Newton acentua as suas divergências com Descartes, que representava à época da publicação do *Principia* o grande obstáculo para a aceitação e consolidação da teoria newtoniana (notadamente na França). Entre outras coisas, ele se contrapõe ao Universo pleno, cheio, dos cartesianos e a divisibilidade sem limites da matéria que eles defendem. A citação a seguir, extraída da “Óptica” de Newton, evidencia aspectos do atomismo newtoniano:

Parece-me provável que no princípio Deus formou a matéria segundo partículas sólidas, maciças, duras, impenetráveis, móveis, com tamanhos, formas e propriedades, e em proporção em relação ao espaço, condizentes aos fins para os quais Ele as criou; e que essas partículas primitivas, sendo sólidas, são incomparavelmente mais duras do que quaisquer corpos porosos que elas constituem; e tão sumamente duras que não se consomem ou se partem em pedaços, pois nenhum poder ordinário é capaz de dividir o que o próprio Deus fez uno no princípio da criação... Portanto, para que a natureza possa ser duradoura, as mudanças das coisas corpóreas somente ocorrem através de separações e novas associações e movimentos dessas partículas permanentes; com os corpos compostos tendendo a romper-se não no meio dessas partículas sólidas, mas nas partes onde elas se reúnem e apenas se tocam em uns poucos pontos.³⁸

Para Newton, a luz é constituída por partículas e “essas partículas materiais ou luminosas que se movem no espaço absoluto newtoniano não deixam de lembrar os átomos dos gregos”. Contudo, não se pode dizer que a concepção de Newton foi atomista, no sentido legítimo do termo. Uma forte razão para isso reside no fato de que “as partículas materiais de Newton não são totalmente simples, já que exercem e sofrem forças atrativas à distância, ao passo que um corpo irredutivelmente simples é dotado unicamente de propriedades geométricas, o que exclui toda capacidade de ação à distância”.³⁹

Daniel Bernoulli (1700-1782) é mais um estudioso que explora aspectos do atomismo de Gassendi. Na obra “Hidrodinâmica”, publicada em 1738, ele descreve a pressão de um gás tal como Boyle, em seu “modelo dinâmico”. Assim, se um gás encerrado em um recipiente tem seu volume diminuído, por exemplo, quando se baixa o êmbolo móvel de um cilindro (Fig. 1.12), o

³⁷ Mason, 1962, p. 189.

³⁸ Newton, 2002, p. 290.

³⁹ Ben-Dov, 1996, p. 69.

número de colisões dos corpúsculos do gás contra as paredes do recipiente aumenta, elevando a pressão do gás. Para Bernolli, todas as colisões envolvidas (partícula-partícula, partícula-recipiente) são elásticas, o que implica que o movimento interno é incessante.

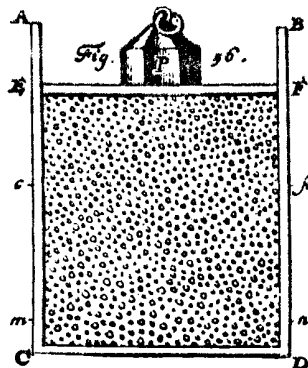


Fig. 1.12 - A pressão exercida pelo peso colocado sobre o êmbolo do cilindro, é compensada pela pressão do gás. Aumentando o valor desse peso, aumenta a pressão do gás, com a conseqüente diminuição de seu volume.

Bernoulli também ressalta que a pressão exercida por um gás aumenta não apenas pela redução de seu volume, mas também pelo calor que se lhe adiciona, uma idéia já bem conhecida.

As concepções de Gassendi, Boyle, Newton, Bernoulli,

(...) exprimem sobretudo a idéia de uma estrutura descontínua da matéria. Para Leucipo, Demócrito e Epicuro, o átomo era a menor parte possível de um corpo. O mesmo sentido prevalece em Gassendi. Mas, para a maior parte dos autores, são usados indiferentemente ‘átomo’, ‘molécula’, ‘corpúsculo’, ‘partícula’ etc. Estas palavras designam os ‘grãos’ que formam a matéria, sem que o sentido dos conceitos assim enunciados seja, na maior parte do tempo, melhor definido.⁴⁰

O tema é amplo, complexo, com repercussões fora da ciência, como ocorre quando o quadro atomista se confronta com o dogma eucarístico da transubstanciação e o dogma da criação.

De acordo com a Igreja Católica, o atomismo é doutrina herética. Constitui-se em princípio de valor filosófico e teológico “a permanência milagrosa do calor, da cor, do sabor, odor e dos outros acidentes sensíveis do pão e do vinho após a consagração, que transformava toda a substância em corpo e sangue de Cristo”⁴¹. Para um genuíno atomista, no entanto, isso não tem sentido: um átomo de pão continua sendo um átomo de pão e um átomo de vinho continua sendo um átomo de vinho antes e depois da consagração.

Como um homem da Igreja, Gassendi procura compatibilizar suas concepções atomísticas à crença cristã da criação de todas as coisas por Deus. Nesse sentido, ele nega a eternidade do átomo grego, considerando que eles foram criados por Deus “no começo de tudo”; e que a

⁴⁰ Rosmorduc, 1988, p. 102.

⁴¹ Redondí, 1991, p. 183.

evolução do mundo, a partir desse momento, é continuamente guiada por Sua providência. Assim, por certo, “Gassendi nunca teria aceitado a visão materialista dos atomistas, de que o destino do mundo é governado pelo acaso, determinado somente por colisões e interações entre os átomos, de acordo com a ocorrência aleatória dos encontros”⁴².

As discussões que se processam sobre o que vem a ser o calor, no século XVIII, ressaltam novos aspectos da estrutura corpuscular da matéria⁴³. As divergências entre os estudiosos desse período em relação a este conceito são bem caracterizadas por Pierre-Simon Laplace (1749-1827) e Antoine-Laurent Lavoisier (1743-1794) em um trabalho apresentado à Academia de Ciências Francesa, em 1783, quando afirmam que:

Os físicos estão divididos sobre a natureza do calor. Alguns o vêem como um fluido permeando toda a natureza, e que penetra os corpos em maior ou menor grau proporcionalmente a sua temperatura e capacidade... Outros físicos pensam que o calor é somente o resultado de movimentos imperceptíveis nas moléculas de matéria... É este movimento interno que... constitui o calor⁴⁴.

Mas o âmbito da física não esgota o atomismo. Naturalmente, a química tem contribuições históricas importantes para a aceitação do átomo como um constituinte fundamental da matéria. Nas próximas seções, examina-se parte dessa história, com a seleção e o aprofundamento de conteúdos compatíveis com os interesses e os objetivos do presente estudo.

1.6 Da alquimia árabe à ascensão e queda do flogístico

Na filosofia natural aristotélica, o elemento fogo é um dos constituintes básicos do mundo sublunar. Os outros três são a água (não a que existe nos rios, lagos), o ar (não o que está presente na respiração dos seres vivos) e a terra (não a que se vê ou se pega com as mãos), elementos puros por natureza. Liberado de um corpo sob condições apropriadas, o fogo explica, entre outras coisas, a combustão da matéria.

Os estudos de alquimia desenvolvidos pelos árabes na Idade Média ampliam o quadro aristotélico dos quatro elementos, com o “enxofre”, o “mercúrio” e o “sal”, concebidos não como matéria ordinária, identificada com as substâncias reais de mesmo nome, mas como símbolos de certos princípios ou essências da matéria. Assim, o “enxofre” representa a inflamabilidade, o “mercúrio” a fluidez e volatibilidade, e o “sal” a solidez e incombustibilidade.

Se tudo o que existe é, de alguma forma, uma combinação ou mescla de certos elementos ou essências, a transmutação de um metal em outro, e em ouro em particular, é algo que deve ser objeto de tentativas no laboratório, acelerando processos naturais que demandam um longo tempo à sua efetivação.

⁴² Pullman, 1998, p. 121.

⁴³ Roller, 1957.

⁴⁴ Abrantes, 1998, p. 151.

Para Djabir ibn-Hayyan (760-815 d.C.), o primeiro e o mais notável nome da alquimia árabe, a prata, o cobre, o ferro, o mercúrio, o chumbo e o estanho são combinações de “mercúrio” e de “ enxofre ” em diferentes proporções e graus de pureza. A forma líquida do mercúrio comum decorre da grande concentração de “mercúrio” que ele contém. Quando puros e integrados no mais perfeito dos equilíbrios naturais, estes princípios geram o ouro, o mais nobre dos metais.

A prática alquímica deve viabilizar essa concepção teórica. Ela demanda a identificação da substância ativadora desse processo – o catalizador ou elixir. A importância do trabalho experimental é destacada por Djabir, quando diz que “aquele que não realiza trabalhos práticos nem faz experiências jamais atingirá o menor grau de conhecimento”⁴⁵. De fato, à parte as diferentes concepções teóricas, místicas, religiosas, filosóficas de seus adeptos, ao longo do tempo, a alquimia é, essencialmente, uma arte prática, e a paciência uma virtude indispensável. É particularmente a perspectiva do reencontro com um segredo, supostamente revelado pelo deus Hermes (o Tote egípcio) nos elos perdidos do passado, que atrai e fascina.

À teoria do enxofre e do mercúrio de Djabir, outro grande alquimista do mundo árabe, Al-Razi (865-925) agrega o sal, um componente não inflamável e não volátil, necessário à constituição de qualquer sólido. Na verdade, o interesse na transmutação dos metais é bastante antigo, sendo encontrado em Bolos de Mendes (≈ 200 a.C.), que procurou obter ouro a partir do chumbo e do ferro.

Aos insucessos do objetivo primordial da alquimia, desde os tempos mais remotos, aliam-se misticismo, superstições, enigmas indecifráveis, obscuridades de toda a natureza e com os mais diversos propósitos. Contudo, o ouro é muito mais do que riqueza material. Os artesãos de um sem número de culturas talharam com esse metal os objetos mais preciosos de suas crenças. Ele é símbolo de pureza, incorruptibilidade, poder, magia, eternidade. Assim,

(...) o que começara como uma busca de riquezas transformou-se gradualmente – pelo menos para alguns – em uma viagem do espírito. O trabalho do alquimista começou a alcançar os mais altos níveis da indagação filosófica; se o ouro fosse matéria em forma perfeita – luz solar metálica, rebento dos deuses – então qualquer pessoa que aprendesse a criá-lo assumiria certamente os atributos da divindade. O alquimista bem sucedido seria sábio, poderoso e, muito possivelmente, imortal.⁴⁶

Por entre a complexa teia de motivações para o estudo da alquimia, há os que procuram utilizá-la para a preservação da saúde e para o tratamento de doenças. Nesse sentido, as raízes da iatroquímica (alquimia médica) do século XVI podem ser encontradas nas atividades médicas desenvolvidas por Al-Razi.

Abu-Ali Al-Husayn Ibn Abdullah Ibn Sina (980-1037), conhecido por Avicena, é mais um estudioso que teoriza sobre a transmutação dos metais inferiores em ouro, a partir do enxofre

⁴⁵ Mathias, 1977, p. 1119.

⁴⁶ Cave; Doyle; Kelly, 1993, p. 17.

e do mercúrio. Em função da evidência empírica, mostra-se cético em relação a esse ideal. Por outro lado, desenvolve importantes e bem sucedidos estudos alquímicos com fins medicinais, utilizando diversos minérios e plantas.

A alquimia alcança o ocidente com o acesso dos estudiosos às bibliotecas árabes, a partir da fragmentação do Império Islâmico no século XI. O conhecimento grego aí preservado faz com que se retome a filosofia natural aristotélica, devidamente compatibilizada com os ideais do mundo cristão por Alberto Magno (1200-1280) e Tomás de Aquino (1225-1274).

É em função da concepção aristotélica de que toda a explicação de um processo de mudança deve se referir à sua causa final (explicação teleológica), que muitos filósofos medievais, entre os quais Roger Bacon (1214-1294), acreditam na transmutação dos metais sob a superfície da terra. Nesse caso, o ouro seria o ápice ou produto final de uma cadeia específica. Supostamente, o catalizador ou elixir árabe, transformado em pedra filosofal, aceleraria o processo em metais deslocados de seu ambiente natural.

Mesmo com sua prática cercada de mistérios, sua linguagem metafórica, seus caracteres pessoais e muitas vezes indecifráveis, a alquimia medieval européia, tal como a árabe, abriga interesses bastante diversificados. Entre eles, está a possibilidade de um real acesso à verdade, através de uma melhor compreensão da matéria, dos constituintes básicos de todas as coisas.

A alquimia é uma das disciplinas tratadas por Alberto Magno em seus escritos não teológicos, que incluem uma ampla variedade de interesses da ciência, como astronomia, física, botânica, zoologia, fisiologia, mineralogia. Contudo, é por ensinar a assimilação e a difusão da filosofia natural aristotélica, que considerava indispensável à formação do teólogo, por trazer à reflexão questões importantes sobre a razão e a fé, que ele deixa escrito o seu nome na história.

Isaac Newton foi um outro estudioso da alquimia que, exercendo o seu poder de fascínio sobre o espírito inquieto e indagador, não limita fronteiras no tempo. É justamente a possibilidade de imersão em um mundo que transcende o mecanicismo da matéria inerte, passiva, destituída de propriedades ocultas (nos termos aristotélicos), de incursão em um universo que na sua mais secreta intimidade é capaz de iluminar a razão, de fazer o pensamento entrar em ressonância com a essência última do fenômeno, que leva Newton a se interessar por ela em 1669.

A alquimia afirmava a existência de princípios ativos na matéria, como agentes primários dos fenômenos naturais. Em especial, postulava a existência de um agente ativo, a pedra filosofal, objeto da arte hermética. Toda a sorte de imagens era aplicada à pedra, todas elas expressando um conceito de atividade profundamente contrário à inércia da matéria mecânica, caracterizada apenas pela extensão.⁴⁷

Para Newton, a compreensão dos princípios ativos na matéria, como o da gravidade e o que causa a coesão dos corpos, era essencial para um entendimento pleno da mecânica. Assim, ele não hesita em derivar os princípios gerais do movimento, de ampla aplicação, sem deixar de

⁴⁷ Westfall, 1995, p. 116.

ressaltar que as causas destes princípios ainda não foram descobertas, devendo portanto ser objeto de novos estudos.⁴⁸

Em todo caso, através da alquimia se estudava a matéria. Conforme Justus Liebig (1803-1873), um dos formuladores do princípio da conservação da energia, no século XIX,

(...) a mais rica imaginação do mundo não teria podido conceber uma idéia melhor do que a pedra filosofal para inspirar as mentes e as faculdades dos homens. Sem ela, a química não seria o que é hoje. Para descobrir que não existia nada semelhante à pedra filosofal, foi necessário passar em revista e analisar todas as substâncias conhecidas na Terra. E é precisamente nisso que reside sua influência miraculosa.⁴⁹

A reação química é uma alternativa nova, não contemplada na análise aristotélica do processo de mudança, restrito a alterações no espaço (deslocamento de um objeto de um lugar a outro) e no tempo, que caracterizam e diferenciam os mundos terrestre e celeste.

A descoberta de ácidos com grande poder corrosivo, como o ácido sulfúrico e a aqua fortis (ácido nítrico forte), amplia os horizontes da experimentação. As reações resultantes da dissolução de compostos, por exemplo, permitem o acesso aos elementos que os constituem.

A iatroquímica, defendida e praticada por Paracelso (1493-1541) e outros, concebe o tratamento de doenças do corpo humano pela ingestão de remédios à base de uma farmacologia química. Supostamente, processos e transformações químicas no interior do organismo explicariam a cura. A experimentação em um campo novo, sem bases teóricas claras, com frequência desencadeava a morte do paciente. Esse andar às cegas, de tentativas isoladas de acerto com base na correção de erros, é característico de um período que antecede a química moderna.

O trabalho de Paracelso talvez ilustre como muitas vezes são tênues e pouco definidos os limites demarcatórios entre o científico e o não-científico na conduta de um estudioso. A diversidade de seus interesses às vezes o coloca claramente na vertente da alquimia que dá vazão ao sonho da posse, da riqueza. O seu envolvimento na confecção de medicamentos parece mesclar aspectos científicos, humanitários e comerciais, tornando-os indissociáveis. As premissas teóricas de Paracelso, tão gerais quanto vagas, compõem uma espécie de fluido que permeia e dá sentido às suas ações. Para ele, o universo obedece a leis químicas, pois é obra de um químico superior.

Não é apenas a física que se ressentia de um método efetivo para a aquisição de conhecimentos. A crítica de Francis Bacon se estende a todos os segmentos da ciência, mas parece particularmente válida à química emergente, em função da estreiteza e imprecisão de seus estudos e experimentos.

O conhecimento químico, na verdade, anda por caminhos muito sinuosos, pois apesar de avanços importantes, como o isolamento e a descoberta de novos elementos, ainda se encontram

⁴⁸ Newton, 2002, p. 290-291.

⁴⁹ Strathern, 2002, p. 56.

vestígios de explicações rudimentares, insatisfatórias, como a que Paracelso e outros dão à madeira que queima. Supostamente, nela se encontram presentes os três princípios da alquimia árabe: a fumaça representa a volatilidade (o princípio do mercúrio), as chamas a inflamabilidade (enxofre) e a cinza remanescente a solidez (sal)⁵⁰.

Sob o véu de uma persistente e enigmática linguagem, falada e escrita, a tradição alquímica mantém a sua praxe secular, sendo transmitida de mestre a discípulo por gerações; em princípio, reservada apenas a uma casta de indivíduos iniciados. “É loucura dar alface ao burro que se contenta com cardos”, escreve Roger Bacon. O vulgo, bem ou mal intencionado, não pode entendê-la. Assim, tudo se fará para desencorajar os curiosos: “deve haver sempre à porta do laboratório uma sentinela armada de uma espada flamejante para examinar todos os visitantes e expulsar os que não forem dignos de ser admitidos”.⁵¹



Fig. 1.13 - Roger Bacon pesando os quatro elementos (em uma gravura de 1618)⁵², e um laboratório alquímico⁵³.

A ênfase no trabalho individual enseja a terminologia ambígua, não sendo raro um estudioso valer-se de símbolos (e mesmo de nomes) distintos para uma mesma substância. Mas isso não impede a existência de certo consenso na representação de alguns elementos, substâncias, objetos, transformações (Fig. 1.14).

⁵⁰ Ibid., p. 72.

⁵¹ Hutin, 1992, p. 14.

⁵² <http://www.triplov.com/alquimias/pilar/pilar.1.gif>

⁵³ Pattison Muir, 1902.

Os quatro elementos:	Metais:	Outras substâncias:
 Terra	 Ouro	 Símbolo genérico para "Sais"
 Água	 Prata	 Sal comum (Cloreto de sódio)
 Ar	 Cobre	 Sal amoníaco
 Fogo	 Ferro	 Sublimado de mercúrio
	 Mercúrio	 Enxofre
	 Chumbo	 Aqua fortis (ácido nítrico)
	 Estanho	

Fig. 1.14 - Simbologia alquímica.⁵⁴

Cem anos separam Paracelso de Robert Boyle, que se opõe a qualquer concepção de elemento que limite a constituição da matéria a um número reduzido de substâncias universais. Analisando a clássica situação da queima de um galho ou de uma folha vegetal, Boyle mostra a insustentabilidade da tese aristotélica dos quatro elementos. Assim, o líquido (seiva) que sai do corpo “e que chega a ferver” não é “água elementar”, pois contém a “virtude” do mesmo. A confecção e o uso de uma grande quantidade de chás e xaropes com fins medicinais a partir do sumo de vegetais mostra isso. Da mesma forma, o vapor desenvolvido não é “ar elementar”, mas um composto com propriedades que variam em função do vegetal, e que destilado é com frequência eficaz na fertilização do solo. A chama exhibe a parte sulfurosa do corpo, não tendo nenhuma correspondência com o “fogo elementar” de Aristóteles. O resíduo sólido (as cinzas) é sal, e não “terra elementar”. Boyle também ressalta que o ouro, a prata e outros metais não são redutíveis aos quatro elementos de Aristóteles. Ele igualmente contesta as três essências árabes.⁵⁵

Para Boyle, toda a substância não decomposta em outra é um elemento fundamental (como a água de Thales ou o ar de Anaxímenes, na antiguidade). Não considerando os metais como elementos, Boyle acreditava que o ideal alquimista da transmutação de metais inferiores em ouro era uma possibilidade concreta.

Mas os tempos agora são outros. Em seus escritos, Boyle procura expor o seu pensamento com clareza, descrevendo os seus experimentos de forma passível de reprodução por outros estudiosos. O debate científico em torno de uma linguagem uniforme, de aceitação geral e inequívoca, ainda é um objetivo a ser alcançado por essa nova química, que definitiva e irreversivelmente se distancia dos ideais da prática isolada, individualista, incerta e sigilosa da alquimia.

Uma boa demonstração desse afastamento é “O químico cético”⁵⁶, publicado em 1661. Nessa obra, Boyle discute a pertinência do seu conceito de elemento químico, questionando con-

⁵⁴ Maar, 1999, p. 200.

⁵⁵ Boyle, 1985, p. 119-137.

⁵⁶ Id., 2003.

cepções que considera superadas. Para isso, promove uma discussão que envolve um adepto da teoria dos quatro elementos de Aristóteles, um paracelciano (que defende os três princípios da alquimia árabe), um observador interessado e um “cientista” (o próprio Boyle).

Indiferente às especulações sobre a natureza da matéria, Georg Ernst Stahl (1660-1734), um físico-químico alemão, explica a combustão admitindo que as substâncias possuem, intrinsecamente, um “princípio ígneo”, o flogístico⁵⁷. Quando um corpo arde, ele perde flogístico para o ar. A chama, no caso, torna-se visível devido a rapidez desse processo de transferência. O resíduo da combustão é uma substância desflogistificada.

A teoria do flogístico explicava a calcinação (oxidação) dos metais. Concebidos como substâncias compostas por um óxido e flogístico, a exaustão do flogístico de um metal, por aquecimento, deixava como produto um óxido pesado. Um exemplo é a conversão do chumbo metálico em um pó amarelo, o litargírio.

Certas propriedades do flogístico, como, em algumas situações, a sua capacidade de recombinação com a substância do qual foi exaurido, permitem entender porque quando a temperatura do litargírio é convenientemente elevada por uma substância rica em flogístico, como o carvão, obtém-se novamente chumbo. Contudo, nem todos os processos de desflogistificação e flogistificação são reversíveis. O resíduo do carvão, a cinza desflogistificada, ilustra isso.

Apesar de aceito por cientistas como Joseph Black (1728-1799), Henry Cavendish (1731-1810), Joseph Priestley (1733-1804), a teoria do flogístico enfrentava importantes dificuldades. Além de abrigar um conceito vago, interpretado por uns como um fluido sutilíssimo, semelhante ao calórico, e por outros como um gás, ela não podia explicar por que os metais calcinados apresentavam um peso maior depois de perderem o seu flogístico. Admitir que este fluido tivesse peso negativo não parecia a ninguém uma hipótese plausível.

Por outro lado, substâncias ricas em flogístico, e portanto de fácil combustão, como madeira, carvão e graxas, apresentavam resíduos mais leves que suas matrizes. Embora previsto, esse resultado era contraditório com o encontrado na calcinação dos metais.

O certo é que o referencial do flogístico é parte integrante de um conjunto de ações que, de uma maneira ou de outra, impulsiona o estudo dos gases envolvidos nas reações químicas.

Assim, elevando a temperatura de uma amostra de calcário (carbonato de cálcio), Joseph Black mostrou a sua decomposição em um gás e cal (óxido de cálcio) e, novamente, a restauração do carbonato de cálcio a partir da combinação gás-óxido. A identificação desse gás como dióxido de carbono evidenciou que essa substância também podia ser obtida a partir de um minério e não apenas da madeira, do carvão.

A recombinação do óxido de cálcio com o ar, resultando, novamente, em carbonato de cálcio, levou Black a concluir que existe dióxido de carbono na atmosfera.

⁵⁷ Também flogisto ou flogiston.

Há, aqui, a primeira indicação clara de que o ar não é uma substância simples e que, portanto, apesar da concepção grega, não é um elemento segundo a concepção de Boyle. Consiste em uma mescla de pelo menos duas substâncias diferentes, o ar ordinário e o dióxido de carbono.⁵⁸

Desenvolvendo novos experimentos com o dióxido de carbono, Black verificou que uma vela não ardia no interior de um frasco com esse gás, e que, quando acesa em um recipiente fechado contendo ar, ela se apagava, como se sabia, depois de um certo tempo. A explicação, naturalmente, era o excesso de dióxido de carbono existente, em decorrência da queima da vela.

Retirando o dióxido de carbono do recipiente, mediante a sua absorção por compostos químicos, Daniel Rutherford (1749-1819), um estudante de Black, constatou não ser possível iniciar uma nova combustão da vela. Isso ocorria, segundo Black e Rutherford, porque o ar remanescente estava saturado de flogístico (cedido ao ambiente durante a queima da vela). Este “ar”, que mais tarde viria a ser conhecido por nitrogênio, foi designado por Rutherford como “ar flogistificado”.

Henry Cavendish, outro adepto do flogístico, investigou em profundidade as propriedades de um gás que se formava na reação de certos metais com ácidos, como no caso do ácido sulfúrico sobre o zinco ou do ácido clorídrico sobre o estanho. Esse gás (que depois recebeu o nome de hidrogênio), facilmente inflamável, levou Cavendish a aventar a hipótese de se tratar do próprio flogístico.

O oxigênio é mais um gás que se reúne ao elenco dos que começam a ser conhecidos graças ao trabalho de Joseph Priestley. Utilizando uma lente para concentrar raios de Sol sobre uma amostra de óxido de mercúrio em um tubo de ensaio, Priestley constatou que esse calcinado se transformava novamente em mercúrio, “liberando um gás de propriedades muito estranhas”. Isolando esse gás, constatou que os combustíveis ardiam nele antes e com mais brilho do que no ar. Nesse caso, concluiu Priestley, as substâncias nele imersas

(...) teriam que ser capazes de liberar flogístico com extraordinária facilidade. Isto só poderia ocorrer se o gás fosse uma amostra de ar da qual se houvesse extraído o flogístico, de tal modo que aceitava qualquer quantidade do mesmo com grande avidez. Assim, Priestley chamou a este novo gás de ‘ar desflogistificado’... Respirando-o, sentiu-se ‘leve e cômodo’.⁵⁹

A teoria do flogístico é abandonada em função dos estudos de Antoine-Laurent Lavoisier. Convicto da fragilidade desse conceito, a sua refutação é consequência de uma postura científica que atribui grande valor à análise quantitativa de dados precisos, propiciados pelo aperfeiçoamento do instrumental disponível (balanças, termômetros, bombas de vácuo) e da acuidade da técnica experimental. Até então, era pequena a receptividade dos químicos à medição, e não sem

⁵⁸ Asimov, 1999, p. 60.

⁵⁹ Ibid., p. 63-64.

razão, face às insuficiências dos equipamentos. Assim, o problema do peso, que abalava a crença no flogístico, não havia preocupado Stahl, que o concebia como um fluido imponderável.

Encerrando uma amostra de estanho em um recipiente apropriado e pesando cuidadosamente o seu conteúdo antes e depois de provocar a calcinação do metal, por elevação de temperatura, Lavoisier constatou que o peso do sistema não se alterava. Como o metal havia aumentado de peso, parecia lógico atribuir esse resultado à absorção de ar pelo metal. Ao permitir uma nova entrada de ar no recipiente, percebeu que isso ocorria de forma brusca (devido à diferença das pressões interna e externa). Pesando novamente o sistema, Lavoisier registrou um acréscimo de peso ao mesmo, como era de esperar, corroborando a sua hipótese.

Também o chumbo, nas mesmas condições experimentais, apresentava comportamento análogo ao do estanho. Assim, para Lavoisier, não havia nenhum fluido imponderável, fantástico, envolvido na calcinação de um metal. Era a combinação metal-ar que explicava esse fenômeno.



Fig. 1.15 - Lavoisier e sua esposa em 1788, por Jacques-Louis David. Museu Metropolitano de Arte, New York.

Para todos os experimentos, apenas uma parte do ar era absorvida na calcinação, independentemente da quantidade de metal utilizado. Sendo o dióxido de carbono (o “ar de Black”) um constituinte do ar, além de, supostamente, ser um gás absorvido pelos metais, ele concluiu, erradamente, que era este componente do ar que se combinava com os metais. Posteriormente, verificou tratar-se do “ar desflogistificado” de Priestley, que ele chamou de oxigênio.

Em presença do “ar de Priestley”, o óxido vermelho resultante do aquecimento do mercúrio convertia-se novamente em mercúrio, preservando suas propriedades originais. Qualquer calcinado “absorvia completamente uma determinada quantidade de oxigênio, mas apenas uma fração desta mesma quantidade, de ar”.⁶⁰

Por outro lado, o menor peso das cinzas em relação ao da madeira da qual se originava explicava-se porque o dióxido de carbono resultante da queima se transferia para a atmosfera. Esse mesmo processo, efetuado em um recipiente fechado, mostrava uma relação de peso inalterável no sistema antes e depois da combustão.

No curso de seus experimentos, Lavoisier verificou que, quando se leva em conta todos os elementos envolvidos em uma reação química, não há variação de peso (ou de massa, mais precisamente) no sistema considerado. Em outras palavras, a massa não é criada e nem destruída em uma reação química. Esse resultado é conhecido como a lei da conservação da massa, de Lavoisier.

Em uma série de novos estudos experimentais, conduzidos com o rigor e a precisão habituais, Lavoisier mostra que o ar inalado na respiração possui mais oxigênio do que o exalado, o qual apresenta uma grande quantidade de “ar fixo”, ou “ar de Black” (dióxido de carbono).

O trabalho de Lavoisier, enfim, evidencia que o flogístico não existe. A oxidação de um metal não está relacionada à perda de flogístico pelo metal, mas à sua combinação química com o oxigênio. A combustão é um processo químico que envolve a queima do oxigênio.

A supressão de um conceito fortemente arraigado a um conjunto de explicações não é instantânea, mesmo frente a evidências experimentais que o colocam em dificuldades aparentemente incontornáveis. O flogístico é mais um exemplo na história da ciência.

Em 1783, Cavendish obtém água combinando, aproximadamente, dois volumes do “ar inflamável”, que havia isolado anteriormente e rico em flogístico (o hidrogênio), com um volume de “ar desflogistificado” (o oxigênio). Impregnado por suas concepções teóricas, ele não admite que a água possa ser um composto químico acreditando ter encontrado evidências da existência desse elemento nos gases manipulados.

Para Lavoisier, os experimentos de Cavendish demonstram que a água é um composto de oxigênio e hidrogênio e não um elemento irreduzível a outros, como se pensava.

Priestley também recusa a exclusão do flogístico, publicando o “Estabelecimento da doutrina do flogístico e a refutação da composição da água” em 1800. Já Black adere a Lavoisier.

Retomando a noção de elemento químico de Boyle, isto é, de uma substância que não se pode decompor em outra por nenhum processo físico ou químico, Lavoisier publica, em 1789, no “Tratado elementar de química”, uma lista contendo 33 elementos. Desses, 25 encontram-se presentes, hoje, na tabela periódica dos elementos. Além de alguns óxidos, fazem parte da lista a luz

⁶⁰ Mason, 1962, p. 247.

(em função da teoria corpuscular newtoniana da luz) e o calor (ainda objeto de disputas, quanto à sua natureza).

A impossibilidade experimental do presente no processo de divisão de um elemento, não significa a sua inviabilidade no futuro. Destacando isso em seu “Tratado”, Lavoisier escreve que:

A química caminha em direção a seu objetivo e para sua perfeição dividindo, subdividindo e re-subdividindo e ainda ignoramos qual será o termo de seus sucessos. Nós não podemos portanto assegurar que o que olhamos como simples hoje, o seja na realidade; tudo o que podemos dizer é que tal substância é o termo atual ao qual chega a análise química, e que ela não pode mais se subdividir além dele, no estado atual de nossos conhecimentos.⁶¹

No século XIX, uma nova geração de químicos desenvolve o legado de Boyle e Lavoisier, principalmente.

1.7 O atomismo de Dalton

O conhecimento das leis que regem a formação dos compostos químicos traz novas evidências sobre a descontinuidade da matéria.

Estudando em que quantidades se apresentam os elementos em vários compostos químicos, Joseph Louis Proust (1754-1826) generaliza, em 1799, um resultado conhecido como a lei das proporções definidas: qualquer que seja o processo de formação de um composto, os elementos que o constituem se encontram sempre presentes em proporções bem definidas. Por exemplo, obtém-se água quando uma certa quantidade de hidrogênio se combina com outra de oxigênio ou quando se misturam múltiplos desses valores.

Um mesmo elemento pode também se combinar com outro para constituir diferentes compostos, como quando (e em termos atuais) 12 g de carbono reagem com 16 g de oxigênio para formar o monóxido de carbono ou com 32 g de oxigênio produzindo o dióxido de carbono. Quando isso ocorre, há uma relação simples entre as quantidades dos elementos envolvidos. A lei das proporções múltiplas, enunciada por John Dalton (1766-1844) em 1803, a partir de uma ampla evidência experimental, especifica isso.

Assim, “se dois elementos A e B se combinam para formar mais de um composto, o peso do elemento A por unidade de peso do elemento B em um composto é um múltiplo do peso de A por unidade do peso de B no outro composto”.⁶²

Dessa forma, 1 g de carbono reage com $16/12 = 4/3$ g de oxigênio para formar o monóxido de carbono e com $32/12 = 8/3$ g de oxigênio para produzir dióxido de carbono, isto é, para uma igual quantidade de carbono em cada composto, há duas vezes mais oxigênio no dióxido de carbono do que no monóxido de carbono.

⁶¹ Rosmorduc, 1988, p. 104.

⁶² Sienko; Plane, 1968, p. 23.

A lei das proporções definidas e a lei das proporções múltiplas sugerem a constituição atômica da matéria, ou seja, se a matéria está formada por átomos, então essas leis se deduzem como consequências naturais. Por outro lado, a partir da corroboração experimental dessas leis, “pode-se deduzir que os átomos são verdadeiramente objetos indivisíveis”.⁶³



Fig. 1.16 - John Dalton, impresso por William Henry Worthington em 1823, após uma pintura de William Allen (1814).

Em 1808, Dalton publica “Um novo sistema de filosofia química”, no qual desenvolve suas convicções atomísticas. Quatro afirmações básicas compõem o núcleo dos conhecimentos sobre a constituição da matéria e de como os elementos se combinam:

- Os átomos são corpúsculos materiais indivisíveis e indestrutíveis;
- Os átomos de um mesmo elemento são idênticos em todos os aspectos;
- Os átomos de diferentes elementos possuem propriedades distintas quanto ao peso, tamanho, afinidade, etc;
- Os compostos são formados pela reunião de átomos de diferentes elementos, segundo proporções numéricas simples, tais como 1:1, 1:2, 2:3, etc.

Não sendo a matéria infinitamente divisível, Dalton designa por átomos as “partículas últimas” que a compõem, porque etimologicamente esse termo expressa o que não pode ser dividido. O mesmo significado não pode ser atribuído a outros conceitos, como partícula e molécula.

Sem ambiguidades, Dalton fala de átomos compostos para designar as “partículas últimas” dos compostos. O ácido carbônico é um exemplo. Os átomos compostos podem ser desmembrados em seus átomos constituintes. Quando isso ocorre, o composto deixa de existir, como quando se obtém carbono e oxigênio do ácido carbônico, ou enxofre e oxigênio do ácido sulfúrico.

Conjecturando sobre se são ou não idênticas as partículas últimas que compõem as

⁶³ Asimov, 1999, p. 81.

substâncias uniformes, e em particular a água, ele conclui que não há evidências sugerindo diferenças entre elas, pois tal suposição, inevitavelmente, atingiria os seus constituintes. Como pensar que partículas distintas entre si possam traduzir a uniformidade dessas substâncias? Assim, admite que:

As partículas últimas de todos os corpos homogêneos são perfeitamente semelhantes em peso, forma, etc. Em outras palavras, toda a partícula de água é semelhante a qualquer outra partícula de água; toda a partícula de hidrogênio é semelhante a qualquer outra partícula de hidrogênio (...).⁶⁴

A análise e a síntese química nada mais são do que processos envolvendo a separação ou união de partículas. Não há criação nem destruição de matéria, tanto nas operações realizadas em laboratório quanto nos processos de ocorrência espontânea na natureza.

É importante ressaltar que o átomo grego não é um precursor do átomo de Dalton⁶⁵. O atomismo de Dalton se estrutura em bases conceituais e epistemológicas distintas do atomismo de Demócrito, Epicuro, Lucrécio. A postulação do corpúsculo indivisível grego é intuitiva, especulativa, teórica. Seduz e convence pela originalidade, pela audácia das conjecturas, pela força das analogias, pela ambição de explicar todas as coisas à luz de dois pressupostos fundamentais: existem átomos e existe o vazio.

As idéias de Dalton também diferem de “concepções atomísticas” vigentes nos séculos XVII e XVIII que, de modo vago, pouco preciso, expressam a descontinuidade da matéria. Nesse contexto, a noção boyleana de elemento é fundamental para localizar e intensificar no âmbito de uma química nova, emergente, as pesquisas sobre a estrutura da matéria.

O atomismo de Dalton reflete a ciência de seu tempo. A partir de Lavoisier, fica clara a relevância da medida para balizar ou refutar hipóteses. E ele não ignora isso. A noção de peso está presente em suas premissas básicas. A determinação dos pesos relativos dos constituintes elementares da matéria é a via que compensa o inatingível acesso à realidade concreta dessas partículas, mesmo com a extensão dos sentidos. Mas a tarefa é ainda mais ampla, pois é preciso encontrar

(...) os pesos relativos das partículas últimas, tanto dos corpos simples como dos compostos, o número de partículas elementares simples que constituem uma partícula composta, e o número de partículas compostas mais simples que entram na formação de partículas compostas mais complexas.⁶⁶

Sendo o hidrogênio o elemento mais leve, Dalton o fixa como peso (massa) padrão, atribuindo-lhe o valor unitário. Ao lidar com a água, Dalton sabia que aproximadamente 7 g desse

⁶⁴ Nash, 1957, p. 229.

⁶⁵ Na figura do precursor está subjacente a idéia de continuidade histórica, de uma ciência que se desenvolve linear e cumulativamente, sem rupturas, sem contradições, “racionalmente racional”. Conforme Georges Canguilhem (1904-1995), “o precursor é um pensador que o historiador [continuista] acredita poder extrair de seu enquadramento cultural para inseri-lo em um outro”. (Canguilhem, 2012, p. 15; Zanetic, 1989, p. 78).

⁶⁶ Nash, 1957, p. 229.

fluido continham 6 g de oxigênio e 1 g de hidrogênio, mas não tinha clareza sobre se a molécula da água era formada por um átomo de oxigênio de peso 6 e um átomo de hidrogênio de peso 1 ou se era constituída por um átomo de oxigênio de peso 12 e dois de hidrogênio; ou, ainda, de dois átomos de oxigênio de peso 3 e um de hidrogênio (uma hipótese viável, porém mais remota). Em todos os casos, a razão entre os pesos do hidrogênio e do oxigênio é $1/6$ ⁶⁷. Adepto à primeira hipótese, atribuiu ao oxigênio o peso atômico 6.

O desconhecimento das fórmulas químicas dos átomos compostos (moléculas) evidenciava uma séria dificuldade às pretensões de Dalton. Ele equacionou esse problema postulando a “regra da maior simplicidade”. Esta regra⁶⁸ estabelece que, quando apenas uma combinação entre dois elementos é possível, deve-se assumir que ela seja um binário, a menos que haja evidência em contrário; se duas combinações são observadas, uma é um binário e a outra um ternário; existindo três combinações, deve-se esperar que uma constitua um binário e as outras duas um ternário; havendo quatro, uma é um binário, duas são ternários e uma um quaternário etc.

1 átomo de *A* + 1 átomo de *B* = 1 átomo composto, *C*, um binário.

1 átomo de *A* + 2 átomos de *B* = 1 átomo composto, *D*, um ternário.

2 átomos de *A* + 1 átomo de *B* = 1 átomo composto, *E*, um ternário.

1 átomo de *A* + 3 átomos de *B* = 1 átomo composto, *F*, um quaternário.

3 átomos de *A* + 1 átomo de *B* = 1 átomo composto, *G*, um quaternário, etc.

Para visualizar os átomos e seus possíveis agrupamentos, Dalton desenvolve uma notação original, bastante peculiar (Fig. 1.17), na qual o hidrogênio é representado por um círculo com um ponto central (1); o carbono (3) por um círculo escuro; o oxigênio (4) por um círculo vazio; o zinco (14) com a letra *z* no interior de um círculo; a água (21) por dois círculos que se tangenciam, um deles vazio (simbolizando o oxigênio) e o outro com um ponto central (o hidrogênio); o álcool (33) por um círculo com um ponto central tangenciado simetricamente por três círculos escuros etc.

Embora os alquimistas tenham utilizado símbolos para representar quantidades indeterminadas de seus ‘elementos’, os símbolos criados por Dalton definitivamente referem-se a um único átomo do elemento simbolizado; e ao invés de usar novos símbolos para substâncias mais complexas, a composição do composto é sistematicamente representada como uma combinação dos símbolos para os átomos segundo os quais se supõe que seja constituído. Essa representação também enfatiza o conceito que Dalton tem da formação de um composto, como a aplicação direta ou adição de um átomo de um elemento a um ou alguns átomos de um outro elemento, ao invés de um agregado vago de um número indeterminado de partículas de diferentes elementos.⁶⁹

⁶⁷ Esta relação é 1:8. Em seus estudos, Dalton considerou, primeiro, 1:6 e posteriormente 1:7.

⁶⁸ Nash, 1957, p. 230; Gardner, 1979, p. 7.

⁶⁹ Nash, 1957, p. 232.

Assim, e tal como na água, se a análise química mostra que a amônia é composta por 80 partes de azoto (nitrogênio) e 20 de hidrogênio, e admitindo que este átomo (composto) seja constituído por um átomo de hidrogênio e um átomo de nitrogênio, então o peso do nitrogênio é 4.

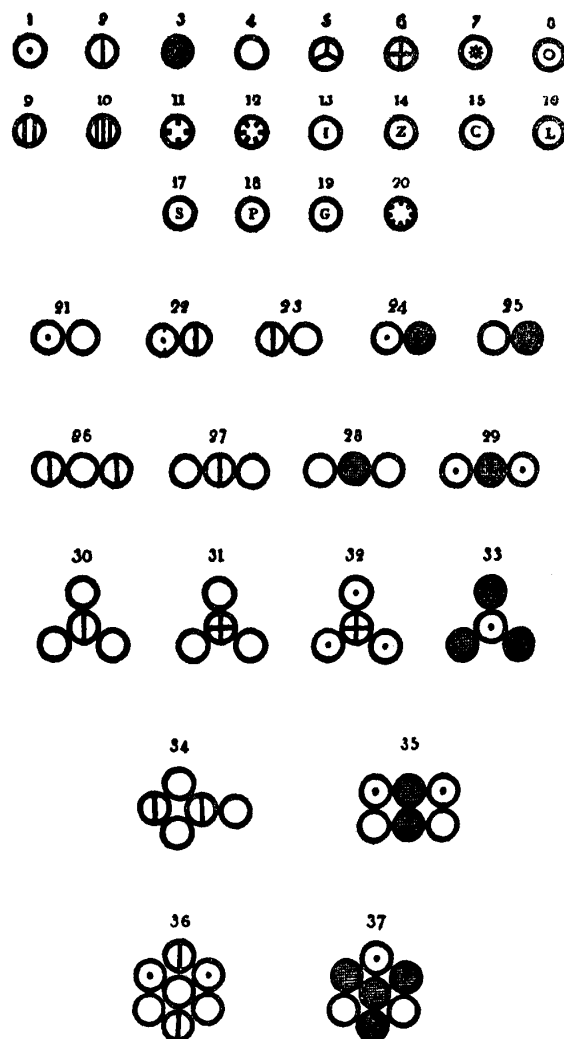


Fig. 1.17 - Os átomos elementares e compostos de Dalton na publicação de 1808, “Um novo sistema de filosofia química”: (1) Hidrogênio, (2) Azoto (Nitrogênio), (3) Carbono, (4) Oxigênio, (5) Fósforo, (6) Enxofre, (7) Magnésia, (8) Cálcio, (9) Sódio, (10) Potássio, (11) Estrôncio, (12) Bário, (13) Ferro, (14) Zinco, (15) Cobre, (16) Chumbo, (17) Prata, (18) Platina, (19) Ouro, (20) Mercúrio, (21) Água, (22) Amônia, (23) “Gás nitroso” (óxido nítrico), (24) Etileno, (25) Ácido carbônico, (26) Anidrido azotoso, (27) Ácido azótico, (28) Anidrido carbônico, (29) Metana, (30) Ácido “oxinítrico”, (31) Ácido sulfúrico, (32) Ácido sulfídrico, (33) Álcool, (34) Ácido nitroso, (35) Ácido acético, (36) Nitrato de Amônia, (37) Açúcar.⁷⁰

⁷⁰ Taylor, 1941, p. 181-182.

As conjecturas de Dalton sobre as menores unidades da matéria e seus agrupamentos (átomos compostos) mostram que ele era um adepto da teoria do calórico, que nas últimas décadas do século XVIII e início do século XIX rivalizava com a teoria cinética para explicar os fenômenos térmicos.⁷¹

Dalton concebe os átomos rodeados por uma atmosfera de calórico, cuja densidade diminuía com a distância da matéria sólida central. Partidário do modelo estático (seção 1.5) na descrição do estado de um gás, Dalton explicava a interação entre as partículas do gás por forças de contato entre elas, originadas a partir de suas capas calóricas (Fig. 1.18). As forças repulsivas assim geradas mantinham o sistema estável. Apesar da grande influência de Newton sobre o seu trabalho, as forças newtonianas de ação à distância eram inconcebíveis a ele.

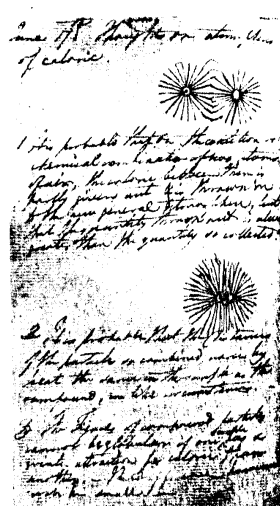


Fig. 1.18 - Notas de Dalton mostrando (acima) dois átomos com suas respectivas atmosferas de calor, representadas por linhas retas originadas em cada sólido. O diagrama inferior ilustra uma molécula constituída por dois átomos em íntimo contato, rodeados por uma atmosfera de calórico quase esférica.⁷²

Cada espécie de átomo, simples ou composto, tem uma afinidade diferente com o calor, por isso, vai dizer Dalton, as substâncias possuem calores específicos distintos. Os átomos compostos estabelecem-se como estruturas estáveis em função das forças atrativas desenvolvidas

⁷¹ O calórico é uma substância material, um fluido elástico, que possui essencialmente as seguintes propriedades:

- ◆ Não há criação e nem destruição de calórico em qualquer processo da natureza.
- ◆ Toda a matéria, em qualquer estado de agregação, possui calórico.
- ◆ Em um processo de troca de calor (calórico) entre dois corpos, o calórico flui do corpo de maior temperatura para o de menor temperatura.
- ◆ As partículas do calórico repelem-se mutuamente, mas atraem e são atraídas pelas partículas da matéria ordinária (os átomos, para Dalton). O grau dessa atração varia de substância para substância e também com o estado de agregação da matéria.
- ◆ Uma mudança de estado físico da matéria implica uma espécie de “reação química” entre as partículas do calórico e da matéria ordinária.

⁷² Holton; Brush, 1976, p. 453.

entre os átomos e as partículas de calórico do respectivo sistema, e das repulsivas geradas entre as partículas de calórico desses agrupamentos. No caso da formação da água, por exemplo, cada partícula de hidrogênio adere a uma partícula de oxigênio. A nova partícula tem uma atmosfera de calor própria, decorrente do rearranjo das capas calóricas de seus constituintes em função das forças originadas em sua composição. Dalton, contudo, nega a existência de aglomerados de átomos de um mesmo elemento (como a molécula de hidrogênio), por considerar que há apenas forças repulsivas entre átomos iguais.

Contra os que se opunham à sua “regra da maior simplicidade”, por a julgarem arbitrária, Dalton argumentava que as repulsões mútuas dos átomos de um elemento limitavam o número de combinações desse elemento com outros. Então, compostos binários eram mais prováveis de serem encontrados do que ternários, etc.

Conforme o químico Thomas Thomson (1773-1852), que de imediato incorporou a teoria de Dalton a um manual de química que estava redigindo, “a regra da maior simplicidade” é o núcleo central, o coração da teoria de Dalton. Realmente, ela enseja o exercício da proposição e da análise de fórmulas moleculares, deixando o átomo menos abstrato, aproximando-o da experiência. Torna, enfim, tangível o problema da determinação dos pesos atômicos apresentando-se, se não como um método, ao menos como um audacioso e frutífero expediente para lidar mais concretamente com o mundo atômico. Não havendo ou sendo possível nenhuma outra suposição, ela foi a solução mais indicada para impulsionar o conhecimento, naquela situação.

Quando a complexidade dos dados com que se confronta o investigador parece exceder os limites da compreensão humana, uma das poucas vias que se lhe abre é a de considerar a situação de modo bastante simplificado, usando regras de trabalho arbitrárias para a organização, avaliação e compreensão dos dados que dispõe. A criação dessas regras pode resultar de uma fé ingênua na simplicidade da natureza, ou de uma tentativa consciente de peneirar certas regularidades de uma massa de dados desorganizada. Com Dalton, a invenção de uma suposição simplificada foi quase que certamente devido a uma crença na regularidade e simplicidade geralmente observadas nas leis da natureza.⁷³

Ressaltando a importância e a temporariedade das hipóteses na ciência, Theodore W. Richards (1868-1928), Prêmio Nobel em química (1914), faz um comentário que parece se aplicar bem a essa situação:

Se uma hipótese provisória pode ou não ser uma aproximação adequada para uma descrição definitiva da realidade é uma questão de menor importância do que aquela que concerne a sua habilidade para sugerir novos trabalhos experimentais e a conduzir a novas generalizações baseadas nos fatos. As hipóteses são temporárias por natureza própria; tem sido dito que a ciência é construída de pedras tomadas de suas ruínas. Talvez fosse melhor dizer que as hipóteses são os andaimes em relação aos quais o científico ergue, de forma rápida e livre, a estrutura sólida crescente [do conhecimento]. O

⁷³ Nash, 1957, p. 236.

perigo de usar essa assistência temporária ocorre quando o construtor confunde o temporário com o permanente... ou quando o andaime é mal construído (...).⁷⁴

Para Dalton, os corpúsculos de diferentes fluidos elásticos (gases) possuem tamanhos distintos (o tamanho a que ele se refere inclui o núcleo central massivo e a sua atmosfera de calor). Diversos experimentos, conduzidos pelo próprio Dalton, parecem dar corpo a essa idéia. Por exemplo, quando se obtém “gás nitroso” pela combinação de oxigênio e nitrogênio – um átomo de oxigênio + um átomo de nitrogênio → um átomo (composto) de óxido nítrico – os volumes do oxigênio e do nitrogênio obedecem à relação aproximada de 0,8: 1,0, e não de 1,0:1,0, como supostamente deveria ocorrer se os átomos desses gases tivessem o mesmo tamanho. Ou seja, o átomo de nitrogênio deve ser maior do que o átomo de oxigênio.

Analogamente, para o caso do vapor d’água – um átomo de hidrogênio + um átomo de oxigênio → um átomo (composto) de água:

Quando se mesclam duas porções de hidrogênio com uma de oxigênio e se queimam com uma chispa elétrica, o conjunto se converte em vapor e, se a pressão é grande, este vapor passa a ser água. O mais provável é que exista o mesmo número de partículas em duas porções de hidrogênio e uma de oxigênio (...).⁷⁵

Então, o átomo de hidrogênio é maior do que o átomo de oxigênio. Generalizando os seus resultados empíricos, Dalton conclui que

(...) o seguinte pode ser adotado como um postulado, a menos que seja encontrada evidência contrária; a saber: cada espécie de fluido elástico puro tem suas partículas globulares do mesmo tamanho; duas espécies não concordam quanto ao tamanho de suas partículas a igual pressão e temperatura.⁷⁶

A questão do tamanho dos átomos é bastante relevante para Dalton porque ela é um elemento essencial na hipótese que formula para explicar a surpreendente uniformidade da atmosfera terrestre, uma questão que está na gênese de suas idéias atomísticas.

A partir de Black, Rutherford, Priestley e Lavoisier, Dalton sabe que a atmosfera é constituída por dióxido de carbono, nitrogênio, oxigênio e vapor d’água. E mais, inúmeros experimentos, realizados pelo próprio Dalton e por outros cientistas, mostravam que os percentuais dos constituintes dessa massa gasosa pareciam (em boa medida) independentes da localização geográfica e da altura em relação ao nível do mar. A composição de uma amostra de ar coletada por Joseph L. Gay-Lussac (1778-1850) a bordo de um balão de hidrogênio, sobrevoando Paris, a uma altura de mais de 6.000 m, por exemplo, diferia muito pouco em relação à composição do ar ao nível do solo.

⁷⁴ Ibid., p. 236-237.

⁷⁵ Holton; Brush, 1976, p. 454.

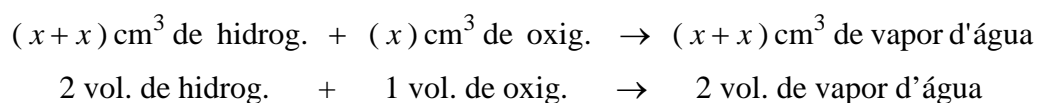
⁷⁶ Ibid., p. 452.

Sendo o nitrogênio mais leve do que o oxigênio, por que o primeiro não flutua no segundo, como o óleo na água? Analogamente, o dióxido de carbono, mais pesado, não deveria se restringir à região inferior desse imenso mar de partículas? Conforme Dalton, isso não ocorre “porque as partículas vizinhas de diferentes dimensões tendem a separar-se umas das outras, por repulsões mútuas de suas células de calor, até que a mescla se faça homogênea”⁷⁷. O ar é uma mistura mecânica de gases, de composição (amplamente) fixa.

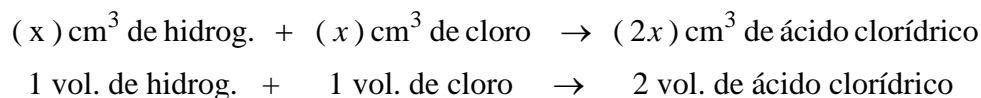
Os estudos de Gay-Lussac sobre como gases se combinam, por volume, para constituir outros gases, adicionam novos e importantes elementos ao quadro científico da época.

Segundo a Lei dos Volumes de Gay-Lussac, publicada em 1809, quando dois ou mais gases, mantidos a temperatura e a pressão constantes, interagem para constituir um outro gás, os volumes relativos podem ser representados por números inteiros.

Em termos didáticos: misturando-se $2x \text{ cm}^3$ de hidrogênio a $2x \text{ cm}^3$ de oxigênio obtém-se $2x \text{ cm}^3$ de vapor d'água e um resíduo de $x \text{ cm}^3$ de oxigênio. Ou seja, dois volumes de hidrogênio se combinam com um volume de oxigênio para formar dois volumes de água.



Por outro lado, o produto da mistura de $x \text{ cm}^3$ de hidrogênio com $1,5x \text{ cm}^3$ de cloro é $2x \text{ cm}^3$ de ácido clorídrico e $0,5x \text{ cm}^3$ de cloro puro. Nessa situação, um volume de hidrogênio mais um volume de cloro formam dois volumes de ácido clorídrico.



No caso do vapor d'água, o produto da mistura apresenta um volume menor do que a soma dos volumes de seus constituintes. Esse aparente paradoxo vai ser explicado por Amadeo Avogadro, logo em seguida.

Os resultados de Gay-Lussac diferiam dos encontrados por Dalton em seus experimentos volumétricos e Dalton os rejeitou. Aceitá-los implicava admitir que o seu modelo estático para explicar a pressão dos gases e as suas conjecturas sobre a homogeneidade da atmosfera (e, por conseguinte, a questão das dimensões dos átomos) tinham que ser revistas, ou mesmo abandonadas, pois para ele a Lei dos Volumes parecia sugerir que um mesmo volume de diferentes gases poderia apresentar um número diferente de partículas. Além disso, Gay-Lussac havia admitido que em certos experimentos os gases não aderiam estritamente à lei dos volumes. Sem dúvida, às difíceis medidas realizadas em condições de temperatura e pressão constantes, associavam-se inevitáveis erros experimentais.

⁷⁷ Ibid., p. 454.

Nessa disputa acerca da validade da lei dos volumes que se combinam vemos, novamente, algumas das características típicas da ciência: a busca da simplicidade e as discrepâncias de opinião sobre este conceito, a fascinação por números inteiros que se manifesta em muitos cientistas, o fato de que todas as medidas levam consigo uma certa incerteza, e o grau em que uma teoria pode influir na interpretação dos resultados experimentais.⁷⁸

O nome de molécula para um agrupamento *qualquer* de átomos é sugerido por Amadeo Avogadro (1776-1856), em 1811. As pesquisas de Gay-Lussac subsidiam a sua proposição.

Fazendo uma distinção entre partículas elementares, ou átomos, e partículas complexas (grupos coesos de átomos), ou moléculas, e considerando que, se há uma relação simples entre os volumes dos gases que se combinam, deve haver também uma relação igualmente simples envolvendo o número de moléculas de diferentes gases em um mesmo volume, Avogadro enuncia o que mais tarde viria a ser conhecido como a Hipótese de Avogadro: sob as mesmas condições de temperatura e pressão, volumes iguais de gases quaisquer contêm o mesmo número de moléculas.⁷⁹

Aplicando-se a hipótese de Avogadro à constituição do vapor d'água, conclui-se que $2x$ moléculas de hidrogênio combinam-se com x moléculas de oxigênio para produzir $2x$ moléculas de vapor d'água, sendo x um número inteiro. Como há (pelo menos) um átomo de oxigênio em cada uma das duas moléculas de vapor d'água que se originam da combinação de duas moléculas de hidrogênio com uma de oxigênio, a molécula de oxigênio possui (pelo menos) dois átomos.

Raciocínio análogo vale para as x moléculas de hidrogênio que reagem com x moléculas de cloro para produzirem $2x$ moléculas de ácido clorídrico. Tendo em vista que cada uma das duas moléculas de ácido clorídrico resultantes da combinação de uma molécula de hidrogênio com uma molécula de cloro contém (pelo menos) um átomo de hidrogênio e (pelo menos) um átomo de cloro, as moléculas de hidrogênio e cloro possuem dois (ou outro número par) átomos. (Se o hidrogênio e o cloro fossem ambos monoatômicos, um volume de hidrogênio com x átomos combinado com um volume de cloro com x átomos resultaria em um volume de ácido clorídrico com x moléculas, contrariando o dado empírico de que o volume do ácido clorídrico tem o dobro do volume de cada um de seus constituintes.)

A oposição de Dalton e outros químicos à idéia de que dois átomos de um mesmo elemento pudessem constituir uma molécula, devido às forças repulsivas existentes, foi a causa da rejeição da hipótese de Avogadro. Além disso, havia também o argumento de que, se é possível a combinação de dois átomos de hidrogênio (e de outros gases supostamente compostos por moléculas diatômicas), então por que todos eles não se agrupam e condensam, formando um líquido?⁸⁰ Importa observar que, apesar de correta, a hipótese de Avogadro não resolve a questão

⁷⁸ Holton; Brush, 1976, p. 467.

⁷⁹ Hogben, 1952, p. 502-508.

⁸⁰ Wher; Richard, 1965, p. 6.

da indeterminação nas fórmulas moleculares e, por conseguinte, dos pesos atômicos (um problema cuja análise transcende aos objetivos do presente texto).

A Fig. 1.19 mostra a síntese da água, utilizando os símbolos de Dalton, admitindo que as moléculas do hidrogênio e do oxigênio sejam diatômicas.

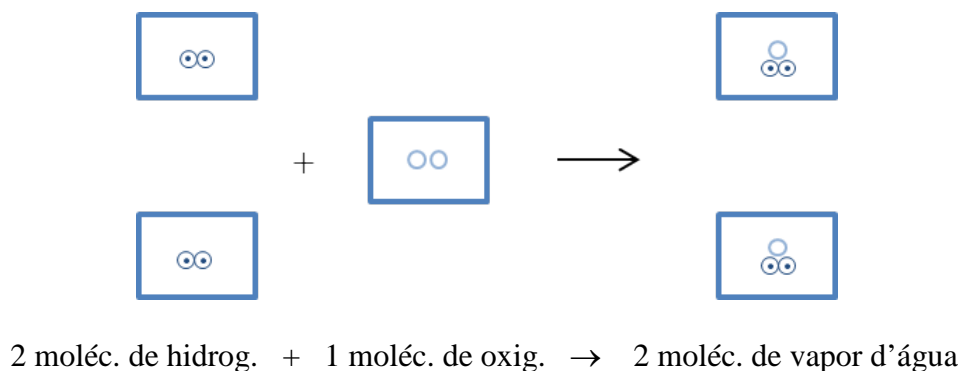


Fig. 1.19 - A síntese da água. O número de átomos antes e depois da reação é o mesmo, ou seja, não há criação nem destruição de matéria.

Apesar de todo esse desenvolvimento, que estreita e realça os laços teóricos e empíricos da investigação científica, a representação simbólica dos elementos, dos compostos e das combinações químicas é ainda bastante rudimentar, totalmente inadequada em muitas situações, dificultando a comunicação escrita e ágil entre os estudiosos.

Insatisfeito com a simbologia química de Dalton, o químico sueco Jöns Jakob Berzelius (1779-1848) elabora uma notação simples e eficiente para designar os átomos e seus agrupamentos. Cada elemento químico é representado pela sua inicial maiúscula, em latim. Essa letra pode ser acrescida de uma segunda, minúscula, para distinguir elementos com as mesmas iniciais. Segue-se, então, O para o oxigênio, H para o hidrogênio, C para o carbono, Ag para a prata (argentum), Au para o ouro (aurum), Cu para o cobre (cuprum), Co para o cobalto (cobaltum).

Compostos como o óxido de cobre e o sulfeto de zinco são escritos, respectivamente, como CuO e ZnS. Quando mais de um átomo de um mesmo elemento está presente em um composto, adiciona-se à notação usual um expoente, com o número desses átomos. Justus Liebig (1803-1873) e Johann C. Poggendorf (1796-1877), mais tarde, substituíram o índice sobrescrito por um subscrito, colocado à direita do símbolo do elemento químico pertinente. Assim, o dióxido de carbono é escrito como CO₂.⁸¹ A síntese da água, na terminologia de Berzelius, resulta 2H₂ + O₂ → 2H₂O.

A química tem finalmente uma linguagem condizente com o seu rápido progresso.

Em 1858 o químico italiano Stanislao Canizzaro (1826-1910) estabelece os pesos atômicos e moleculares de vários gases, com bastante precisão, utilizando a Lei de Gay-Lussac e

⁸¹ Jaffe, 1976, p. 109.

a Hipótese de Avogadro.⁸² Seus estudos se destacam entre muitos outros, com os mesmos objetivos.

A tabela periódica dos elementos, proposta em 1869 pelo químico russo Ivanovich Mendeleiev (1834-1907) e, em trabalho independente, pelo químico alemão Julius Lothar Meyer (1830-1895) em 1870, estabelece a noção de átomo como um conceito fundamental na química.

1.8 Um papel para a história

Compreender a evolução do pensamento científico em domínios como a física e a química à luz do pressuposto de que a história de uma ciência, como qualquer outra história, tem diferentes interpretações, de acordo com a filosofia da ciência contemporânea, não dispensa dificuldades, mas enseja um envolvimento seguro e consciente nos caminhos complexos da ciência.

O conflito de opiniões, o debate crítico de idéias, a mudança paradigmática, demandam análise e compreensão do contexto histórico em que ocorrem. Do contrário, como se poderia entender as divergências de Platão com os atomistas? As críticas de Bacon à falta de um método na ciência do século XVII? A importância da alquimia na história da química? O lento processo de afirmação do átomo como um conceito fundamental na ciência?

Para Stanislao Cannizzaro, a evolução histórica da química precisava estar na mente de seus alunos:

Em um belo ensaio sobre o ensino da química ele descreveu como introduzia o estudo a seus pupilos, “esforçando-me para situá-los [...] no mesmo nível dos contemporâneos de Lavoisier”, para que pudessem perceber, como os contemporâneos do grande químico, toda a força revolucionária, o prodígio de seu pensamento; depois os situava alguns anos à frente, a fim de que pudessem ter noção do lampejo revelador de Dalton.⁸³

Certamente, o alcance e a grandeza da solução que um cientista dá a um problema só pode ser devidamente apreciado quando se conhece a dimensão desse problema dentro da ciência e se reconhece que o cientista não atua em um “vazio cultural e ideológico”. A história da ciência vai mostrar que essas soluções são sempre provisórias, que o conhecimento científico não é e nunca será definitivo.

Mário Schenberg (1914-1990), físico brasileiro, considerava a história da ciência mais fascinante que um romance policial, pois enquanto o mistério de um romance sempre se esclarece ao seu final, os da ciência se multiplicam, constituindo-se em fonte permanente de novos e intrigantes questionamentos.⁸⁴

⁸² Bassalo, 2000, p. 79.

⁸³ Sacks, 2002, p. 158.

⁸⁴ Schenberg, 1985, p. 30.

Longe de se constituir em um processo tedioso de retomada de conceitos superados pela ciência atual, o estudo da gênese de teorias e idéias do passado, por exemplo à luz do conceito de história recorrente da filosofia de Gaston Bachelard (1884-1962)⁸⁵, isto é, de uma história julgada a partir da ciência atual, permite não apenas avaliar como surgem e são modificadas ou descartadas essas estruturas e concepções teóricas, mas também entender onde se encontram as raízes históricas de determinados conceitos. Deve-se conhecer o presente para julgar o passado, “mas não no sentido de ver no passado a preparação para o presente, mas sim de, a partir do presente, questionar os valores do passado e suas interpretações.”⁸⁶

As origens do atomismo estão na fase áurea do conhecimento antigo. Mas o átomo de Dalton não é uma extensão do átomo grego; ele é distinto, pois as bases conceituais e epistemológicas nas quais se estrutura são diferentes das de seu predecessor.

As proposições de Demócrito, bem como as de Leucipo e Epicuro, não compõem uma teoria atômica, nem tampouco visam explicações para as transformações químicas. Suas concepções de mundo são bem diversas das concepções dos físicos modernos. Seus pensamentos constituem uma filosofia que procura explicar a natureza, a partir da inserção do homem nessa natureza: seus propósitos e seus valores. Nesse sentido, as teorias de Dalton *não* são consequências das teorias de Demócrito. Diferentemente, Dalton tinha por objetivo construir um modelo de átomo capaz de explicar as relações de massa nas transformações químicas.⁸⁷

O átomo de Dalton reflete a ciência de seu tempo. Da definição operacional e provisória do conceito de substância indivisível, de Boyle e Lavoisier, chega-se, através de Dalton, a certeza dos componentes últimos da matéria, das células básicas da combinação química; a determinação dos pesos atômicos (segundo um padrão) impõe-se como uma tarefa exequível face as técnicas de análise e síntese química disponíveis; a estabilidade dos sistemas atômicos é concebida em termos dinâmicos e, nessa perspectiva, as partículas de calor são essenciais na relação das forças envolvidas; a representação simbólica de Dalton expõe a suposta organização das estruturas fundamentais da matéria, de forma econômica e simples, como convém à ciência. Essa rede conceitual, enfim, compõe um quadro único em relação ao átomo, sem paralelo em sua história.

Em regra, a retomada de conceitos não resiste à ação do tempo, evidenciando rupturas significativas, discontinuidades teóricas irreconciliáveis, decorrentes de modos de pensar diferentes, característicos de cada época.

A filosofia da ciência ilumina a história da ciência. Sem ela, essa história é acrítica, enciclopédica, dogmática, linear, sem tropeços, sem idas e vindas, “racionalmente racional”.

O átomo de Demócrito e o flogístico de Stahl são livres criações do espírito e objeto de debate dentro da ciência, mas enquanto a aceitação ou rejeição do primeiro se dá no terreno das

⁸⁵ Bachelard, 1975, p. 35-37.

⁸⁶ Lopes, 1996, p. 257.

⁸⁷ Ibid., p. 256.

hipóteses, consonante com o perfil de ciência vigente, a pertinência científica do segundo é objeto da experimentação, em princípio, instância definidora de sua corroboração ou abandono.

O calórico, essa substância sutil do calor, não tem peso e, se o possui, não é detectado pelo instrumental científico, de modo que seus opositores ainda não dispõem de argumentos convincentes para a sua refutação. Mas isso não importa. A suposta ausência de peso do calórico contribui para reafirmar o peso de um corpo, e de seus constituintes elementares, como uma grandeza fundamental na ciência, uma constante independente de variações de temperatura.

Na sua “Óptica”, conhecida e citada por Dalton em suas anotações, Newton já havia chamado a atenção para o peso das “partículas sólidas, maciças, duras e impenetráveis” de que a matéria é constituída. Mas o peso é apenas uma das muitas propriedades ressaltadas por ele, como tamanho, forma, cor, umidade. Em contraste, o peso atômico dos elementos é a pedra angular da teoria de Dalton.

Entre acertos e equívocos, a contribuição de Dalton à ciência é indiscutível. Contudo, a teoria atômica da matéria nunca foi uma unanimidade entre os cientistas do século XIX. Além dos aspectos técnicos relativos à estruturação e ao formalismo da própria teoria, estava em jogo uma outra importante questão: os átomos são entidades reais ou constructos meramente matemáticos?

A hipótese atômica formulada por Dalton não assegura a realidade do átomo. Ela dota o átomo de uma função explicativa de natureza puramente numérica em relação aos resultados conhecidos, como a lei de conservação da massa, a lei das proporções definidas e a lei da proporções múltiplas.⁸⁸

O químico inglês Humphry Davy (1778-1829) expressa bem esse sentimento quando entrega a medalha real a Dalton, em 1826. Na oportunidade, Davy destacou a contribuição que a teoria química das proporções definidas, ou teoria atômica, trouxe à ciência, “ao possibilitar a dedução de um imenso número de fatos a partir de alguns resultados experimentais autênticos e precisos”, sem, no entanto, deixar de ressaltar que era importante separar “a parte prática da doutrina de sua parte atômica ou hipotética”.⁸⁹

Em seu “Princípios da química inorgânica”, de 1902, Wilhelm Ostwald (1853-1932), avesso aos não observáveis na ciência, afirma que:

Processos químicos ocorrem de maneira a dar a impressão de que as substâncias são compostas de átomos. [...] Na melhor das hipóteses, disso decorre a possibilidade de que seja assim realmente, mas não a certeza. [...] Não nos devemos deixar desencaminhar pela concordância entre imagem e realidade, confundindo as duas. [...] Uma hipótese é apenas uma ajuda para a representação.⁹⁰

Dalton rejeitou a interpretação instrumentalista de sua teoria.

⁸⁸ Patty, 1995, p. 82.

⁸⁹ Gardner, 1979, p. 4-5.

⁹⁰ Sacks, 2002, p. 154.

Um novo e eletrizante confronto entre realistas e instrumentalistas⁹¹, sobre o significado do átomo em uma teoria física ou química, desenvolve-se na ciência do século XIX, em meio ao declínio do conceito mecânico e ao estudo dos espectros e de fenômenos como a eletrólise e o movimento browniano. As descobertas dos raios X, do elétron e da radioatividade, no final desse período, e a física quântica, que se estrutura nas primeiras décadas do século XX, acirram ainda mais essa disputa.

1.9 Referências Bibliográficas

- ABRANTES, P. **Imagens de natureza, imagens de ciência**. Campinas: Papirus, 1998.
- ABRANTES, P. C. C. A concepção estóica de natureza e a moderna física do contínuo. **Cadernos de História e Filosofia da Ciência**, v. 2, n. 1, p. 33-65, 1990.
- ASIMOV, I. **Breve historia de la química**. Madrid: Alianza Editorial, 1999.
- BACHELARD, G. **La actividad racionalista de la física contemporanea**. Buenos Aires: Ediciones Siglo Veinte, 1975.
- BASSALO, J. M. F. Partículas elementares: do átomo grego à supercorda. In: CARUSO, F.; SANTORO, A. (Eds) **Do átomo grego à física das interações fundamentais**. Rio de Janeiro: CBPF, 2000.
- BASTOS FILHO, J. B. O que é contradição? Algumas de suas possíveis acepções. **Caderno Brasileiro de Ensino de Física**. v. 20, n. 2, p. 194-227, 2003.
- BEN-DOV, Y. **Convite à física**. Rio de Janeiro: Jorge Zahar, 1996.
- BOHR, N. **Física atômica e conhecimento humano: ensaios 1932-1957**. Rio de Janeiro: Contra-ponto, 1995.
- BOYLE, R. **Física, química y filosofía mecánica**. Madrid: Alianza Editorial, 1985.
- BOYLE, R. **The sceptical chymist**. New York: Dover, 2003.
- CANGUILHEM, G. **Estudos de história e de filosofia das ciências**. Rio de Janeiro: Forense, 2012.
- CAVE, J.; DOYLE, R. A.; KELLY, S. V. (Eds.) **Segredos dos alquimistas**. Rio de Janeiro: Abril Livros/Time Life Books, 1993.
- CORBISIMAGES, 2015: www.corbisimages.com

⁹¹ Para os realistas, uma teoria científica é literalmente verdadeira ou falsa. Sendo, supostamente, um retrato fiel da realidade, os objetos que fazem parte de seu corpo conceitual possuem realidade física (como as moléculas, na teoria cinética dos gases). Já os intrumentalistas consideram uma teoria como um instrumento útil, com fins descritivos e preditivos em relação a um corpo de observáveis; nada mais do que isso.

- DUVERNOY, J. F. **O epicurismo e sua tradição antiga**. Rio de Janeiro: Jorge Zahar, 1993.
- FARRINGTON, B. **A ciência grega**. São Paulo: Ibrasa, 1961.
- FESTA, E. Atomismo y continuo en el origen de la ciencia moderna. In: **Galileo y la gestación de la ciencia moderna**. Canarias: Fundación Canaria Orotava de Historia de la Ciencia. Acta IX. Canarias, 2001. p. 81-96.
- FEYNMAN, R. **Física em seis lições**. Rio de Janeiro: Ediouro, 1999.
- GARDNER, M.R. Realism and instrumentalism in 19 th-century atomism. **Philosophy of Science**, v. 46, p. 1-34, 1979.
- GORMAN, P. **Pitágoras: uma vida**. São Paulo: Cultrix/Pensamento, 1989.
- GUTHRIE, W. K. C. **Os filósofos gregos: de Thales a Aristóteles**. Lisboa: Editorial Presença, 1ª ed., 1987.
- HEISENBERG, W. **A parte e o todo: encontros e conversas sobre física, filosofia, religião e política**. Rio de Janeiro: Contra-ponto, 1996.
- HEISENBERG, W. **Física e filosofia**. Brasília: Universidade de Brasília, 1995.
- HOGBEN, L. **O homem e a ciência: o desenvolvimento científico em função das exigências sociais**. Porto Alegre: Globo, 1952.
- HOLTON, G. **Introducción a los conceptos y teorías de las ciencias físicas**. Editorial Reverté: Barcelona, 1976.
- HUTIN, S. **A alquimia**. São Paulo: Editora Moraes, 1992.
- JAFFE, B. **Crucibles: the story of chemistry - from ancient alchemy to nuclear fission**. Dover Publications: New York, 1976.
- KOYRÉ, A. **Estudos de história do pensamento científico**. Rio de Janeiro: Forense Universitária, 1982.
- LENOBLE, R. **História da idéia de natureza**. Rio de Janeiro: Edições 70, 1990.
- LOPES, A. R. C. Bachelard: o filósofo da desilusão. **Caderno Catarinense de Ensino de Física**, v. 13, n. 3, p. 248-273, 1996.
- LUCRÉCIO CARO, T. **Da natureza**. Porto Alegre: Globo, 1962.
- MAAR, J. H. **Pequena história da química**. Florianópolis: Papa Livro, 1999.
- MASON, S. F. **História da ciência: as principais correntes do pensamento científico**. Porto Alegre: Globo, 1962.

MATHIAS, S. O alquimista Jabir ibn Hayyan – um personagem ainda misterioso. **Ciência e Cultura**, v. 29, n. 10, p. 1117-1120, 1977.

NASH, L. K. The atomic molecular theory. In: CONANT J. B. (Ed.) **Harvard Case Histories in Experimental Science**. Cambridge: Harvard University Press, 1957.

NEWTON, I. **Óptica**. São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo, 2002.

PAIS, A. “Sutil é o Senhor”... : a ciência e a vida de Albert Einstein. Rio de Janeiro: Nova Fronteira, 1995.

PATTISON MUIR, M. M. **The story of alchemy and the beginnings of chemistry**. Cambridge, 1902. The Project Gutenberg eBook, 2004.

PATTY, M. **A matéria roubada: a apropriação crítica do objeto da física contemporânea**. São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo, 1995.

PEDUZZI, L. O. Q. **Força e movimento: de Thales a Galileu**. Publicação interna. Florianópolis: Departamento de Física, Universidade Federal de Santa Catarina, 2015.

PEDUZZI, L. O. Q. **As concepções espontâneas, a resolução de problemas e a história e filosofia da ciência em um curso de mecânica**. 1998. 850 p. Tese de Doutorado. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

PEDUZZI, L. O. Q. Física aristotélica: por que não considerá-la no ensino da mecânica? **Caderno Catarinense de Ensino de Física**, v. 18, n. 3, p. 48-63, 1996.

PULLMAN, B. **The atom in the history of human thought**. Oxford: Oxford University Press, 1998.

REDONDI, P. **Galileu herético**. São Paulo: Companhia das Letras, 1991.

ROLLER, D. The early development of the concepts of temperature and heat: the rise and decline of the caloric theory. In: CONANT J. B. (Ed.) **Harvard Case Histories in Experimental Science**. Cambridge: Harvard University Press, 1957.

ROSMORDUC, J. **Uma história da física e da química: de Tales a Einstein**. Rio de Janeiro: Jorge Zahar, 1988.

RUTHERFORD, W. **Pitágoras**. São Paulo: Mercuryo, 1991.

SACKS, O. **Tio Tungstênio: memórias de uma infância química**. São Paulo: Companhia das Letras, 2002.

SAMBURSKY, S. **El mundo físico de los griegos**. Madrid: Alianza Editorial, 1990.

SCHENBERG, M. **Pensando a física**. São Paulo: Brasiliense, 1985.

- SIENKO, M. J.; PLANE, R. A. **Química**. São Paulo: Companhia Editorial Nacional, 1968.
- STRATHERN, P. **O sonho de Mendeleiv: a verdadeira história da química**. Rio de Janeiro: Jorge Zahar, 2002.
- TAYLOR, F.S. **Pequena história da ciência**. São Paulo: Livraria Martins, 1941.
- VLASTOS, G. **O universo de Platão**. Brasília: Universidade de Brasília, 1987.
- Von BAEYER, H. C. **Arco-íris, flocos de neve, quarks: a física e o mundo que nos rodeia**. Rio de Janeiro: Campus, 1994.
- WEISSKOPF, V. **A revolução dos quanta**. Portugal: Terramar, 1989.
- WESTFALL, R. S. **A vida de Isaac Newton**. Rio de Janeiro: Nova Fronteira, 1995.
- WHER, M. R.; RICHARD Jr, J. A. **Física do átomo**. Rio de Janeiro: Ao Livro Técnico, 1965.
- ZANETIC, J. **Física também é cultura**. 1989. 252 p. Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, São Paulo.

Capítulo 2

Sobre o atomismo do século dezanove

2.1 Introdução

Dentre as grandes sínteses e construções teóricas que se processam no século XIX estão o princípio da conservação da energia, o eletromagnetismo, a teoria cinética dos gases, a termodinâmica e a mecânica estatística. Ora personagem central, ora ignorado, do ponto de vista científico, mas sempre acirrando disputas filosóficas, o atomismo permeia a estruturação desses conhecimentos, particularmente por suas ligações com a mecânica, que (ainda) detém pretensões de hegemonia na explicação dos fenômenos naturais.

Desde John Dalton (1766-1844), a hipótese atômica tem sido essencial ao químico para compreender as leis que regem a formação de compostos (lei das proporções definidas, lei das proporções múltiplas, lei dos volumes), para classificar os elementos de acordo com as suas propriedades físico-químicas, para descrever as reações químicas.

Ao físico, a (moderna) teoria cinética dos gases, mesmo comprometida com um conceito sem comprovação experimental, reúne hipóteses que estruturam resultados passíveis de comprovação ou refutação pela experiência, como convém a uma teoria científica. O modelo de um gás ideal, por exemplo, é uma excelente aproximação para gases reais em condições de baixa densidade.

De fato, são notáveis as realizações da teoria cinética a partir dos estudos teóricos desenvolvidos por James P. Joule (1818-1889), à luz dos seguintes pressupostos:¹

- Os gases são constituídos por moléculas e estas por átomos.
- Há um número muito grande de moléculas em um gás.
- As dimensões das moléculas são desprezíveis em relação aos espaços entre elas.
- As moléculas se movimentam ao acaso; não há direções privilegiadas.
- As forças entre as moléculas são desprezíveis.
- A dinâmica molecular obedece às leis de Newton.
- As colisões são perfeitamente elásticas.

Considerando as moléculas como partículas em movimento perpétuo, Joule relaciona, em 1848, a pressão de um gás (P) ao número (N), à massa (m) e à média dos quadrados das velocidades ($\overline{v^2}$) das moléculas contidas em um volume (V) fixo,

$$P = \frac{1}{3} \frac{N m \overline{v^2}}{V}. \quad (1)$$

Como o produto Nm é a massa total do gás, mensurável através de uma balança, a equação (1) permite o cálculo da velocidade quadrática média $\sqrt{\overline{v^2}}$ das moléculas do gás, ensejando o conhecimento do valor (médio) de uma grandeza microscópica a partir de grandezas macroscó-

¹ Holton; Roller, 1963, p. 461-464.

picas conhecidas. Para um gás a uma temperatura constante, $\overline{v^2}$ não varia e o produto PV é constante, como estabelece a lei de Boyle, obtida experimentalmente em 1662².

No modelo de Joule, a energia cinético-molecular é apenas de translação. Reescrevendo a eq.(1) como

$$PV = \frac{2N}{3} \left(\frac{m \overline{v^2}}{2} \right), \quad (2)$$

e combinando-a com a lei empírica

$$PV = nRT, \quad (3)$$

onde n é o número de moles, R a constante dos gases e T a temperatura absoluta, tendo ainda presente que o número de moléculas é igual ao produto do número de Avogadro pelo número de moles do gás, resulta que a energia cinética média das moléculas é proporcional à temperatura absoluta do gás. Assim, acréscimos ou diminuições de temperatura acarretam variações na energia interna do gás que, nesse caso, restringe-se à energia cinética de translação de suas moléculas.

Embora bastante simplificado, o modelo de um gás de moléculas puntiformes apresenta um bom acordo entre valores teóricos e experimentais referentes ao calor específico molar de gases monoatômicos. Contudo, as moléculas de um gás não são massas pontuais e o modelo pode ser implementado.

Concebendo uma molécula monoatômica como um diminuto corpo esférico, a sua inércia rotacional (quando não as suas vibrações) precisa ser incluída em um balanço de energia, por exemplo. As colisões entre as moléculas do gás também não podem mais ser ignoradas. Quanto maior for o tamanho das moléculas e o número de moléculas por unidade de volume, maior será o número de colisões entre elas. O livre caminho médio, a distância média percorrida por uma molécula entre duas colisões sucessivas, é inversamente proporcional tanto à área da seção reta da molécula quanto ao número de moléculas por unidade de volume. No modelo da massa pontual não há colisões entre as moléculas, e o livre caminho médio é infinito.

As moléculas poliatômicas têm uma estrutura interna e demandam modelos que contemplem as suas especificidades (como o de um haltere elástico com duas massas esféricas em suas extremidades, para uma molécula diatômica). Nesse caso, a energia interna do gás inclui tanto a energia translacional do centro de massa de cada molécula como a energia de rotação em torno de

²Sem dúvida, é possível situar as raízes históricas da teoria cinética dos gases, se não em função de certas especulações do próprio Boyle sobre a causa da pressão de um gás (sem importância na obtenção de sua lei), na “Hidrodinâmica” de Daniel Bernoulli (1700-1782), publicada em 1738. Entretanto, em um período em que os estudos experimentais prevalecem hegemonicamente na busca de relações quantitativas entre grandezas macroscópicas mensuráveis (pressão, volume, temperatura), suposições sobre a natureza corpuscular da matéria, que não ultrapassam (e nem podem) a esfera qualitativa, mostram-se, em geral, pouco atrativas. A lei de Charles ($V \propto T$, para p constante), estabelecida em 1787, é mais um êxito da atividade experimental.

um eixo que passa pelo centro de massa da molécula, além, naturalmente, da energia associada à vibração dos átomos.

Enfim, modelos de complexidade crescente suscitam a inclusão de novos conceitos, ampliam relações, adequam-se aos propósitos a que se destinam, tornando-se “mais completos”, “mais realistas”.

As conquistas da teoria cinética (que não está restrita aos gases) não diminuem as críticas dos que se opõem ao atomismo. Será mesmo desejável edificar conhecimentos sob o pressuposto de um não observável? Que experimentos asseguram a realidade do átomo?

É verdade que o mecanicismo não leva, necessariamente, ao atomismo; a física de Descartes exemplifica isso. Entretanto, com o energetismo, surge uma filosofia que vai contestar a visão mecanicista da natureza. Para os energetistas, os fenômenos não podem ser explicados apenas por relações (causais ou não) entre matéria (seja ela composta por átomos ou não) e movimento.

A conservação de uma nova grandeza física, enunciada simultânea e independentemente por cientistas com formação acadêmica diversificada (médicos, físicos, químicos, engenheiros) e distintas concepções da ciência e de seu método, em meados do século XIX, traz à cena um novo conceito que, por sua abrangência, parece estar no centro de toda a explicação científica. À constância da massa e da conservação da quantidade de movimento do mundo junta-se a energia, que também não pode ser criada e nem aniquilada.³

Presente em todos os fenômenos naturais, relacionando, através de suas múltiplas transformações, diferentes áreas e domínios do conhecimento, a energia desponta como um conceito unificador na ciência. O mais vigoroso defensor do energetismo é o químico e físico Wilhelm Ostwald (1853-1932), que ressalta a amplitude desse conceito: “tudo o que sabemos acerca do mundo externo podemos representá-lo sob a forma de proposições sobre a energia existente e o conceito de energia revela-se como sendo, sob todos os pontos de vista, o mais geral que a ciência produziu até agora”.⁴

O princípio da conservação da energia faz ruir a crença do calor como uma substância material, fortalecendo os estudos no âmbito da teoria cinética dos gases. Dessa forma, como condição necessária para se impor, o energetismo precisa demonstrar as limitações da visão de mundo mecânica, e Ostwald não mede esforços nesse sentido.

Além de destacar a insuficiência da mecânica para lidar com a questão da irreversibilidade temporal de um sem número de processos físicos (seções 2.4 e 2.5), Ostwald sustenta que o materialismo mecanicista não pode explicar processos ou estados mentais como o pensamento e a consciência.

³ Kuhn, 2011.

⁴ Heisenberg, 1980, p. 151.

Assim, admitindo-se que se pudesse penetrar no interior do cérebro humano sem causar-lhe prejuízo e, ainda, que fosse possível acompanhar o seu funcionamento, constatar-se-iam apenas os intrincados movimentos dos “átomos cerebrais”, mas não os pensamentos correspondentes a esses movimentos. Entre a dinâmica desses corpúsculos e o reino da consciência há um abismo intransponível.



Fig. 2.1 - Wilhelm Ostwald.⁵

Por outro lado, o acesso sensorial aos fenômenos de um mundo complexo, envolto em transformações de energia, parece indubitavelmente sugerir a existência de processos energéticos no sistema nervoso, como indicam estudos no âmbito da fisiologia. Já entre os psicólogos, como destaca Ostwald, há consenso de que toda a atividade mental, consciente ou não, envolve relações de energia: “todo o pensamento, toda a sensação, todo o desejo, determina um consumo de energia”. Então, não parece descabida a hipótese de que os mais importantes fenômenos da consciência são condicionados energeticamente. Para Ostwald, a energia do sistema nervoso central condiciona a consciência.⁶

Conforme Ostwald:

Os sons que ouvimos se originam do trabalho realizado sobre o tímpano e no ouvido médio pelas vibrações do ar. Aquilo que vemos é apenas energia irradiante que atua quimicamente sobre a retina, e que é percebida como luz... Sob esse ponto de vista, a totalidade da natureza surge como uma série de atividades transformadoras, no espaço e no tempo, as quais conhecemos à medida que influem sobre nosso corpo, e especialmente sobre os órgãos sensoriais, formados para a recepção das formas de energia a eles adequada.⁷

Subjacente ao energetismo de Ostwald está uma concepção de ciência que prioriza a descrição e correlação de fenômenos, desprezando o exame de suas causas, que fatalmente reme-

⁵ Biblioteca Pública de Nova Iorque; SciencePhotoLibrary, 2015.

⁶ Heisenberg, 1980, p. 151-160.

⁷ Mason, 1962, p. 409.

teriam a suposições obscuras e inócuas sobre a natureza da matéria. Segundo Julius R. Mayer (1814-1878), um dos formuladores do princípio da conservação da energia, “a tentativa de penetrar, por intermédio de hipóteses, nos mais recônditos recessos da ordem universal equivale aos esforços dos alquimistas”⁸.

A termodinâmica clássica não faz nenhuma referência ao átomo (seção 2.2). Suas leis relacionam, quantitativamente, grandezas macroscópicas e para quem rejeita o uso de conceitos não observáveis, fonte de (supostas) idéias metafísicas na ciência, ela exerce fascínio como um modelo ideal de teoria científica. De qualquer modo, com a termodinâmica “a física matemática e a ciência newtoniana deixam de ser sinônimos”⁹.

Já Ludwig Boltzmann (1844-1906) foi um incondicional defensor do atomismo e da visão mecanicista da natureza. Sustentando a noção do átomo, tanto em seu trabalho científico, ao expressar a segunda lei da termodinâmica em termos de um modelo mecânico-molecular, quanto em suas considerações epistemológicas, a partir do significado que confere a uma teoria científica em geral, e ao átomo em particular, Boltzmann opõe-se ao energetismo de Ostwald, as tentativas de exclusão do átomo da ciência (seção 2.6).



Fig. 2.2 - Ludwig Boltzmann.¹⁰

Como um dos pioneiros no desenvolvimento da mecânica estatística clássica, que objetiva descrever as propriedades de sistemas constituídos por um grande número de partículas a partir das leis da mecânica clássica, Boltzmann é um personagem central nas críticas que essa teoria sofre em sua fase inicial, notadamente. Apesar dos resultados alcançados pela teoria cinética dos gases, ainda existem muitas dúvidas sobre a pertinência de uma física capaz de explicar o estado termodinâmico de um sistema a partir dos constituintes elementares da matéria.

Em meio a essas e outras questões, a ciência vinha se deparando com um intrigante fenômeno que, desde o seu aparecimento aos olhos de um botânico, em 1827, até o começo do século

⁸ Ibid., p. 409.

⁹ Prigogine; Stengers, 1984, p. 84.

¹⁰ Coleção Segrè, Instituto Americano de Física; SciencePhotoLibrary, 2015.

XX, foi motivo de estudos teóricos e experimentais em função do que ele poderia significar fisicamente. De fato, o movimento incessante e irregular de diminutas partículas orgânicas e inorgânicas em suspensão em um líquido, visíveis ao microscópio, o movimento browniano (seção 2.3), como passou a ser conhecido, veio a se constituir em uma evidência incontestável da natureza corpuscular da matéria. “O movimento observado como resultado do movimento não observado”¹¹ não podia suscitar nenhuma dúvida sobre a realidade do átomo, notadamente depois da sua matematização, por Albert Einstein (1879-1955), em 1905.

2.2 Clausius e Thomson: as bases conceituais da termodinâmica

Com o surgimento do princípio da conservação da energia, a teoria do calor como um fluido – o calórico – é refutada em favor da noção de “calor de um corpo” como uma função do movimento das partículas que o constituem. Essa perspectiva fortalece a convicção de que o entendimento dos fenômenos térmicos está ligado à compreensão do que ocorre com a matéria em nível microscópico. Se, por um lado, isso não traz problemas à teoria analítica do calor de J. B. Joseph Fourier (1768-1830), o mesmo não ocorre em relação aos estudos teóricos de N. L. Sadi Carnot (1796-1832) sobre o rendimento das máquinas térmicas.

Sem fazer hipóteses sobre a natureza do calor, lidando com os seus *efeitos* (diferenças de temperaturas) e não com suas *causas*, Fourier havia dado forma matemática a um domínio do conhecimento não pertencente à mecânica, demonstrando, em um trabalho publicado em 1822, “A teoria analítica do calor”, que um fluxo de calor é proporcional a um gradiente de temperatura¹².

De fato, as interações entre as partículas do calórico e as da matéria ordinária, caso efetivamente existissem, envolveriam conjecturas sobre um domínio inacessível à investigação científica e, por isso, não são relevantes à física de Fourier. Assim, ele apresenta o produto da sua teoria em termos de variáveis macroscópicas mensuráveis. De acordo com a lei de Fourier, a difusão do calor em um sistema isolado evolui para o equilíbrio térmico, para a homogeneidade da temperatura.

Para Carnot, a hipótese do calórico era essencial, como mostra em sua obra “Reflexões sobre a força motriz do fogo”, publicada em 1824. Considerando o calórico como uma substância material semelhante à água, e a partir de uma analogia com uma máquina mais primitiva – a roda d’água – Carnot admite que o princípio de funcionamento de qualquer máquina térmica está baseado na “queda de calórico” da fonte quente para a fonte fria; e que nesse processo o calórico é conservado.

¹¹ Einstein; Infeld, 1988, p. 59.

¹² Em notação atual e considerando uma situação tratada em qualquer livro-texto de nível universitário, a taxa de transferência de calor com o tempo, através de uma área A , de um material de condutividade térmica k , é $dQ/dt = -kA dT/dx$, sendo dT/dx o gradiente de temperatura. O sinal negativo se deve ao fato do calor se transmitir de uma temperatura mais alta para uma temperatura mais baixa.

A conservação do calor na geração de trabalho mecânico por uma máquina térmica viola o princípio da conservação da energia, sendo incompatível com os resultados de uma série de experimentos desenvolvidos por um de seus formuladores, James P. Joule, relativos à determinação do equivalente mecânico do calor – entre eles, o que se refere à conhecida experiência da elevação de temperatura de um volume de água através da rotação de um conjunto de pás acionadas pela queda de pesos.

Ao resolver o problema da incompatibilidade do princípio de Carnot com os experimentos de Joule, Rudolf Clausius (1822-1888) funda uma nova área de investigação: a termodinâmica. Em “Sobre a força motora do calor”, de 1850, ele sustenta que a produção de trabalho por uma máquina térmica envolve não apenas uma variação na distribuição do calor, mas também o seu consumo, e que calor também pode ser gerado às custas de trabalho mecânico, como já evidenciavam as investigações de Benjamin Thompson (1753-1814), o Conde Rumford, e Davy Humphry (1778-1829). Segundo Clausius:

É perfeitamente possível que na produção de calor... uma certa quantidade de calor possa ser consumida, e uma porção adicional transmitida de um corpo quente para um corpo frio: e que entre ambas as quantidades possa haver uma certa relação bem definida quanto à quantidade de trabalho produzido.¹³

É interessante observar que, por volta de 1830, Carnot abandona a teoria do calórico quando percebe que a sua analogia da máquina a vapor com a roda hidráulica não era correta. De fato, não pode haver conservação de calórico em uma máquina a vapor porque *parte* da quantidade de calor gerada a partir da fonte quente é convertida em trabalho mecânico (Fig. 2.3). Contudo, com o seu falecimento em 1832, as últimas idéias de Carnot, que vinculam o calor ao movimento de partículas e consideram calor e (energia de) movimento reciprocamente convertíveis e equivalentes, passam despercebidas, vindo a ser publicadas apenas em 1878. Isso, evidentemente, não diminui a importância da contribuição de Clausius, muito pelo contrário. Assim:

Nesta forma modificada, separada da suposição da conservação do calor, o princípio fundamental de Carnot é compatível com a teoria de Joule de que sempre que se produz calor, uma quantidade de calor proporcional ao trabalho gerado será consumida. A base conceitual da termodinâmica repousa, portanto, não entre uma escolha mas na reconciliação das teorias de Joule e de Carnot.¹⁴

William Thomson (1824-1907) concorda com a releitura da teoria de Carnot feita por Clausius, pois com a correção se preservava o que a teoria tinha de mais importante: a geração de trabalho a partir de diferenças de temperatura entre as partes de um sistema.

¹³ Harman, 1990, p. 53.

¹⁴ Ibid., p. 53.

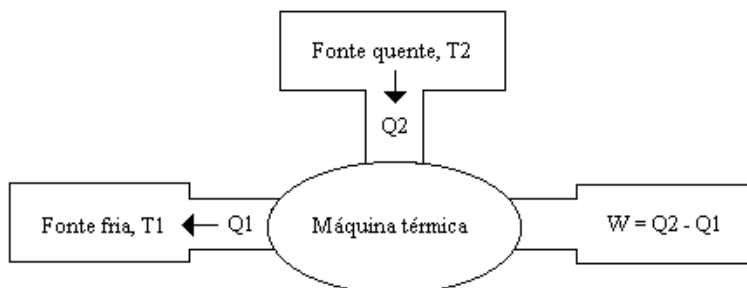


Fig. 2.3 - A produção de trabalho mecânico por uma máquina térmica demanda duas fontes térmicas de temperaturas diferentes ($T_2, T_1; T_2 > T_1$) e a intermediação de uma substância que recebe calor da fonte quente (Q_2) e cede parte dessa energia (Q_1) à fonte fria. O trabalho produzido pela máquina é $W = Q_2 - Q_1$. Operando segundo um ciclo de Carnot, o seu rendimento (η) depende apenas das temperaturas absolutas das fontes quente e fria, $\eta = 1 - T_1/T_2$, isto é, a “força motriz do fogo” (terminologia de Carnot) independe do agente utilizado para aproveitá-la. Mesmo para uma máquina ideal (sem atrito entre os seus componentes), o rendimento é inferior a 100% .

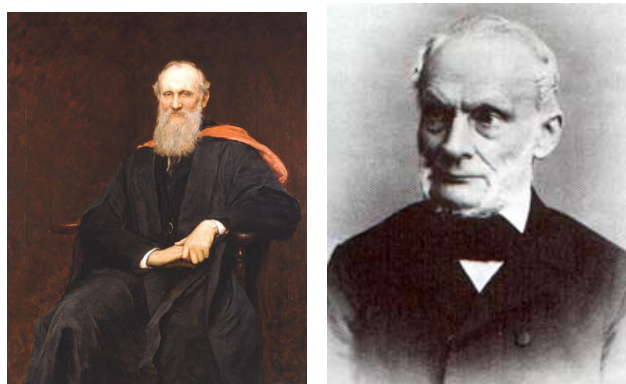


Fig. 2.4 - William Thomson (Lord Kelvin), em tela de Hubert von Herkomer (1849-1914) e Rudolf Clausius.

A tendência do calor em equalizar diferenças de temperaturas, um fenômeno bem conhecido desde os estudos de Joseph Black (1728-1799), chama a atenção de Clausius. Até o estabelecimento do equilíbrio térmico em um sistema constituído por dois corpos com temperaturas inicialmente diferentes, o que se observa é um fluxo de energia do corpo de maior temperatura para o de menor temperatura. O processo inverso não ocorre espontaneamente na natureza, como enfatiza Clausius. É em função dessa assimetria física, que explicita a direcionalidade dos processos físicos (naturais) de “transferência de calor”, que ele formula, inicialmente, a segunda lei da termodinâmica, em 1850: “sem a intermediação de um agente externo, é impossível a uma máquina transferir calor de um corpo de menor temperatura para outro de maior temperatura”.

Em outras palavras, “o calor nunca passa espontaneamente de um corpo de menor temperatura para outro de maior temperatura”.

A primeira lei da termodinâmica, que relaciona a variação da energia interna de um sistema (ΔU) à quantidade de calor por ele recebida ($Q>0$) ou por ele cedida ($Q<0$) com o trabalho feito pelo sistema ($W>0$) ou sobre ele realizado ($W<0$), $\Delta U = Q - W$, explicita a conservação da energia no âmbito dos fenômenos térmicos. Mas é a segunda lei que se pronuncia sobre se um determinado processo físico pode ou não ocorrer, à luz dessa conservação.

Segundo Clausius, a equivalência física do trabalho e do calor pode ser entendida admitindo-se que a força viva (energia cinética, a menos do fator $1/2$) das partículas de um corpo possa ser convertida em trabalho mecânico.

O conceito de força viva remonta a Gottfried W. Leibniz (1646-1716), que enuncia a sua conservação ($\sum mv^2 = \text{constante}$) em colisões inelásticas considerando que a quantidade macroscópica de “força” aparentemente perdida nesse tipo de colisão é transferida para partículas que se movimentam no domínio do infinitamente pequeno. A noção de força viva, mais do que a sua conservação, inspirou Robert Hooke (1635-1703), Isaac Newton (1642-1727) e Daniel Bernoulli (1700-1782), entre outros, a associarem, erradamente, o calor ao minúsculo movimento de vibração, à rápida e impetuosa agitação, das partes de um corpo.¹⁵

Em “Sobre a matéria, força viva e calor”, publicado em 1847, Joule relaciona processos de “transferência de calor” a variações da força viva das partículas de um corpo. Ceder calor a um corpo significa comunicar força viva às suas partículas, a seus átomos e moléculas. Em decorrência disso, a temperatura do corpo aumenta. Persistindo esse processo (de transferência de energia), o sólido/líquido chega, eventualmente, à sua temperatura de fusão/liquefação. A mudança de estado exige uma nova absorção de energia para a superação das forças atrativas entre as moléculas. O processo inverso tem lugar com o resfriamento do sistema e subsequente perda de força viva de seus constituintes.

Embora considere que a equivalência entre calor e trabalho esteja conceitualmente fundamentada na teoria mecânica do calor, a formulação de Clausius das leis da termodinâmica não pressupõe hipótese alguma sobre a natureza do calor. Segundo Clausius, “é preciso separar as conclusões deduzidas de certos princípios gerais daquelas que pressupõem um tipo particular de movimento”¹⁶.

Para Thomson, o princípio físico subjacente aos experimentos de Joule é o mesmo que o ressaltado por Clausius. Portanto, ele aceita a teoria mecânica do calor, e o princípio da conserva-

¹⁵ O calor é energia em trânsito, devido a diferenças de temperatura entre as partes de um sistema, ou entre um sistema e a sua vizinhança. Não é uma propriedade do sistema. Assim, é incorreto associar o calor à força viva, à energia cinética molecular. Conforme a teoria cinética, a energia cinética das moléculas de um gás é parte da energia interna do sistema. Já o conceito de trabalho relaciona-se a processos de transferência de energia que não envolvem diferenças de temperaturas.

¹⁶ Harman, 1990, p. 53.

ção da energia. Em 1851, enuncia a segunda lei da termodinâmica afirmando que “através de um agente material inanimado, não é possível derivar um efeito mecânico de qualquer porção de matéria esfriando-a abaixo da temperatura dos objetos mais frios em suas imediações”.

Como uma máquina térmica opera em processo cíclico, a volta periódica do sistema ao estado inicial demanda, necessariamente, absorção de energia da fonte quente. Não há moto contínuo de primeira espécie. Por outro lado, a segunda lei da termodinâmica não exclui a conversão integral de calor em trabalho¹⁷. O que ela proíbe é a ocorrência de uma transformação dessa natureza em um ciclo. Claramente: em um processo cíclico, não é possível remover calor de uma fonte térmica e convertê-lo em uma quantidade equivalente de trabalho mecânico. A violação desse fato viabilizaria um moto contínuo de segunda espécie (isto é, implicaria, por exemplo, em uma máquina térmica com 100% de eficácia).

A irreversibilidade dos fenômenos térmicos evidencia a direcionalidade do fluxo de calor. As implicações físicas desse fato são ressaltadas, com originalidade, por Thomson. Não sendo possível a uma máquina térmica operar idealmente, há sempre um resíduo de calor transferido da fonte quente para a fonte fria. Essa fração de calor não transformada em trabalho não é destruída. Ela representa tão somente uma energia dissipada, não aproveitada. Dessa forma, Thomson associa a primeira e a segunda leis da termodinâmica, respectivamente, à indestrutibilidade e à degradação da energia. “As duas leis são compatíveis porque energia dissipada não é energia destruída, é apenas energia não recuperada.”

Entendendo, como Thomson, que a irreversibilidade é uma característica marcante da natureza, Clausius se empenha em encontrar uma formulação física mais adequada à segunda lei.

No ciclo reversível de uma máquina térmica ideal operando entre dois reservatórios térmicos de temperaturas T_2 e T_1 ($T_2 > T_1$), o quociente entre a quantidade de calor fornecida ao sistema pela fonte quente e a temperatura T_2 é igual à razão entre o calor transferido à fonte fria e à sua temperatura T_1 . Já para as máquinas térmicas reais, esta igualdade não se verifica. Também no caso de outro processo irreversível, como o da interação entre uma xícara de café quente e o meio ambiente, a razão entre calor e temperatura não é constante. Ela cresce porque, pela conservação da energia, a quantidade de calor que deixa o café é igual a quantidade de calor recebida pelo ar, mas a temperatura do ar é menor do que a do café¹⁸.

Ao investigar uma ampla gama de fenômenos no âmbito da física, da química e da engenharia, Clausius conclui que a razão entre calor e temperatura é constante nos processos reversíveis e aumenta nos irreversíveis.

No artigo “Sobre formas diferentes das equações fundamentais da teoria mecânica do calor e a conveniência de sua aplicação”, de 1865, Clausius introduz um novo conceito na física, uma nova função de estado na termodinâmica:

¹⁷ Nussenzveig, 1983, p. 332-333.

¹⁸ Von Bayer, 1998, p. 60.

Buscamos agora um nome apropriado para S ... proponho que chamemos a S a entropia do corpo, segundo a palavra grega ‘ $\eta\tau\rho\sigma\pi\eta$ ’, que significa ‘transformação’. De forma intencional, constitui a palavra ‘entropia’ para que seja o mais parecida possível a palavra *energia*, posto que as duas grandezas expressas por estes nomes encontram-se tão estritamente relacionadas em seus significados físicos que parece apropriada uma certa similaridade em seus nomes.¹⁹

Tendo a dimensão de uma razão entre energia e temperatura, e com um significado físico que, do ponto de vista microscópico, será explorado na seção 2.6, a entropia enfatiza o caráter direcional dos fenômenos físicos. À luz desse conceito, a segunda lei da termodinâmica expressa a tendência do aumento da entropia nos processos físicos, a dissipação da energia, nos termos de Thomson.

A entropia de um sistema isolado nunca decresce, isto é,

$$\Delta S \geq 0. \quad (4)$$

Para qualquer processo entre dois estados de equilíbrio de um sistema, tem-se que

$$\Delta S \geq \frac{Q}{T}, \quad (5)$$

onde Q é o calor transferido entre o sistema e a sua vizinhança (ar, reservatório térmico etc.), com o qual está em contato, e que se encontra à temperatura T ²⁰.

No caso de uma máquina térmica que opera entre dois reservatórios de temperaturas absolutas T_2 e T_1 ($T_2 > T_1$), o trabalho por ela realizado é

$$W = Q_2 - Q_1. \quad (6)$$

Como em cada ciclo não há variação líquida na entropia da substância operante (arbitrária), variam apenas as entropias das fontes. Desse modo,

$$\Delta S = (\Delta S)_{fontes} \geq 0. \quad (7)$$

Ou seja,

$$\frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} \geq 0, \quad (8)$$

valendo a igualdade se o processo for reversível, isto é, se a máquina for ideal.

Isolando Q_1 em (6) e substituindo a sua expressão em (8), obtém-se

$$\frac{Q_2 - W}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} \geq 0. \quad (9)$$

¹⁹ Ibid., p. 61.

²⁰ Se o processo é infinitesimal, $dS \geq dQ/T$. O símbolo dQ (com “d cortado”) representa uma diferencial inexata, pois Q não é uma variável de estado.

Encontrando W , resulta

$$\begin{aligned}\frac{Q_2 - W}{T_1} &\geq \frac{Q_2}{T_2}, \\ -W &\geq Q_2\left(\frac{T_1}{T_2} - 1\right), \\ W &\leq Q_2\left(1 - \frac{T_1}{T_2}\right).\end{aligned}\tag{10}$$

Portanto, o trabalho máximo de uma máquina térmica é, efetivamente, igual ao que seria produzido por uma máquina de Carnot,

$$W_{\text{máx}} = Q_2\left(1 - \frac{T_1}{T_2}\right),\tag{11}$$

de rendimento igual a

$$\eta_{\text{máx}} = \frac{W_{\text{máx}}}{Q_2} = 1 - \frac{T_1}{T_2}.\tag{12}$$

Quando dois sistemas A (temperatura T_A) e B (temperatura $T_B > T_A$), constituindo um conjunto isolado, interagem mutuamente, sem a realização de trabalho, a passagem espontânea de calor de B para A , como um processo natural, gera uma quantidade positiva de entropia.

Para ilustrar essa situação²¹, admite-se, por simplicidade, que A e B sejam dois sólidos de mesma massa e mesmo peso específico, mas com temperaturas distintas ($T_B > T_A$), situados no interior de um recipiente fechado e isolado termicamente. Colocando os corpos em contato, a condução de calor de B para A desencadeia um processo irreversível que uniformiza as temperaturas, depois de um certo tempo. A temperatura final, comum a A e B , é a média aritmética das temperaturas iniciais:

$$T_m = \frac{T_B + T_A}{2}.\tag{13}$$

A fim de determinar a variação de entropia desse sistema, deve-se encontrar uma transformação reversível que ligue os estados inicial e final, ou seja, que envolva uma sucessão de estados de equilíbrio do sistema. Consegue-se isso produzindo uma sequência de breves contatos entre A e B onde, ao término de cada etapa, é possível calcular as variações de entropia dos objetos considerando-os submetidos a um processo de temperatura (aproximadamente) constante. Assim, se após o primeiro contato a temperatura de B diminuir de x graus, a

²¹ McKelvey; Grotch, 1979, p. 762-765.

temperatura de A elevar-se-á desta mesma quantidade. Nesse caso, com boa aproximação, pode-se afirmar que as variações das entropias de B e A são, respectivamente, iguais a

$$\Delta S_B = \frac{\Delta Q_B}{T^*} \quad (14)$$

e

$$\Delta S_A = \frac{\Delta Q_A}{T}, \quad (15)$$

onde ΔQ_B representa a quantidade de calor cedida pelo corpo B durante o processo, ΔQ_A é a quantidade de calor recebida pelo corpo A ($\Delta Q_B = -\Delta Q_A$, pela conservação da energia), $T^* = T_B - x/2$ e $T = T_A + x/2$.

Submetendo os sólidos a mais um contato, ocorre uma nova transferência de calor de B para A . Depois de separados, não há mais nenhum gradiente de temperatura no sistema (isto é, a temperatura de cada corpo é uniforme). E assim sucessivamente, até se chegar à temperatura média, final.

Então, se o objeto A , à temperatura T ($T_A < T < T_m$), absorve uma quantidade de calor dQ_A , ele eleva a sua temperatura de dT . Sendo c o seu calor específico (constante),

$$dQ_A = c m dT. \quad (16)$$

A variação de entropia de A , nesse processo, é

$$\begin{aligned} dS_A &= \frac{dQ_A}{T}, \\ dS_A &= c m \frac{dT}{T}. \end{aligned} \quad (17)$$

A correspondente variação de entropia de B é

$$\begin{aligned} dS_B &= \frac{dQ_B}{T^*}, \\ dS_B &= c m \frac{dT^*}{T^*}, \end{aligned} \quad (18)$$

sendo $dT^* = -dT$.

Integrando (17) e (18), obtém-se:

$$\int_{S_{A_i}}^{S_{A_f}} dS_A = c m \int_{T_A}^{T_m} \frac{dT}{T},$$

$$\Delta S_A = c m \ln \frac{T_m}{T_A}, \quad (19)$$

$$\int_{S_{B_i}}^{S_{B_f}} dS_B = c m \int_{T_B}^{T_m} \frac{dT^*}{T^*},$$

$$\Delta S_B = c m \ln \frac{T_m}{T_B}. \quad (20)$$

A variação na entropia total do sistema é

$$\Delta S = \Delta S_B + \Delta S_A, \quad (21)$$

$$\Delta S = c m \ln \frac{T_m}{T_B} + c m \ln \frac{T_m}{T_A},$$

$$\Delta S = c m \ln \frac{T_m^2}{T_B T_A}. \quad (22)$$

De (13) em (22),

$$\Delta S = c m \ln \frac{(T_B + T_A)^2}{4 T_B T_A}. \quad (23)$$

Sendo

$$4 T_B T_A = (T_B + T_A)^2 - (T_B - T_A)^2, \quad (24)$$

a relação (23) pode ser escrita como

$$\Delta S = c m \ln \frac{(T_B + T_A)^2}{(T_B + T_A)^2 - (T_B - T_A)^2},$$

$$\Delta S = c m \ln \frac{1}{1 - \left(\frac{T_B - T_A}{T_B + T_A} \right)^2}. \quad (25)$$

Como $T_B > T_A$, o argumento do logaritmo em (25) é maior do que 1 e $\Delta S > 0$. Assim, a energia do sistema é conservada (a energia cedida por B é igual à energia recebida por A), mas não a entropia, que é máxima no estado de equilíbrio termodinâmico.

Para Clausius, a primeira e a segunda leis da termodinâmica ressaltam, respectivamente, que a energia do universo é constante, e que a entropia do universo tende para um máximo. Dessa

forma, a termodinâmica coloca à cosmologia um dos seus maiores problemas pois, com a degradação da energia, o universo, caso se constitua em um sistema fechado, caminha inexoravelmente para o seu fim, com a uniformidade das temperaturas de todos os seus constituintes.

2.3 O movimento browniano

Em uma passagem de sua obra *De rerum natura*, Tito Lucrécio Caro (95-55 a.C.) explica como se processa o movimento desordenado das partículas de pó suspensas no ar, com base em suas concepções atomísticas:

Se observas o que ocorre quando a luz do Sol difunde seus raios pelos sombrios recantos das casas, verás através do vazio uma multidão de partículas diminutas misturando-se em uma infinidade de formas no feixe do raio, como combatentes de uma eterna luta sem tréguas, em uma rápida sucessão de reuniões e dispersões; a partir disso, podes ter uma idéia – na medida em que uma coisa pequena pode proporcionar um exemplo e uma idéia imperfeita das coisas grandes – de como é o agitar-se eterno dos átomos no vazio sem limites; além disso, há outra razão pela qual debes voltar a tua mente para essas partículas que parecem dançar em um raio de sol: sua dança mostra os movimentos subjacentes da matéria, ocultos à nossa visão. Ali verás que muitas partículas, sob o impacto de invisíveis colisões, mudam seu curso e são repelidas em todas as direções, ora aqui ora ali. E debes entender que todas elas derivam dos átomos esse errar incessante, pois têm sua origem nos átomos, que são os primeiros a se moverem por si mesmos; a seguir, aqueles pequenos corpos compostos que estão menos afastados do ímpeto dos átomos são postos em movimento pelo impacto de seus invisíveis choques e, por sua vez, provocam os de outros ligeiramente maiores. Assim, o movimento ascende desde os átomos e gradualmente emerge ao nível de nossos sentidos, até o ponto em que os corpos em movimento que vemos em um raio de sol são movidos por impulsos que permanecem invisíveis.²²

Quase dois mil anos depois, em 1827, o botânico escocês Robert Brown (1773-1858) depara-se com um intrigante fenômeno quando, interessado no processo de fecundação, decide investigar a estrutura do pólen e seu modo de ação em plantas *Pistillum* e *Phaenogamous*. Não sendo possível o estudo imediato dessas plantas no outono, ele se volta para a *Clarkia pulchella*, que floresce o ano inteiro. Através de um microscópio, constata que seus grãos de pólen, quando colocados na água, rompiam-se, e que as partículas liberadas de seu interior apresentavam movimentos desordenados e incessantes. Então, ele lida com algumas hipóteses, e a experimentação para confrontá-las.

Repetidas e cuidadosas observações feitas por Brown, e publicadas no artigo *A brief account of microscopical observations on the particles contained in the pollen of plants and on the general existence of active molecules in organic and inorganic bodies*²³, em 1828,

²² Sambursky, 1990, p. 141-142; Lucrécio Caro, 1962, p. 79.

²³ Brown, 1828.

descartaram a hipótese dos movimentos se originarem a partir de correntes de convecção no líquido, ou de sua gradual evaporação. Efetivamente, eles pareciam “nascer das próprias partículas”. Não obstante, a suspeita de se tratarem de constituintes vivos da matéria é rejeitada uma vez que tanto partículas de pólen de plantas vivas quanto de plantas secas apresentavam os mesmos movimentos.

Tendo encontrado movimento nas partículas de pólen de todas as plantas vivas que examinei, fui levado em seguida a investigar se essa propriedade continuava após a morte da planta, e por qual duração de tempo ela se mantinha. Nas plantas, tanto secas quanto imersas em éter por apenas alguns dias, as partículas de pólen [...] eram encontradas em movimento igualmente evidente, como aqueles observados na planta viva; [o mesmo ocorria em] espécimes de várias plantas, algumas das quais tinham sido secas e preservadas num herbário por até 20 anos...²⁴

Também poeira, fuligem, minérios de vários elementos, de dimensões infinitesimais, sólidos de qualquer natureza, enfim, em condições apropriadas, apresentavam o mesmo tipo de movimento quando em suspensão em uma solução líquida. Cabe salientar que Brown ressalva não ter conseguido fazer os mesmos registros em certas situações, como, por exemplo, em metais cujo estado de divisão não foi possível alcançar e em corpos solúveis em água.

No artigo de 1828, em que relata esses seus estudos, Brown menciona não ter sido o primeiro a observar o estranho movimento daquelas partículas na água, após a abertura do pólen, pois antes dele John T. Needham (1713-1781) e Wilhelm F. Gleichen (1717-1783) já haviam observado esse fenômeno. Ainda que isso seja certo, Brown foi o primeiro a abordá-lo com afincado e profundidade, na perspectiva “hipótese teórica-experimento-resultado-nova hipótese”²⁵. Ele não conseguiu explicar a origem dos movimentos, as suas causas, mas suas investigações representam um profícuo episódio na trajetória de estudos que vai levar a sua plena compreensão, e a consolidação do atomismo.

Experiências posteriores mostraram que o movimento browniano (como ficou conhecido) aumentava com a diminuição da viscosidade do líquido e com a elevação de sua temperatura. Também, que se revelava mais intenso com a diminuição do número e do tamanho das partículas em suspensão, sendo difícil a observação em corpúsculos com dimensões lineares inferiores a 10^{-3} mm. Parecia cada vez mais claro que a explicação desse fenômeno estava na física, e não na biologia.

Algumas décadas depois, a descoberta de Brown teve uma explicação qualitativamente correta. Aceitar a natureza atômica da matéria é pré-requisito indispensável para esse entendimento.

Assim como em um gás, as moléculas de um líquido encontram-se em constante movi-

²⁴ Ibid. p. 469.

²⁵ Ferreira; Peduzzi, 2012.

mento. São os choques dessas moléculas com as partículas sólidas suspensas no líquido que explicam o movimento caótico e permanente dessas últimas. Mesmo tendo dimensões muito menores do que as partículas que deslocam, o impacto das moléculas imprime nas mesmas um conjunto de forças cuja resultante muda constantemente de intensidade e direção, produzindo os movimentos que se fazem visíveis ao microscópio.

O físico italiano Giovanni Cantoni (1818-1897) é um dos primeiros a conceber o movimento browniano como resultado do choque de partículas. A idéia central que essa concepção encerra é bem expressa por ele, em 1867:

Penso que o movimento de dança das partículas sólidas [...] pode ser imputado às diferentes velocidades que devem ser atribuídas [...] quer às ditas partículas sólidas, quer às moléculas do líquido que golpeiam [estas partículas sólidas] de todas as direções.²⁶

Como se pode observar, Lucrécio descreve e explica admiravelmente bem o movimento browniano, mas através de um exemplo errado, já que os deslocamentos das partículas de pó em suspensão no ar se devem à presença de correntes de ar.

A falta de uma física capaz de lidar matematicamente com a dinâmica das partículas em nível microscópico faz com que a explicação mecânica do movimento browniano seja vista com reservas por teóricos e experimentalistas. Dentre as questões levantadas, estava a da causa do zig-zague das partículas: seria ela o resultado de um processo unitário ou de colisões múltiplas das moléculas do líquido com as partículas suspensas, tal como o acima descrito? Nesse caso, por que não pensar em um efeito com resultante nula?

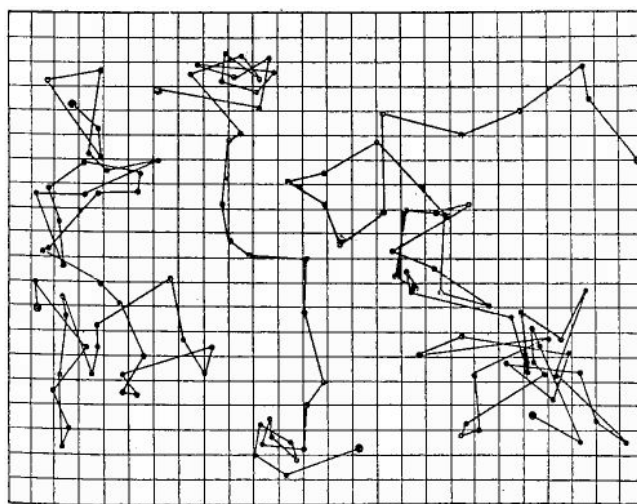


Fig. 2.5 - O movimento irregular de partículas suspensas em uma solução, conforme registrado por Jean Perrin (1870-1942), em *Les Atomes* (1913).²⁷

²⁶ Pais, 1995, p. 106.

²⁷ Perrin, 1913, p. 165.

A partir de minuciosos experimentos sobre o movimento browniano, Louis G. Goy constata que os deslocamentos das partículas suspensas não eram causados pela emissão de luz do microscópio, uma hipótese ainda aventada por alguns cientistas que atribuíam os movimentos observados a gradientes de temperatura no líquido. De fato, parecia bastante difícil entender esse fenômeno de um ponto de vista termodinâmico. Para Goy, “o princípio de Carnot (a segunda lei da termodinâmica) podia não ser aplicável a domínios com dimensões lineares da ordem de um micron”²⁸.

Também Henry Poincaré (1854-1912) admite que talvez a segunda lei da termodinâmica possa ter a sua validade contestada, em nível microscópico:

Se então esses movimentos não cessam, ou antes renascem sem cessar, sem nada tirar de uma fonte externa de energia, o que devemos crer? Sem dúvida, nem por isso devemos renunciar à conservação da energia, mas vemos, sob os nossos olhos, ora o movimento transformar-se em calor pelo atrito, ora o calor mudar-se inversamente em movimento, e isso sem que nada se perca, já que o movimento sempre dura. É o contrário do princípio de Carnot. Se assim é, para ver o mundo retroceder, não precisamos mais do olho infinitamente sutil do demônio de Maxwell: nosso microscópio nos basta. Os corpos grandes demais (aqueles que têm, por exemplo, um décimo de milímetro) são atingidos de todos os lados pelos átomos em movimento, mas não se movem porque os choques são muito numerosos, e porque a lei do acaso determina que eles se compensem; mas as partículas menores recebem muito pouco choques para que essa compensação se faça com toda a certeza, e são incessantemente abaladas. Eis aí um de nossos princípios em perigo.²⁹

O “ser” a que Poincaré se refere surge em uma carta que James Clerk Maxwell (1831-1879) endereça ao físico Peter Guthrie Tait (1831-1901), em 1867, apresentando uma situação física que violaria o segundo princípio da termodinâmica, caso efetivamente ocorresse. Para isso, ele concebe um ser microscópico inteligente, dotado de faculdades especiais, mais tarde chamado de demônio de Maxwell, apto a seguir o curso de cada molécula em um gás. Esse ser seria capaz de alterar o equilíbrio termodinâmico de um sistema fechado, e isolado termicamente, constituído por dois compartimentos contendo um gás a uma mesma temperatura e pressão, separados por uma parede com um pequeno orifício fechado por uma tampa móvel.

As moléculas são consideradas como esferas rígidas, com um espectro variável de velocidades, mas, em média, igual nos dois segmentos do recipiente. O ser operaria sobre as moléculas deixando passar para um dos lados da parede as mais rápidas e para o outro as mais lentas. Sem realizar nenhum trabalho, ele estabeleceria um fluxo de energia entre os dois compartimentos, aumentando a temperatura de um e diminuindo a do outro. O excesso de energia em um deles poderia, então, ser utilizado para realizar trabalho (Fig. 2.6).

²⁸ Ibid., p. 107.

²⁹ Poincaré, 1995, p. 117.

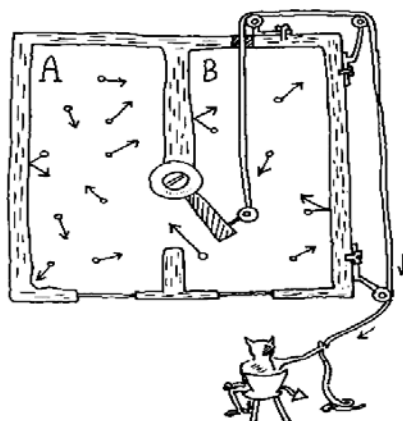


Fig. 2.6 - De acordo com a segunda lei da termodinâmica, não é possível variar a temperatura ou a pressão de um gás mantido sob volume constante e isolado termicamente, sem o dispêndio de trabalho. O demônio de Maxwell, designação cunhada por William Thomson, subverte esse princípio, quando seleciona moléculas em termos de suas velocidades, supostamente realizando um trabalho desprezível nessa operação.³⁰

A redistribuição da energia cinética das moléculas do gás nessa experiência de pensamento, pelo demônio de Maxwell ou por um dispositivo funcionalmente equivalente, não viola o princípio da conservação da energia, mas provoca um decréscimo na entropia do sistema.

2.4 O átomo *não é real*: a rejeição de não observáveis em uma teoria científica

O entendimento de Cantoni e outros cientistas sobre a causa do movimento das partículas em suspensão em um líquido ilustra a força de uma convicção teórica sobre o dado da experiência. Isto é, confere ao dado observacional um significado que transcende a aparência imediata do fenômeno ao pressupor a existência física de um não observável – o átomo, a molécula – para explicá-lo. Isso (mais uma vez) mostra que não há observações neutras. Os pressupostos teóricos dos cientistas inviabilizam a existência de fatos nus, destituídos de significados.

Mas há os que não aceitam a existência física dos átomos por atribuírem aos observáveis um papel fundamental na gênese de uma teoria.

Em 1873 o químico Jean B. A. Dumas (1800-1884) afirmava que, se pudesse, “apagaria a palavra átomo da ciência”, pois estava convicto de que esse conceito “ultrapassava a experiência”³¹. Já para o químico Edmund J. Mills (1840-1921), os átomos eram ainda mais inacreditáveis que o flogístico, o fluido imaginário através do qual Georg E. Stahl (1660-1734) havia pretendido explicar a combustão.

Segundo o físico e filósofo Ernst Mach (1838-1916), os átomos são produtos do pensamento, pois são inacessíveis aos sentidos. Constituem-se em artifícios ou expedientes mentais uti-

³⁰ Adaptada de Blundell; Blundell, 2010, p. 149.

³¹ Thuillier, 1994, p.175.

lizados no desenvolvimento de uma teoria para facilitar a reprodução dos fatos, eles próprios sem nenhum compromisso de realidade com o fenômeno em si. Assim, admite que as teorias possam fazer uso desse conceito mas apenas de forma provisória, como ocorre na matemática com certos conceitos auxiliares, devendo o cientista desenvolver esforços para encontrar um substituto mais satisfatório.

De acordo com o filósofo John B. Stallo (1823-1900), a hipótese atomística nada mais era do que “um procedimento gráfico ou explicativo”, que ensinava “uma ajuda na arte de representação das fases químicas ou das transformações físicas”.³²

A oposição do químico e físico Wilhelm Ostwald é das mais veementes, pois vai além da rejeição à presença de não observáveis em uma teoria científica. Ele contesta a hegemonia do mecanicismo em uma ciência que, visivelmente, clama por mudanças. Em uma reunião científica realizada na cidade alemã de Luebeck, em 1895, ele afirma que:

A proposição de que todos os fenômenos naturais podem, em última análise, ser reduzidos a fenômenos mecânicos não pode ser encarada como hipótese útil de trabalho. É simplesmente um erro, que se manifesta claramente no fato de todas as equações da mecânica gozarem da propriedade de admitir a inversão de sinal nas quantidades temporais. Ou seja, em teoria, processos mecânicos perfeitos podem desenvolver-se igualmente bem, quer para a frente, quer para trás [no tempo]. Por conseguinte, em um universo estritamente mecânico não pode existir um antes e um depois, como observamos em nosso universo: a árvore poderia evoluir para um tronco e, de novo, para uma estaca; uma borboleta poderia regressar à larva, o homem idoso ao estado de criança. A doutrina mecânica não explica por que tal não ocorre, nem pode fazê-lo, por causa da propriedade fundamental das equações mecânicas. A irreversibilidade factual dos fenômenos naturais prova, pois, a existência de processos que não podem ser descritos pelas equações mecânicas, assim se estabelecendo o veredito sobre o materialismo científico.³³

O átomo está no cerne das restrições de Ostwald à mecânica e à filosofia mecanicista. A sua oposição ao “materialismo científico” reúne argumentos de cunho científico e epistemológico. Científico quando, entre outras coisas, ressalta que “a direção no tempo dos fenômenos naturais (irreversíveis) está em contradição com a reversibilidade afirmada pelas leis da mecânica”; epistemológico quando defende o energetismo.

Os adeptos do energetismo opõem-se à presença de não observáveis em uma teoria científica. Postular a existência do átomo e desenvolver modelos, fazer conjecturas sobre a natureza e a constituição da matéria, por exemplo, é estruturar conhecimentos a partir de uma hipótese arbitrária, sem fundamentação empírica e, por isso mesmo, inócua. Uma boa teoria científica não deve tentar explicar a natureza. Ela deve ser descritiva, com amplo poder preditivo.

³² Videira, 1993, p. 14.

³³ Pais, 1995, p. 94

A “Teoria cinética do calor” (1822), de Fourier, é um bom exemplo, pois já dispensava considerações específicas sobre a natureza do calor, ainda polêmicas à época, que colocavam em confronto as “escolas” do calórico e do movimento corpuscular. A introdução de hipóteses sobre a constituição da matéria antes do controle imposto pela experiência obscurece as teorias, fragiliza a ciência. Inspirado pelo formalismo lagrangeano, Fourier reduz a física à análise matemática.

As equações diferenciais que descrevem a transferência de calor não são menos rigorosas que as equações gerais do movimento. O criador da equação da transferência de calor sabia que, tomando-se a mecânica como uma ciência *a priori*, todo o seu trabalho para mostrar que a análise matemática poderia contribuir com melhorias substanciais para a física, ficaria irremediavelmente comprometido. A descrição da transferência de calor não se reduzia a uma descrição mecânica porque os princípios desse tipo não são aplicáveis aos fenômenos térmicos.³⁴

Estruturada em função de grandezas macroscópicas mensuráveis, que denotam propriedades globais de um sistema, como a temperatura, a pressão, o volume, a massa, a termodinâmica de Clausius e Thomson aparece como um modelo de teoria científica para Mach e Ostwald.

Compatível, em princípio, com qualquer descrição dos fenômenos elementares, a termodinâmica apenas estabelece condições que devem ser satisfeitas por conjecturas de qualquer ordem. Conforme vai ressaltar mais adiante Louis de Broglie (1892-1987), referindo-se àqueles que não estavam dispostos a se envolver com hipóteses arrojadas sobre a constituição da matéria, seja por verem nelas dificuldades incontornáveis ou por considerá-las destituídas de sentido:

A física atômica clássica, que ignorava os quanta, podia dar imagens dos fenômenos de acordo com as exigências da termodinâmica, mas a física quântica, ainda que baseando-se em concepções muito diferentes, dá igualmente imagens compatíveis com a termodinâmica. Do ponto de vista do desenvolvimento construtivo das teorias contemporâneas, a termodinâmica tem podido servir de guia limitando o número de hipóteses aceitáveis, mas sem indicar de uma maneira unívoca o caminho a seguir... enquanto os energetistas giravam sobre um terreno sólido mas restrito, os partidários de uma descrição mais detalhada dos fenômenos elementares descobriam novos domínios desenvolvendo as concepções atomísticas e corpusculares.³⁵

De qualquer modo, a ligação do átomo com a mecânica clássica acentua as críticas à presença desse não observável em uma teoria física. Para Ostwald, a inclusão do átomo como um pressuposto da teoria cinética dos gases, ou de qualquer teoria científica, restringe necessariamente a teoria ao escopo da mecânica.

As leis da termodinâmica estruturam uma teoria que não pode se reduzir à física tradicional. Para os energetistas, “a diversidade qualitativa da energia e a sua tendência à degrada-

³⁴ Videira, 1993, p. 18.

³⁵ De Broglie, 1994, p. 54-55.

ção”³⁶ mostram que os processos irreversíveis demandam uma inevitável dissociação dos conceitos de conservação e irreversibilidade.

2.5 Reversibilidade e irreversibilidade temporal

Segundo Newton, “o tempo absoluto, verdadeiro e matemático, por si mesmo e de acordo com a sua própria natureza, flui uniformemente sem relação com qualquer coisa externa...”³⁷. Assim, o ser humano não tem diretamente acesso a ele. É o *tempo relativo* que é mensurável, através da periodicidade de certos movimentos, e que objetivamente confere sentido à idéia de passado, presente e futuro.

Nas ações do demônio de Pierre S. Laplace (1749-1827), símbolo da visão determinista na ciência física, o passado remoto ou o futuro distante de um sistema, à luz de relações causais, apresentam-se sem nenhum grau de subjetividade:

Devemos, portanto, ver o estado presente do universo como o efeito de seu estado anterior, e como a causa daquele que virá. Uma inteligência que, em qualquer instante dado, soubesse todas as forças pelas quais o mundo natural se move e a posição de cada uma de suas partes componentes, e que tivesse também a capacidade de submeter todos esses dados à análise matemática, poderia encompassar na mesma fórmula os movimentos dos maiores objetos do universo e aqueles dos menores átomos; nada seria incerto para ele, e o futuro, assim como o passado, estaria presente diante de seus olhos... Todos os esforços na busca da verdade tendem a levá-la [a mente humana] cada vez mais próxima daquela inteligência que consideramos, mas que ainda permanecerá sempre infinitamente intangível.³⁸

É exatamente sobre esse livre fluir do tempo, “para a frente” e “para trás”, autorizado pela propriedade de reversibilidade temporal das equações da mecânica, que incidem as objeções dos energetistas, quando se valem do contraste entre processos reversíveis e irreversíveis para apontar as supostas limitações desse “passeio temporal”.

A Fig. 2.7 apresenta oito instantes sucessivos de uma colisão oblíqua entre duas bolas de bilhar idênticas: no instante t_1 as bolas partem uma em direção a outra; em t_2 , t_3 e t_4 elas se aproximam; no instante t_5 elas colidem; em t_6 , t_7 e t_8 elas se afastam. Se a ordem dos acontecimentos fosse invertida, considerando t_8 o instante de início da colisão, a evolução temporal do sistema continuaria fazendo sentido, fisicamente, para o observador. O passado e o futuro são indistinguíveis nesse processo reversível.

A evaporação do perfume contido em um vidro situado em um compartimento fechado ilustra um processo, em princípio, irreversível (Fig. 2.8). À medida que o líquido evapora, as suas moléculas se difundem pelo recinto, preenchendo uniformemente todos os espaços disponíveis. A

³⁶ Prigogine; Stengers, 1984, p. 98.

³⁷ Newton, 1990, p. 7.

³⁸ Moreira, 1995, p.39.

tentativa de leitura desse processo de seu fim para o começo levaria a uma situação que não se vê ocorrer na natureza: depois de evaporado, nenhum perfume retorna novamente ao frasco que o continha.

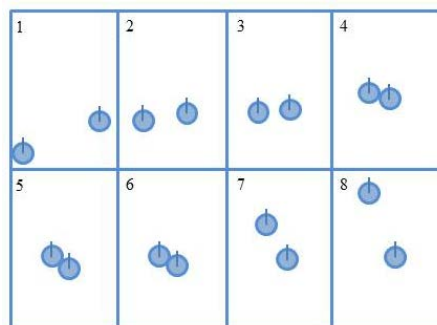


Fig. 2.7 - A colisão oblíqua de duas bolas de bilhar em um sistema fechado não altera a entropia do sistema, pois o processo é reversível.

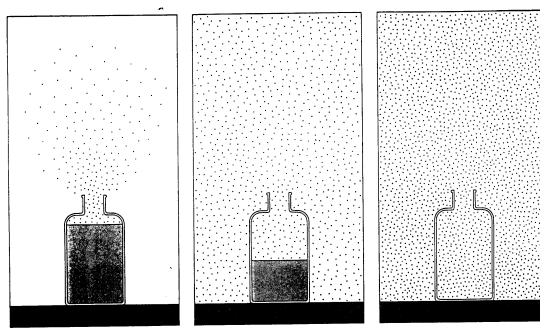


Fig. 2.8 - A evolução espontânea da evaporação de um fluido em um sistema fechado caracteriza um processo de aumento de entropia do sistema, até um valor máximo, de acordo com a segunda lei da termodinâmica.³⁹

O tempo deixa marcas que alimentam hipóteses e testam teorias, tornando possível a ciência e sua história. Mas, para os energetistas, não é o tempo da mecânica, o tempo dos processos reversíveis, que, objetivamente, permite estabelecer uma clara distinção entre passado, presente e futuro. É no âmbito da irreversibilidade que se encontra a flecha do tempo, em processos que manifestamente destroem a informação inicial, gerando desordem.

Além da evolução espontânea de um sistema isolado para configurações macroscópicas de maior estabilidade, há um outro tipo de processo irreversível, caracterizado pela cessão de massa, momento ou energia a um sistema. Assim, ao se adicionar um cubo de açúcar a uma xícara de chá quente e agitar, a seguir, o conjunto por alguns instantes, tem início uma série de processos que, através da difusão molecular, viscosidade e condução do calor, não deixa traços de seu estado original, representado, entre outras coisas, pelo grau de agitação inicial das moléculas

³⁹ Layzer, 1975, p. 57.

do líquido, pela concentração espacial das moléculas de açúcar e pela diferença de temperatura entre o chá e o ar em suas imediações. O estado macroscópico final do sistema é o do repouso, em equilíbrio térmico com o meio ambiente e, portanto, de entropia máxima.⁴⁰

A orientação dos processos naturais é, pois, da organização para a desorganização molecular. A entropia é uma medida do grau de desordem de um sistema. Esta é a sua interpretação microscópica, que será explorada em maiores detalhes na próxima seção. Como, em nível molecular, a irreversibilidade implica em um processo de mudança de arranjos mais ordenados para arranjos menos ordenados, a entropia do sistema aumenta, levando à degradação da energia.

O problema que os energetistas colocam à teoria cinética, em particular, e ao atomismo, em geral, é o de explicar como a dinâmica dos movimentos reversíveis dos constituintes fundamentais da matéria pode dar origem a fenômenos macroscópicos irreversíveis.

Acompanhando, com o demônio de Maxwell, a complexa trajetória em ziguezague de uma molécula de perfume em sua incessante interação com as demais moléculas do fluido, sob as leis da mecânica, conclui-se que nenhum lugar do espaço lhe é proibido. Portanto, não pode ser excluída a hipótese, remota, mas fisicamente possível, de todas as moléculas retornarem ao estado em que se encontravam quando do início da evaporação do líquido (Fig. 2.9).

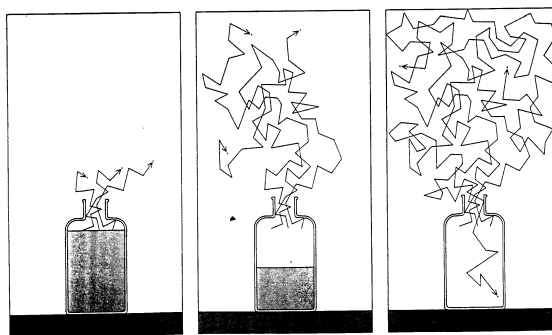


Fig. 2.9 - Obedecendo às leis de Newton, cada molécula do fluido pode retrair o seu caminho, isto é, percorrê-lo na ordem inversa. Sendo assim, a análise da trajetória individual de uma molécula não permite estabelecer a direção do tempo, já que não há como saber se o movimento observado é direto ou retrógrado.⁴¹

Contudo, é certamente utópica (e desnecessária) mais essa possível ação do demônio de Maxwell. A ponte entre o micro e o macrocosmo não passa pela análise individual da trajetória de uma molécula. O movimento de uma única molécula “não gera nem informação e nem entropia. *Ordem* é um conceito macroscópico, uma propriedade de sistemas constituídos por muitas partículas; não tem significado quando aplicado a átomos ou moléculas individuais”.⁴²

⁴⁰ Ibid., p. 56.

⁴¹ Ibid., p. 57.

⁴² Ibid., p. 56.

A tarefa realizada pelo demônio de Maxwell na redistribuição das velocidades das moléculas de um gás entre os dois segmentos de um recipiente isolado, conectados por uma portinhola móvel (Fig. 2.6), já ressalta o caráter estatístico da distribuição de velocidades de um gás, e o significado estatístico da entropia. É de uma mecânica capaz de lidar com sistemas constituídos por um número imensamente grande de partículas que a física reclama.

Mas as leis da física são ou não invariantes sob reversão temporal?

A equação de movimento de uma partícula de massa m , sob a ação de uma força motora \vec{F} e sujeita a uma força de resistência proporcional à sua velocidade ($\lambda \vec{v}$), é

$$\begin{aligned}\vec{F} - \lambda \frac{d\vec{r}}{dt} &= m \frac{d^2\vec{r}}{dt^2}, \\ \frac{d^2\vec{r}}{dt^2} + \frac{\lambda}{m} \frac{d\vec{r}}{dt} - \frac{\vec{F}}{m} &= \vec{0}.\end{aligned}\tag{26}$$

A troca de t por $(-t)$ em (26) altera a sua forma. Assim, essa equação *não é* invariante por reversão temporal.

O mesmo ocorre em relação à equação de movimento de uma partícula de carga q e massa m que se desloca com velocidade \vec{v} em um campo magnético \vec{B} ,

$$\begin{aligned}m \frac{d^2\vec{r}}{dt^2} &= q \vec{v} \times \vec{B}, \\ \frac{d^2\vec{r}}{dt^2} - \frac{q}{m} \frac{d\vec{r}}{dt} \times \vec{B} &= \vec{0}.\end{aligned}\tag{27}$$

A substituição de t por $(-t)$ em (27) mostra que essa relação *não possui* a propriedade de invariância temporal.

Em ambos os casos, há influência externa sobre o sistema considerado: no primeiro, o meio, que dissipa a energia cinética da partícula, e no segundo o campo, que altera a velocidade da carga.

Não obstante, quando se substitui t por $(-t)$ em (27), examina-se apenas um segmento de um universo mais amplo. Como a carga q não constitui um sistema isolado, a causa do campo, isto é, o movimento das cargas elétricas em um solenóide, por exemplo, também deveria ser inclusa em uma análise mais geral dessa situação. Tendo em vista que o tempo não pode ser revertido apenas para uma parte do universo, a preservação da simetria temporal desse todo mais abrangente demandaria alterar também o sentido da corrente do solenóide, ou seja, a trocar \vec{B} por $(-\vec{B})$. O mesmo raciocínio se aplica à eq.(26), com a substituição de λ por $(-\lambda)$.

As leis da física são invariantes por reversão temporal. “O comportamento assimétrico ou irreversibilidade dos fenômenos ocorre devido a uma seleção natural de certos tipos de condições

de contorno preferencialmente a outros”⁴³. Quer dizer, as equações que apresentam uma assimetria no tempo decorrem de uma escolha deliberada para estudo de uma parte do universo (o sistema físico de interesse).

2.6 A oposição científica e epistemológica de Boltzmann ao energetismo

Para Ludwig Boltzmann (1844-1906), a mecânica é a base sobre a qual todo o edifício da física teórica deve ser construído, sendo o objetivo último da ciência o desenvolvimento de uma representação mecânica do mundo, cada vez mais abrangente e precisa.⁴⁴

Boltzmann foi um dos mais importantes físicos teóricos da segunda metade de século XIX. Convicto, como Maxwell, de que o conceito de probabilidade é necessário no estudo dos processos físicos que se desenvolvem em sistemas constituídos por muitas partículas, ele emprega métodos da teoria da probabilidade para dar uma interpretação estatística à segunda lei da termodinâmica⁴⁵. No contexto de uma física determinista, de contornos bem definidos, a partir de Laplace e seu demônio, pode-se aquilatar o arrojo desse seu programa de pesquisa.

A ciência de Boltzmann reflete o indispensável e permanente diálogo entre teoria e experimento na construção do conhecimento científico. Não há razão para o divórcio histórico entre o racionalismo e o empirismo. Os modelos científicos não são induzidos da experiência, pois é da teoria para os fatos que o espírito científico se move. Mas a razão, que não dispensa as abstrações e o uso de conceitos não observáveis, não pode subjugar o veredito do experimento, é claro, pois é neste que se encontra, em princípio, a instância corroboradora ou refutadora da livre formulação de hipóteses e construção de teorias.

Insurgindo-se, veementemente, quanto às pretensões de Ostwald de excluir o átomo da ciência, Boltzmann recorre à história da ciência para mostrar a amplitude e “plasticidade” desse conceito, presente nas explicações dos mais diversos fenômenos⁴⁶. Com vigor, sustenta a relevância e pertinência do atomismo em bases epistemológicas, pois sabe que nesse domínio há sérias objeções a ele.

Embora não tenha organizado sistematicamente as suas concepções filosóficas, Boltzmann foi epistemólogo quando pronunciou conferências, quando prestou homenagens póstumas a grandes cientistas e quando tomou posse em cátedras de física teórica e filosofia⁴⁷.

Concebendo uma teoria científica como uma imagem ou representação dos fenômenos naturais, Boltzmann contrasta a sua visão de ciência com a dos fenomenologistas em geral, no qual se incluem os energetistas. Para os fenomenólogos, uma teoria científica deve se limitar a descrever os fenômenos observados e a fazer previsões, passíveis de verificação experimental. Aversos

⁴³ Mizrahi, 1994, p. 528.

⁴⁴ Pereira, 1997, p. 41.

⁴⁵ Coutinho-Filho, 1994.

⁴⁶ Videira, 1997.

⁴⁷ Videira, 1994, p. 461.

à introdução de hipóteses arbitrárias na ciência, que inevitavelmente se ligam a idéias de conteúdo metafísico, só aceitam o enunciado de hipóteses induzidas da experiência, e por ela referendadas. Não sendo um observável, o átomo é um conceito metafísico, não é real, e deve ser banido da ciência.

Boltzmann é um realista. Para ele, existe uma realidade independente do observador, e essa realidade é inseparável de uma teoria ou representação.

Boltzmann recusa, explicitamente, uma capacidade ontológica às teorias científicas; as teorias não têm como determinar qual é a essência, a coisa em si, da natureza... O átomo não é uma entidade cuja realidade seria independente da teoria que o emprega... é uma hipótese sobre a maneira de representar a realidade, o que torna sem sentido a questão acerca da sua verdadeira, ou real, natureza.⁴⁸

Assim, para Boltzmann, não procedem as tentativas dos energetistas, e de Ostwald em particular, de ver no conceito de energia, tão palpável aos órgãos sensoriais e presente em uma lei de conversão, a panacéia das explicações científicas. Uma visão de mundo sustenta as suas convicções.

Ao afirmar que o átomo é uma representação, Boltzmann quer, antes de tudo, defender a idéia de que ele não precisa necessariamente existir na natureza... Toda proposição que emprega noções atomísticas é, antes de tudo, um enunciado sobre a maneira de ver e compreender o mundo externo.⁴⁹

Mas é sobretudo conferindo um significado estatístico à entropia, com base em um modelo mecânico-molecular, que Boltzmann responde objetivamente às alegações dos energetistas quanto à insuficiência da mecânica e do átomo na ciência física.

O trabalho de Maxwell exerceu forte influência sobre Boltzmann, pois parece não haver dúvidas quanto a ter sido Maxwell o primeiro a afirmar a natureza estatística da segunda lei. Em uma carta sobre seus “demônios”, provavelmente redigida em 1868, ele diz textualmente:

1) Quem lhes deu este nome? Thomson [William]. 2) Qual era a sua natureza? Seres vivos muito pequenos, *mas* incapazes de realizar trabalho; porém capazes de abrir e fechar válvulas que se movem sem fricção ou inércia. 3) Qual era o seu fim? Mostrar que a segunda lei da termodinâmica era apenas uma certeza estatística.⁵⁰

A descrição de um sistema de muitas partículas, como o de um gás em equilíbrio termodinâmico, demanda o emprego de métodos estatísticos, face à impossibilidade de uma teoria específica para movimentos moleculares individuais. Assumindo que as moléculas são esferas rígidas que exercem influências recíprocas apenas durante as colisões, e fazendo uso da teoria de probabilidades, desenvolvida por Laplace, Maxwell obtém, em 1860, a função de distribuição de

⁴⁸ Videira, 1997, p. 73.

⁴⁹ Videira, 1994, p. 464.

⁵⁰ Pais, 1995, p. 68.

velocidades das moléculas de um gás em equilíbrio em termos da massa de uma molécula, da sua velocidade, da temperatura absoluta e de uma constante universal, a constante de Boltzmann, como viria a ser designada, posteriormente,

$$f(v) = C e^{\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right)} \quad (28)$$

O espectro de velocidades não se altera com o tempo, pois para cada par de moléculas variando as suas velocidades de v_A e v_B para v'_A e v'_B existe um outro, com variação igual e oposta. Para Maxwell, então, essa distribuição “além de ser a final, também seria a única definitivamente estável”⁵¹.

A importância das colisões moleculares no estudo quantitativo de um gás já havia sido ressaltada por Clausius, com o conceito de livre caminho médio, introduzido em 1859. A distinção entre velocidade molecular e velocidade de difusão das moléculas de um gás, subjacente a este conceito, permite explicar porque não é imediata a propagação do perfume exalado de um frasco para pontos afastados do mesmo: a velocidade das moléculas é grande, mas não a sua difusão através do espaço, pois a trajetória de uma molécula é uma sucessão interminável de movimentos retilíneos em ziguezague, em consequência das colisões (supostas elásticas) com outras moléculas.

“O conceito de caminho livre médio abre perspectivas para um vasto programa de cálculo das chamadas propriedades de transporte: condutividade térmica, difusão de partículas, viscosidade, etc.”⁵², ensejando o confronto entre resultados teóricos e experimentais.

No artigo “Sobre o tamanho das moléculas de ar”⁵³, publicado em 1865, o químico Johann J. Loschmidt (1821-1895) realça os resultados já alcançados pela teoria cinética dos gases, e as contribuições de Clausius e Maxwell nessa área de estudo. Em particular, menciona o cálculo da velocidade média de distintos gases a diferentes temperaturas e a relação existente entre esta velocidade e a energia cinética total do gás. Nesse trabalho, Loschmidt estima a magnitude do diâmetro de uma molécula de ar, obtendo um valor de 0,000000969 mm. Admitindo um fator de 10 como possível margem de erro, ele conclui que, no domínio de átomos e de moléculas, um diâmetro de um milionésimo de milímetro é o que se deve esperar.

Esse e outros resultados começam a sugerir que a hipótese atômica não tem apenas o caráter filosófico pretendido pelos seus oponentes. Mas, mesmo entre os químicos, em geral, as resistências ao átomo são grandes.

O programa de pesquisa de Boltzmann compreende o estudo da evolução temporal de um sistema constituído por muitas partículas e inicialmente longe do equilíbrio termodinâmico. Go-

⁵¹ Pereira, 1997, p. 42.

⁵² Salinas, 1982, p. 32.

⁵³ Loschmidt, 1895.

vernado pelas leis de Newton, os choques moleculares produzem a evolução do sistema para o equilíbrio (e não apenas a manutenção desse estado, conforme Maxwell), onde é válida a função de distribuição de velocidades de Maxwell. Boltzmann se empenha, então, em provar que, “qualquer que seja o estado inicial do gás, ele sempre atingirá o limite encontrado por Maxwell”⁵⁴.

Em 1872, Boltzmann publica a sua famosa equação de transporte, que descreve a evolução temporal da função de distribuição de velocidades das moléculas de um gás. Partindo de um modelo mecânico molecular, assentado na reversibilidade temporal das equações da mecânica, e utilizando argumentos probabilísticos, ele chega a um estado (o de equilíbrio) que não admite a reversibilidade no tempo.

Nessa dedução, ele introduz uma quantidade H , definida em termos da distribuição de velocidades, com a propriedade de que a sua derivada em relação ao tempo é menor ou igual a zero,

$$\frac{dH}{dt} \leq 0. \quad (29)$$

Identificando H como o negativo da entropia termodinâmica,

$$H = -S, \quad (30)$$

Boltzmann mostra que a entropia não pode decrescer com o tempo. O “Teorema H”, enfim, ressalta a “irreversibilidade estrita dos processos físicos macroscópicos” e que a variação da função distribuição de velocidades “seria determinista, baseada na mecânica das colisões”⁵⁵.

Contudo, no cálculo da probabilidade de ocorrência de colisões, Boltzmann introduziu uma aproximação que não pode ser justificada pela dinâmica newtoniana, e foi criticado por isso.

O “Paradoxo da Reversibilidade”, levantado por Loschmidt, constitui uma crítica crucial a Boltzmann, e ao “Teorema H”, em particular: o modelo mecânico-molecular não pode ser a base da explicação de um processo irreversível porque as leis da mecânica são invariantes por reversão temporal. Ou seja, “se invertermos as velocidades de todas as partículas de um sistema em evolução para o equilíbrio, ou já no estado de equilíbrio, o sistema percorrerá uma sucessão inversa de estados e, conseqüentemente, sua entropia diminuirá”⁵⁶.

Boltzmann acaba reconhecendo a pertinência das observações críticas de Loschmidt, e em um artigo publicado em 1877 chega à conceituação moderna: “na aproximação ao equilíbrio, não é imprescindível o aumento da entropia, mas este é o curso mais provável dos acontecimentos”⁵⁷.

⁵⁴ Pereira, 1997, p. 43.

⁵⁵ Ibid., p. 44-45.

⁵⁶ Ibid., p. 45.

⁵⁷ Pais, 1995, p. 69.

Em termos didáticos, a experiência de pensamento apresentada por Leite Lopes⁵⁸ parece bastante sugestiva, como ponto inicial das discussões, para se entender qualitativamente a mudança de posição de Boltzmann. Assim, às cinco moléculas de água inicialmente aglutinadas em uma certa região de um recipiente impermeável e com isolamento térmico, juntam-se três moléculas de azul de metileno. Devido à difusão das moléculas, o estado do sistema se altera. Contudo, depois de um certo (e longo) tempo, é possível encontrar-se novamente o sistema com a sua configuração inicial (Fig. 2.10).

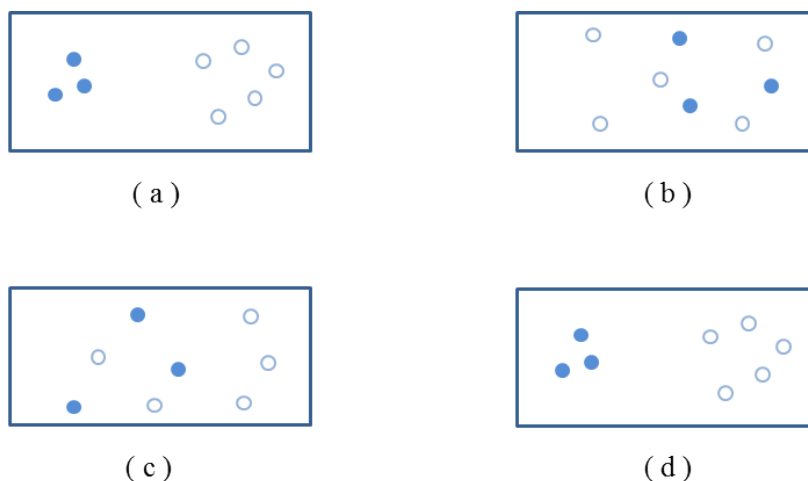


Fig. 2.10 - A reprodutibilidade do estado inicial do sistema, depois de iniciada a difusão das moléculas, é fisicamente possível, independentemente do número de constituintes do sistema, mas a sua probabilidade de ocorrência diminui com o aumento do número de partículas.⁵⁹

Todo o estado microscópico define um estado macroscópico, mas essa relação não é bi-unívoca. Em função dos diferentes arranjos (e velocidades) das moléculas da água e do metileno, há muitos estados microscópicos que correspondem a um único estado macroscópico. Esse número cresce drasticamente com o aumento do número de partículas do sistema.

Portanto, mesmo para um sistema de oito partículas é bastante improvável a ocorrência de um macroestado concernente a uma concentração de moléculas de um mesmo elemento em partes distintas do recipiente, porque o número de estados microscópicos relativos a estes estados é significativamente menor do que o número de microestados correspondentes a macroestados ligados à mescla dos corpúsculos.

Dividindo-se, a seguir, o recipiente em duas partes iguais, *A* e *B*, por uma parede fixa contendo um pequeno orifício, e substituindo-se as moléculas de água e de metileno por duas moléculas de um gás, que no instante $t = 0$ estão no compartimento *A*, gera-se uma nova situação

⁵⁸ Leite Lopes, 1992, p. 559.

⁵⁹ Adaptada de Leite Lopes, 1992, p. 559.

de interesse. Com o passar do tempo, devido às colisões elásticas das moléculas com as paredes do recipiente (já que o choque molécula-molécula é desprezível, neste caso), será possível encontrar uma molécula em cada segmento do recipiente, ou as duas em um mesmo: a probabilidade de se encontrar uma das moléculas em A e a outra em B , é $1/2$, e de estarem as duas moléculas em B , ou ambas novamente em A , é $1/4$.

Se, em vez de duas, existirem 3, 4, 10, 100 moléculas em A , e o compartimento B estiver vazio, a probabilidade de se encontrar o sistema novamente em seu estado inicial, depois da difusão das moléculas entre os compartimentos, é tão menor quanto maior for o número de partículas inicialmente em A , isto é, $1/8$, $1/16$, $1/1024$ e $1/10^{30}$, respectivamente.

Considerando que o tempo de difusão de uma molécula de um compartimento a outro é da ordem de $10^{-6}s$, para um sistema com 100 moléculas, entende-se o quanto é improvável que novamente se encontre todas as partículas em A e nenhuma em B (ou vice-versa).

Analogamente ao que ocorre na mistura das moléculas de água e de azul de metileno, o número de estados microscópicos correspondentes a um estado macroscópico no qual as moléculas estão uniformemente distribuídas entre os dois compartimentos é imensamente maior do que aquele em que as moléculas estão todas reunidas em apenas um deles, como no instante $t = 0$.

Mostrando que um estado macroscópico de equilíbrio é o resultado de uma evolução estatística, Boltzmann relaciona a entropia de um macroestado, S , caracterizado por uma certa distribuição de velocidades, com o número de microestados, W , que lhe correspondem. Todos os microestados têm a mesma probabilidade. Assim, “ W é equivalente à probabilidade da distribuição dada em relação às distribuições possíveis, cada qual correspondendo a um diferente microestado”⁶⁰ No artigo de 1877, “Boltzmann notou que $\ln W$ é idêntico à entropia a menos de um fator constante e de uma constante aditiva”⁶¹. Embora a relação

$$S = k \ln W, \quad (31)$$

onde k é a constante de Boltzmann, esteja gravada no jazigo de Boltzmann no cemitério central de Viena, ele nunca a estabeleceu desta forma. Isto foi feito por Planck. Considerando W a probabilidade que um sistema tem de assumir uma certa configuração e S a entropia do sistema neste estado, ele a escreveu como

$$S = k \ln W + \text{constante}, \quad (32)$$

introduzindo a constante que posteriormente viria a ser chamada de constante de Boltzmann.⁶²

O crescimento da entropia de um sistema, a partir do instante inicial é, portanto, uma expressão do aumento da desordem molecular, do esquecimento progressivo de toda a assimetria

⁶⁰ Pereira, 1997, p. 47.

⁶¹ Pais, 1995, p. 73.

⁶² Ibid., p. 67.

inicial. “Esse esquecimento deriva do fato de que, qualquer que seja a evolução particular do sistema, ele acabará por chegar a um dos estados microscópicos que correspondem ao estado macroscópico de máxima desordem e simetria”⁶³. A partir daí há, essencialmente, flutuações em relação a esse estado.

Mas, segundo Boltzmann, não se pode excluir a possibilidade de um decréscimo na entropia de um sistema, embora ela seja muito improvável, fisicamente. Para ele, o segundo princípio da termodinâmica tem uma validade meramente estatística. Ou seja, as moléculas do gás considerado no exemplo anterior podem se concentrar espontaneamente em uma das metades do recipiente, “assim como um bolo posto em um forno quente pode sair gelado”, ou as moléculas de uma gota de tinta separarem-se das de água depois de terem se difundido neste fluido. “De fato, o matemático Henri Poincaré demonstrou que, se esperarmos tempo suficiente, todo evento ‘raro’ desse tipo acabará por passar de novo por seu estado microscópico inicial.”⁶⁴

De acordo com o próprio Poincaré,

(...) o demônio imaginário de Maxwell, que pode apartar as moléculas uma a uma, bem poderia forçar o mundo a voltar atrás. O mundo pode voltar por si só: isso não é impossível, é apenas infinitamente pouco provável; é possível que esperemos por muito tempo a ocorrência de circunstâncias que permitiriam uma retrogradação; mas cedo ou tarde elas se realizarão, depois de anos cujo número se escreveria com milhões de algarismos.⁶⁵



Fig. 2.11 - Jules Henri Poincaré (1854-1912) em 1905.⁶⁶

⁶³ Prigogine; Stengers, 1984, p. 100.

⁶⁴ Ben-Dov, 1996, p. 83.

⁶⁵ Poincaré, 1995, p. 116-117.

⁶⁶ CorbisImages, 2015.

Voltando à máquina ideal de Carnot, entende-se, mais uma vez, o porquê de seu rendimento ser inferior a 100%. A causa está na propensão estatística para estados mais prováveis, e mais desordenados, que necessariamente reduzem o aproveitamento máximo do trabalho útil.⁶⁷

Finaliza-se este capítulo com um mapa conceitual para os conceitos de energia, entropia e irreversibilidade.

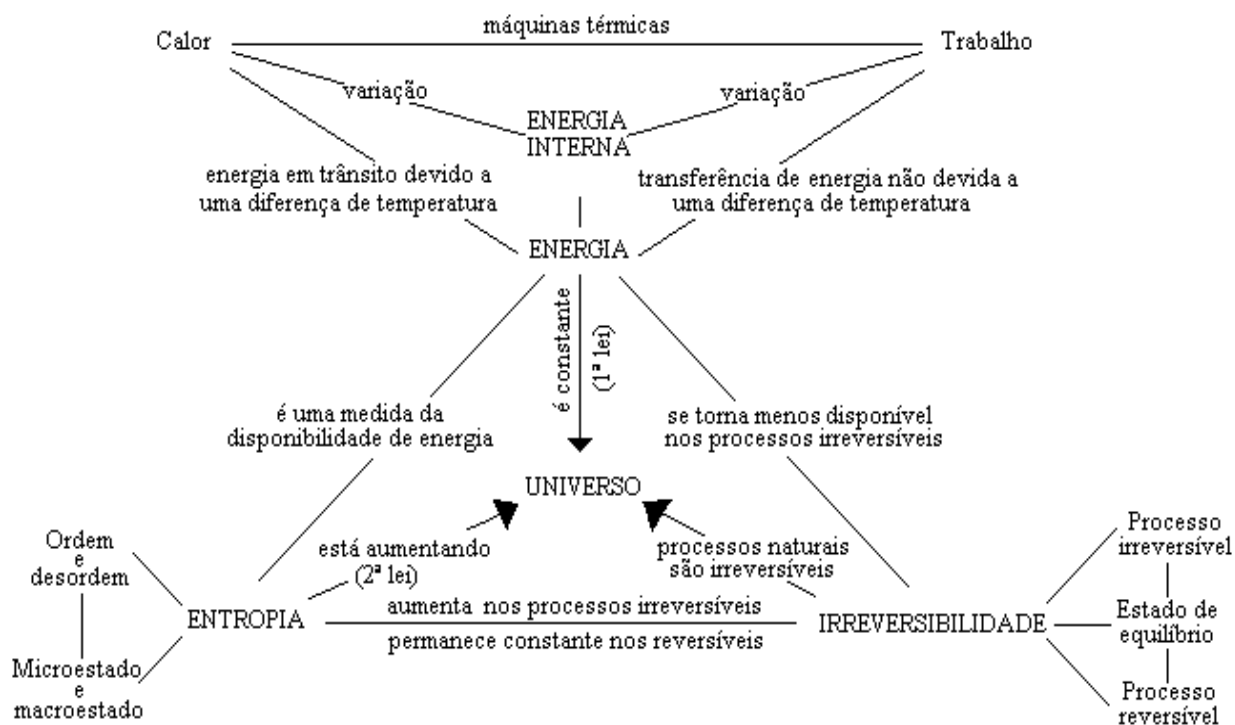


Fig. 2.12 - Um mapa conceitual para os conceitos de energia, entropia e irreversibilidade.⁶⁸

2.7 Referências Bibliográficas

BEN-DOV, Y. **Convite à física**. Rio de Janeiro: Jorge Zahar, 1996.

BERENGUER, R. A. A. **Grandes metáforas de la física**. Madrid: Celeste Ediciones, 1998.

BLUNDELL, S. J.; BLUNDELL, K. M. **Concepts in thermal physics**. Oxford: Oxford University Press, 2 ed., 2010.

BROWN, R. A brief account of microscopical observations made in the months of June, July and August, 1827, on the particles contained in the pollen of plants and on the general existence of active molecules in organic and inorganic bodies. **Edinburgh New Philosophical Journal**, 5, p. 358-371, 1828.

⁶⁷ Berenguer, 1998, p. 46.

⁶⁸ Moreira, 1999, p. 26.

COUTINHO-FILHO, M. D. Reflexões sobre o desenvolvimento da mecânica estatística: um tributo a Ludwig Boltzmann (1844-1994). **Química Nova**, v. 17, n. 6, p. 536-550, 1994.

CORBISIMAGES, 2015: www.corbisimages.com

EINSTEIN, A.; INFELD, L. **A evolução da física**. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 1988.

FERREIRA, L. M.; PEDUZZI, L. O. Q. Movimento browniano: estudo original e contribuições para o ensino de ciências. In: SEMINÁRIO INTERNACIONAL DE EDUCAÇÃO EM CIÊNCIAS, II, 2012, Rio Grande. **Atas...** Rio Grande: Universidade Federal do Rio Grande, 2012.

HARMAN, P.M. **Energy, force, and matter: the conceptual development of nineteenth-century physics**. Cambridge: Cambridge University Press, 1990.

HEISENBERG, W. **A imagem da natureza na física moderna**. Lisboa: Edição Livros do Brasil, 1980.

HOLTON, G.; ROLLER, D.H.D. **Fundamentos de la física moderna**. Barcelona: Editorial Reverté, 1963.

KUHN, T. S. **A tensão essencial**. São Paulo: Editora Unesp, 2011.

LAYZER, D. The arrow of time. **Scientific American**, v. 233, n. 6, p. 56-69, 1975.

LEITE LOPES, J. **Do átomo pré-socrático às partículas elementares: a estrutura quântica da matéria**. Rio de Janeiro: Editora UFRJ, 1992.

LOCQUENEUX, R. **História da física**. Portugal: Publicações Europa-America, 1989.

LOSCHMIDT, J. On the size of the air molecules. **Proceedings of the Academy of Science of Vienna**, v. 52, p. 395-413, 1865.

LUCRÉCIO CARO, T. **Da natureza**. Porto Alegre: Globo, 1962.

MASON, S. F. **História da ciência: as principais correntes do pensamento científico**. Porto Alegre: Globo, 1962.

McKELVEY, J.; GROATCH, H. **Física**. São Paulo: Harper & Row, v. 2, 1979.

MIZRAHI, S. S. Os processos irreversíveis e algumas de suas equações cinéticas. **Química Nova**, v. 17, n. 6, p. 527-535, 1994.

MOREIRA, M. A. **Energia, entropia e irreversibilidade**. Porto Alegre: Instituto de Física, UFRGS, Textos de apoio ao professor, n. 9, 1999.

MOREIRA, I. C. Os primórdios do caos determinístico. In: SILVEIRA, A. M. et all (Orgs.) **Caos, acaso e determinismo**. Rio de Janeiro: Editora UFRJ, 1995.

NEWTON, I. **Óptica**. São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo, 2002.

NEWTON, I. **Principia: princípios matemáticos de filosofia natural**. São Paulo: Nova Stella, 1990.

NUSSENZVEIG, H. M. **Curso de física básica**. São Paulo: Edgard Blücher, v. 1-2, 1983.

PAIS, A. **“Sutil é o Senhor”... : a ciência e a vida de Albert Einstein**. Rio de Janeiro: Nova Fronteira, 1995.

PEREIRA Jr, A. **Irreversibilidade física e ordem temporal na tradição boltzmanniana**. São Paulo: Fundação Editora da UNESP, 1997.

PERRIN, J. **Les atomes**. Librairie Félix Alcan, 1913.

POINCARÉ, H. **O valor da ciência**. Rio de Janeiro: Contraponto, 1995.

PRIGOGINE, I.; STENGERS, I. **A nova aliança: a metamorfose da ciência**. Brasília: Editora Universidade de Brasília, 1984.

SALINAS, S. R. A. História da mecânica estatística. **Cadernos de História e Filosofia da Ciência**, v. 3, p. 28-42, 1982.

SAMBURSKY, S. **El mundo físico de los griegos**. Madrid: Alianza Editorial, 1990.

SCIENCEPHOTOLIBRARY, 2015: www.sciencephoto.com

THUILLIER, P. **De Arquimedes a Einstein: a face oculta da invenção científica**. Rio de Janeiro: Jorge Zahar, 1994.

VIDEIRA, A. A. P. A concepção atomista de Ludwig Boltzmann. **Cadernos de História e Filosofia da Ciência**, v. 7, n. 1, p. 53-79, 1997.

VIDEIRA, A. A. P. Atomismo, energetismo e pluralismo teórico no pensamento epistemológico de Ludwig Boltzmann. **Química Nova**, v. 17, n. 6, p. 461-464, 1994.

VIDEIRA, A. A. P. Algumas observações históricas e epistemológicas sobre o conceito de átomo clássico. **Revista da SBHC**, v. 10, p. 13-20, 1993.

Von BAYER, H. C. **Maxwell's demon: why warmth disperses and times passes**. Toronto: Random House, 1998.

Capítulo 3

A espectroscopia, o elétron, os raios X e a radioatividade: prelúdio a uma nova física

3.1 Introdução

Autor de uma teoria que visava explicar os espectros pela oscilação de elétrons, o físico Arthur Schuster (1851-1934) menciona em um escrito de 1911 que concepção ele e outros cientistas tinham sobre a eletricidade, em 1890:

Ainda que em relação a eletrodinâmica de Maxwell não houvesse unanimidade, o ponto de vista de que uma corrente de eletricidade era apenas um fluxo de éter atraía a atenção dos cientistas e tinha uma aceitação quase geral... Nunca havia pensado que a existência separada de um átomo de eletricidade fosse possível; mas se isto houvesse me ocorrido e eu tivesse expresso abertamente uma opinião tão heterodoxa, dificilmente teria sido considerado um cientista sério, pois na ciência há um limite para a heterodoxia permitida.¹

No livro “Light waves and their uses” (“Ondas de luz e seus usos”), publicado em 1902, Albert A. Michelson (1852-1931) diz que “uma sugestão muito atrativa, por sua simplicidade, consiste em supor o éter como a própria eletricidade; outra, mais provável, é que a eletricidade é um éter deformado; ou seja, que um deslocamento do éter equivale a uma corrente elétrica”².

Contrastando com as opiniões de Schuster e Michelson, apoiado nos estudos de Michael Faraday (1791-1867) sobre a eletrólise, Hermann L. F. von Helmholtz (1821-1894) considera que “aceitando-se a hipótese de que as substâncias elementares estão compostas por átomos, não se pode evitar a conclusão de que a eletricidade também o esteja”³.

Ao formalizar as equações que matematizam o eletromagnetismo, sob forte influência da filosofia mecanicista, James Clerk Maxwell (1831-1879) admite a ação elétrica como um fenômeno devido a uma causa (ainda) desconhecida, mas sujeita às leis gerais da dinâmica.

Os pressupostos ontológicos (relativos à natureza dos fenômenos elétricos e magnéticos) de um programa de pesquisa que ele desenvolve ao longo de quase duas décadas, com a intenção de matematizar tudo o que se conhece no domínio da eletricidade e do magnetismo, são: a) toda interação ou distúrbio eletromagnético tem uma explicação mecânica; b) não há ação física à distância; as forças eletromagnéticas se transmitem contiguamente.

Um capítulo importante da síntese maxwelliana tem lugar quando ele constata que a velocidade das ondulações transversais no (suposto) meio magneto-elétrico possui o mesmo valor que a velocidade da luz no ar, calculada por Hippolyte Fizeau (1819-1896). Essa coincidência não podia ser obra do acaso: o meio eletromagnético e o éter luminífero, suporte das ondas luminosas, também transversais, deviam ser um só.

Contudo, os intrincados e cada vez mais complexos movimentos que Maxwell atribui à estrutura do meio magneto-elétrico (como o de células esféricas elásticas que interagem meca-

¹ Anderson, 1968, p. 86.

² Ibid., p. 19.

³ Ibid., p. 19.

nicamente com partículas carregadas) não lhe são satisfatórios, o que o leva a abandonar o estudo das causas dos fenômenos elétricos e magnéticos. A opção pelo formalismo lagrangeano contorna imensas e insolúveis dificuldades. Como esclarece Maxwell:

O que eu me proponho agora a fazer é examinar as consequências do pressuposto de que os fenômenos da corrente elétrica são os de um sistema em movimento, o movimento sendo comunicado de uma parte do sistema a outra por forças, cuja natureza nós não tentamos ainda nem mesmo definir, porque nós podemos eliminar essas forças das equações de movimento pelo método desenvolvido por Lagrange para qualquer sistema com vínculos.⁴

Nessa mudança de método, insinua-se uma clara desmecanização do eletromagnetismo, embora Maxwell não pense assim. Na obra “A treatise on electricity and magnetism” (“Um tratado sobre eletricidade e magnetismo”), de 1873, na qual publica as equações, ele ressalta que ainda não se dispõe de uma teoria completa (causal) dos fenômenos eletromagnéticos, pois além dos efeitos totais e resultados finais, também devem ser objeto de estudo os mecanismos intermediários e os detalhes do movimento. Em outras palavras, para Maxwell falta determinar “que tensões ou movimentos no meio são capazes de produzir os fenômenos mecânicos observados”.⁵

Sob o pressuposto da existência do éter, e da física newtoniana na base de qualquer explicação científica, Henri Poincaré (1854-1912) concorda com o procedimento de Maxwell:

O que é o éter, como estão dispostas suas moléculas, atraem-se ou se repelem? Nada sabemos sobre isso; mas sabemos que esse meio transmite ao mesmo tempo as perturbações ópticas e as perturbações elétricas; sabemos que essa transmissão deve fazer-se em conformidade com os princípios gerais da mecânica, e isso nos basta para estabelecer as equações do campo eletromagnético.⁶

A análise individual das forças (centrais) exercidas por partículas microscópicas umas sobre as outras é, em princípio, utópica, dada a complexidade do microcosmo, entre outras coisas, inacessível aos sentidos. Assim, segundo Poincaré,

(...) renunciamos a penetrar no detalhe da estrutura do universo, a isolar as peças desse vasto mecanismo, a analisar uma a uma as forças que as põem em movimento, e nos contentamos em tomar por guias princípios gerais cujo objetivo é precisamente o de nos dispensar desse estudo minucioso.⁷

Voltando a Maxwell, compreende-se então porque ele considera que a verdadeira natureza da eletrólise ainda se encontra desconhecida: a explicação corpuscular envolve uma teoria sobre corrente elétrica muito incipiente, sem consenso.

Como as equações de Maxwell não se pronunciam sobre a natureza da eletricidade, tanto

⁴ Abrantes, 1988, p. 72.

⁵ Ibid., p. 62.

⁶ Poincaré, 1995, p. 113.

⁷ Ibid., p. 112.

um modelo de partícula quanto de fluido, ou mesmo de éter, pode ser utilizado na interpretação dos fenômenos elétricos e magnéticos.



Fig. 3.1 - Maxwell e Poincaré.⁸

Paradoxalmente, talvez, considerando os pressupostos maxwellianos, a identificação da luz como uma onda eletromagnética havia atenuado um pouco a importância do meio na propagação dessas ondas porque, de acordo com as equações, a difusão de um distúrbio eletromagnético não exigia a vibração mecânica de um meio elástico. A luz, ou radiação de qualquer segmento do espectro eletromagnético, propaga-se no vazio a partir da vibração de campos elétricos e magnéticos.

De fato, o éter veiculava características inusitadas, desconcertantes: tinha de ser uma substância material sólida, de modo a comportar a disseminação de uma onda transversal e, ao mesmo tempo, não oferecer nenhuma resistência ao movimento dos astros; estranhamente, este meio podia ser destituído de massa pois, de acordo com as equações de Maxwell, é possível a propagação de uma onda eletromagnética em um meio não resistente.

Descrevendo com precisão os resultados da experiência em um amplo domínio de fenômenos não estudados pela mecânica, o eletromagnetismo maxwelliano previa a detecção do movimento da Terra em relação ao éter, caso existisse. Porém, com os instrumentos e a técnica disponíveis na época da publicação do “Tratado”, esse teste ainda não era viável, já que demandava a mensuração de efeitos proporcionais ao quadrado do quociente entre a velocidade do observador em relação ao éter e à velocidade da luz no vazio.

Por outro lado, a não invariância das equações de Maxwell frente às transformações de Galileu colocava em cheque a equivalência física dos observadores inerciais, trazendo novamente à discussão a questão do referencial absoluto, na física. Não seria o éter este referencial?

⁸ CorbisImages, 2015; SciencePhotoLibrary, 2015.

Ao proferir uma palestra na Universidade de Chicago, em 1894, Albert A. Michelson comenta o estado da ciência física na última década do século XIX, com base no que teria sido dito por um renomado físico, à época:

Embora nunca seja seguro afirmar que o futuro da física não possui maravilhas ocultas ainda mais estonteantes do que as do passado, parece provável que a maioria dos grandes princípios básicos já tenha sido firmemente estabelecida e que os avanços futuros ocorram apenas na aplicação rigorosa desses princípios a todos os fenômenos que apareçam... Um físico eminente comentou que as futuras verdades da física devem ser procuradas na sexta casa decimal.⁹

Segundo Robert A. Millikan (1868-1953), que se encontrava na platéia, este “físico eminente” era William Thomson (1824-1907), o Lord Kelvin.

O *status* histórico da mecânica, a edificação da termodinâmica e a recente formulação do eletromagnetismo, talvez justifiquem a reverência de Kelvin a esse notável e bem sucedido corpo de conhecimentos que se convencionou chamar de física clássica. Entretanto, há uma série de lacunas na física, tanto de ordem conceitual quanto epistemológica, que não parecem justificar essa sua certeza, antes mesmo do surgimento do elétron (seção 3.4), dos raios X (seção 3.5) e da radioatividade (seção 3.6), nos últimos anos do século XIX.

A teoria cinética dos gases, por exemplo, origina a mecânica estatística que, trazendo para a física o conceito de probabilidade, busca explicar no domínio do infinitamente pequeno as propriedades macroscópicas da matéria. Contudo, a própria noção de átomo não reúne consenso, nem entre os físicos e nem entre os químicos, quanto à sua real função na ciência: o átomo existe, é real, ou é apenas um instrumento de cálculo, útil na formulação e no desenvolvimento de uma teoria? E quanto aos enigmáticos espectros dos elementos químicos, que parecem indubitavelmente sugerir que o átomo tem uma estrutura interna (seção 3.2)? Essa perspectiva abre espaços nunca antes cogitados pela razão.

O espectro contínuo da radiação emitida por corpos sólidos, em função da sua temperatura, continua a ser motivo de debate entre físicos teóricos e experimentais (capítulo 4). Também não se compreende o porquê dos metais (e outros elementos) emitirem partículas eletricamente carregadas quando submetidos a radiação de certas frequências (capítulo 4), e porque razão, por exemplo, a baixas temperaturas, o calor específico dos gases a volume constante não satisfaz a lei de Dulong-Petit. Por outro lado, há importantes e ainda não resolvidas incompatibilidades entre a mecânica e o eletromagnetismo no que se refere às equações de transformação de um referencial inercial a outro, que asseguram a invariância de uma lei. Apesar do resultado negativo da experiência de Michelson-Morley, o éter abriga muitos adeptos, entre eles o próprio Michelson.

Assim, parece encontrar-se em Kelvin, e entre aqueles que com ele concordam, o mesmo sentimento de Pierre S. Laplace (1749-1827) em relação à mecânica newtoniana, que é a ilusão

⁹ Weinberg, 1996, p. 20.

da conquista das bases de um conhecimento definitivo, que embriaga a mente e o espírito por momentos efêmeros, nada mais do que isso.

Sem dúvida, o pensamento de Kelvin navega nas águas seguras de um período de ciência normal, nos termos do físico e filósofo da ciência Thomas S. Kuhn (1922-1996), onde o paradigma dominante (a física clássica) fornece ao cientista, em princípio, as regras para a solução dos problemas existentes.

Contudo, para fazer justiça a Kelvin, não se pode deixar de ressaltar as duas pequenas nuvens que para ele pairavam no céu da física clássica: o resultado negativo da experiência de Michelson-Morley e a falha da lei de Rayleigh (capítulo 4), em prever a distribuição de energia radiante de um corpo negro. Referindo-se a esse fato, o físico David Bohm (1917-1992) diz que:

Deve-se admitir que Lord Kelvin soube escolher bem suas *nuvens*, uma vez que esses foram precisamente os dois problemas que eventualmente produziram as mudanças revolucionárias na estrutura conceitual da física que ocorreram no século vinte em conexão com a teoria da relatividade e a teoria quântica.¹⁰

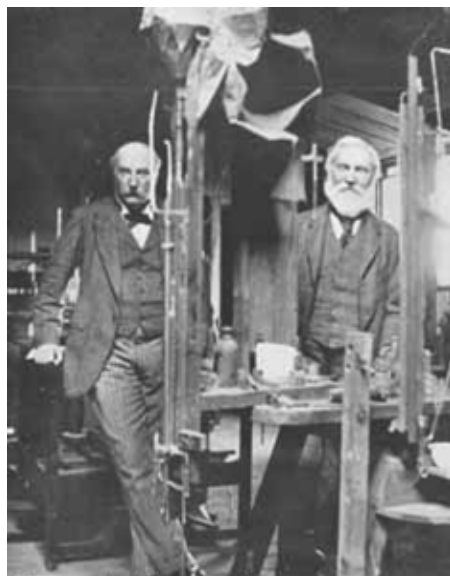


Fig. 3.2 - John W. S. Rayleigh (1842-1919) e Lord Kelvin (1824-1907), Instituto Americano de Física.¹¹

3.2 Espectros: de Newton a Balmer

Até Isaac Newton (1642-1727), a luz branca era considerada uma luz pura. As cores produzidas pela incidência de luz solar em prismas de vidro e em esferas cristalinas ocas cheias de água eram atribuídas a uma ação desconhecida exercida pelo meio sobre a luz, capaz de alterar as suas propriedades.

¹⁰ Zanetic; Mozena, 2004, p. 110-111.

¹¹ SciencePhotoLibrary, 2015.

Em um artigo publicado em 1672, no periódico “Philosophical Transactions”, Newton diz como decompôs a luz solar por meio de um prisma de vidro triangular, observando o seu espectro colorido:

(...) tendo escurecido meu quarto e feito um pequeno orifício na folha da janela a fim de deixar entrar uma quantidade conveniente da luz solar, coloquei o meu prisma no orifício de modo que a luz pudesse ser refratada, por esse processo, para a parede oposta. No começo foi uma diversão muito agradável ver as cores vivas e intensas produzidas por aquele processo, mas depois [passei] a considerá-las com mais cuidado... Alguns raios tendiam a apresentar uma cor vermelha e nenhuma outra, outros uma cor amarela e nenhuma outra, outros uma cor verde e nenhuma outra, e assim por diante. Não há apenas raios próprios e particulares às cores mais dominantes, e sim a todas as suas gradações intermediárias... Quando qualquer tipo de raio era bem separado de outros tipos, ele mantinha obstinadamente a sua cor, apesar dos meus esforços para modificá-la.¹²

Posteriormente, no primeiro dos três livros que constituem a sua “Ótica”, publicada em 1704, Newton amplia esses estudos, mostrando convincentemente que a luz branca é uma mistura de cores com diferentes índices de refração, que permanecem inalteradas sob reflexão e refração.

Um século mais tarde, em 1802, William H. Wollaston (1766-1828) observa a presença de linhas escuras no espectro solar, ao passar a luz por uma fenda estreita e depois por um prisma.

Com prismas de melhor qualidade que os utilizados por Wollaston, Joseph Fraunhofer (1787-1826), um óptico profissional, procede a um amplo mapeamento dessas surpreendentes linhas, identificando mais de cinco centenas delas entre 1814 e 1820.

Além de fabricar prismas e lentes, implementando variações nos percentuais dos componentes básicos do vidro (cálcio, cal e carbonato de sódio), Fraunhofer também confeccionava telescópios. Isso lhe possibilitou constatar a existência de linhas escuras nos espectros de outras estrelas, além do Sol, e verificar que esses espectros diferiam uns dos outros.

Contudo, a interpretação física correta das linhas brilhantes e escuras nos espectros do Sol, das estrelas e das substâncias, em geral, teve que esperar mais alguns anos. É a partir de 1859, com os trabalhos desenvolvidos pelo físico alemão Gustav R. Kirchhoff (1824-1887) e pelo químico inglês Robert Bunsen (1811-1899), que a espectroscopia tem um grande impulso.

O interesse de Kirchhoff pela espectroscopia tem início quando ele divisa uma nova orientação para a análise que Bunsen estava fazendo de certos sais, em função das cores que emitiam ao serem inflamados com um dispositivo recentemente inventado por ele – o bico de Bunsen, como viria a ser conhecido.

Segundo Kirchhoff, o método mais apropriado para o tipo de estudo que estava sendo empreendido por Bunsen demandaria a investigação dos espectros a que davam origem as

¹² Newton, 1672, p. 3076; Assis, 2002, p. 17.

3. A espectroscopia, o elétron, os raios X e a radioatividade: prelúdio a uma nova física

amostras com o uso de um espectroscópio.

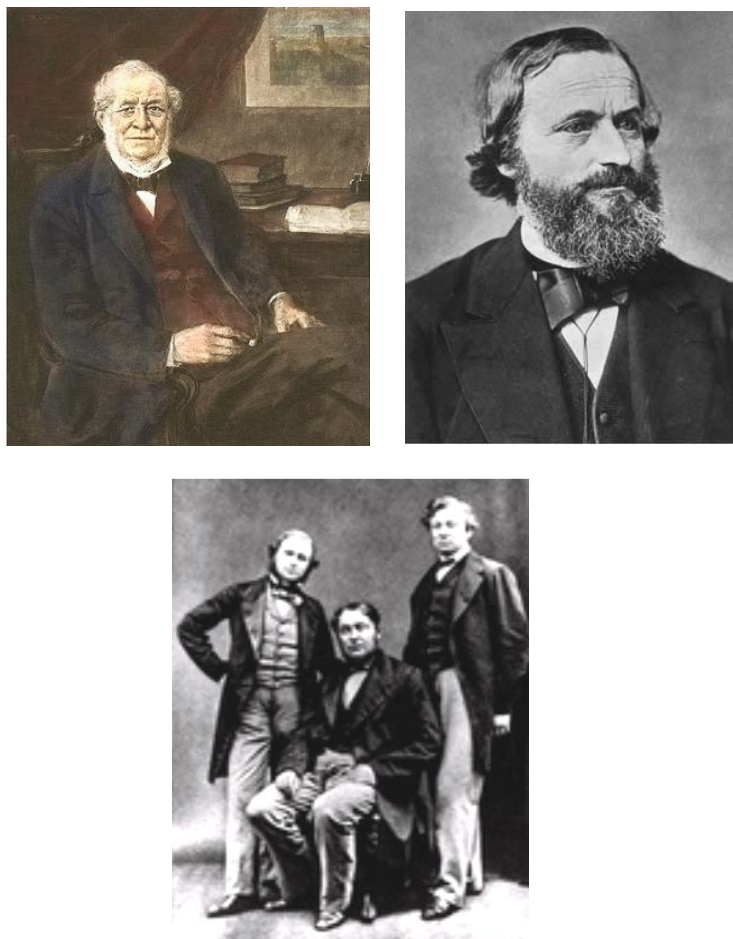


Fig. 3.3 - Bunsen e Kirchhoff (acima), retratados com o químico inglês Henry Roscoe na Universidade de Manchester (abaixo).¹³

A Fig. 3.4 mostra um espectroscópio prismático. O tubo A capta a luz da fonte emissora, que, passando por uma fenda estreita, incide sobre o prisma. O prisma refrata a luz, cujo espectro é analisado (observado visualmente e/ou fotografado) no tubo B.

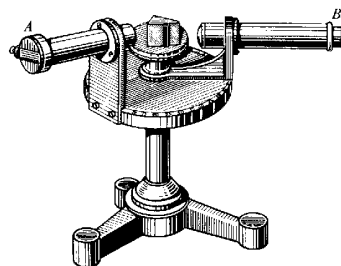


Fig. 3.4 - Espectroscópio prismático.¹⁴

¹³ SciencePhotoLibrary, 2015.

¹⁴ Jdánov; Jdánov, 1985, p. 530.

Se a fonte é luz branca, como a que provém do filamento incandescente de uma lâmpada, o espectro é contínuo, apresentando uma variação gradativa de cores que vai do violeta ao vermelho (Fig. 3.5). Assim, o filamento emite radiação em todos os comprimentos de onda da faixa visível do espectro eletromagnético.

Enquanto a luz resultante da incandescência de sólidos e líquidos gera espectros (de emissão) contínuos, gases e vapores incandescentes emitem radiação apenas em determinados comprimentos de onda (ou frequências), produzindo espectros (de emissão) descontínuos, constituídos por linhas, ou conjunto de linhas muito próximas umas das outras, separadas por zonas escuras.



Fig. 3.5 - O espectro contínuo da luz branca.

Quando o espectro da radiação que atravessa uma substância é analisado, verifica-se a ausência de linhas presentes em seu espectro de emissão. Essas linhas (ou regiões) escuras sobrepostas ao espectro original constituem o seu espectro de absorção. Elas se devem à absorção, pela substância, de certas frequências da radiação incidente. Um exemplo, é a passagem de luz branca por um gás.

A correspondência entre as linhas claras e as linhas escuras nos espectros de emissão e de absorção de um elemento, isto é, a coincidência dos comprimentos de onda nesses dois tipos de espectro, foi demonstrada por Kirchhoff em 1859, antes mesmo de seus estudos em colaboração com Bunsen. A Fig. 3.6 ilustra esse fato para o caso do sódio.

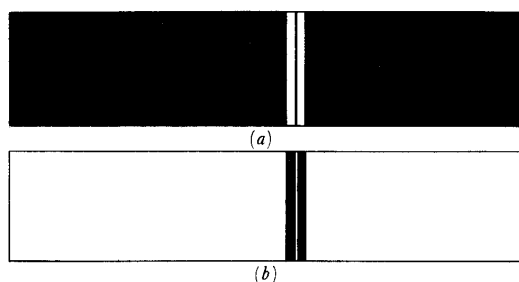


Fig. 3.6 - As duas linhas escuras do espectro de absorção do sódio (b) têm o mesmo comprimento de onda que as duas linhas amarelas em seu espectro de emissão (a).

A simplicidade do espectro do sódio pode ser contrastada com a complexidade de espectros como o do ferro (Fig. 3.7), que possui várias centenas de linhas. Uma interessante metáfora musical, estabelecida por um químico em 1870, caracteriza bem a proliferação de linhas desse espectro:

(...) um piano de cauda há de ser um mecanismo muito simples se comparado a um átomo de ferro. Pois no espectro do ferro existe uma riqueza quase incontável de linhas brilhantes separadas, cada qual correspondendo a um nítido período definido de vibração do átomo de ferro. Em vez das cento e tanto vibrações de som que um piano de cauda pode emitir, o átomo de ferro individual parece emitir milhares de vibrações de luz definidas.¹⁵

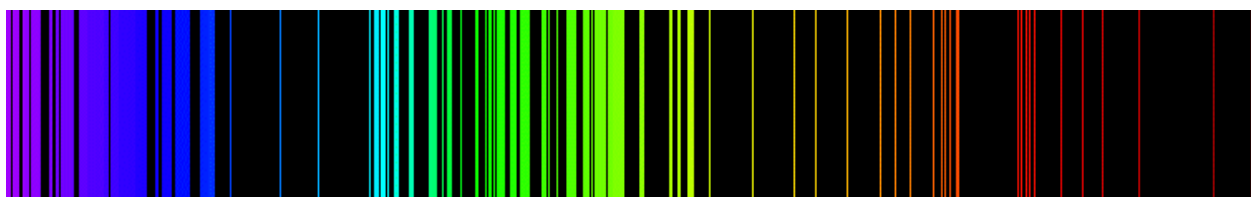


Fig. 3.7 - Espectro de emissão do vapor de ferro, apresentando algumas de suas linhas.

Parecia não haver dúvidas de que a posição e o número das linhas espectrais exibidas por um elemento constituíam evidências inequívocas da existência de propriedades ainda desconhecidas, que jaziam no mais íntimo universo de sua constituição e que, de alguma forma, estavam relacionadas a vibrações atômicas. Certamente, o átomo devia ser um sistema muito mais complexo do que as diminutas e “densas massas imaginadas por Dalton, que se distinguíam por seu peso atômico e por quase mais nada”¹⁶.

Como todo elemento químico possui um espectro que lhe é característico, a espectroscopia passou a ser utilizada para o estudo e a determinação da composição de uma substância. Assim, as linhas escuras e delgadas no espectro da luz solar representam absorção de radiação de determinadas frequências, pela atmosfera do Sol. A identificação dessas linhas com as existentes em espectros de elementos químicos conhecidos permite inferir a presença dos mesmos no Sol.

Esse resultado mostra o equívoco de muitos estudiosos que, até a primeira metade do século XIX, acreditavam estar o conhecimento dos corpos celestes limitado à determinação de seus movimentos e de suas dimensões, sendo impensável qualquer inferência envolvendo constituição química. Augusto Comte (1798-1857) expressa bem essa convicção em seu “Curso de filosofia positiva”, publicado em 1835:

No que respeita às estrelas, todas as investigações que não sejam, em última análise, redutíveis a simples observações visuais nos são [...] necessariamente negadas. Embora possamos conceber a

¹⁵ Sacks, 2002, p. 221.

¹⁶ Ibid., p. 221.

possibilidade de determinar suas formas, tamanhos e movimentos, nunca seremos capazes, por nenhum meio, de estudar sua composição química ou teor mineralógico.¹⁷

De fato, o Sol tem uma atmosfera gasosa que absorve radiação proveniente de seu interior, de temperaturas muito altas. Em função disso, como vai dizer Kirchhoff, não é o espectro da atmosfera solar que se observa, mas “sua imagem negativa”. Assim, para determinar a natureza dos metais presentes nessa atmosfera “basta ter um conhecimento profundo do espectro solar e dos produzidos por cada um dos diferentes metais”¹⁸.

Utilizando um espectroscópio de quatro prismas, Kirchhoff identifica 72 raiais escuras do espectro do Sol relativas a raiais brilhantes do espectro do ferro. A outras linhas escuras do espectro solar correspondem, igualmente, linhas brilhantes nos espectros do magnésio, do cromo e do níquel. Contudo, como adverte Kirchhoff, apesar das raiais brilhantes produzidas pelos espectros da prata, zinco, alumínio, cobalto e antimônio, não foi possível, nesses casos, mostrar a coincidência dessas linhas com as raiais escuras do espectro solar.¹⁹

Pela análise da luz do Sol e das estrelas, a espectroscopia renovava as possibilidades de pesquisa de uma ciência milenar, que ainda se apresentava muito dependente da gravitação newtoniana. Além de evidências sobre a composição química de um astro, podia-se igualmente determinar a sua velocidade em relação à Terra pelo efeito Doppler, descoberto por Christian Doppler (1803-1853) em 1842.

Da pesquisa conjunta de Kirchhoff e Bunsen resultou a descoberta de dois novos elementos: o cézio e o rubídio. Ao mostrarem que a análise espectral podia ampliar o quadro atômico, esses dois cientistas abriram um novo e extraordinário campo de investigação no âmbito da química. O tálio (1861), o índio (1863), o hélio (1869), o gálio (1875), o escândio (1879) e o germânio (1886) são exemplos do sucesso da articulação da técnica com as previsões teóricas dos cientistas.

Cabe ressaltar que Kirchhoff desenvolveu importantes investigações sobre a radiação térmica emitida por sólidos, que foram origem de uma série de estudos que culminaram com a lei da radiação de Max Planck (1858-1947) no começo do século XX, marco zero de uma nova e revolucionária física. Mas isso é parte de uma outra história.

Em 1885, Johann. J. Balmer (1825-1898) descobriu, empiricamente, que os quatro comprimentos de onda do espectro do hidrogênio até então conhecidos, H_α , H_β , H_γ e H_δ , podiam ser encontrados através da relação matemática

$$\lambda_n = 3645,6 \left(\frac{n^2}{n^2 - 4} \right), \quad (1)$$

¹⁷ Ibid., p. 218.

¹⁸ Ron, 2001, p. 19.

¹⁹ Ibid., p. 21.

com λ expresso em \AA e $n = 3, 4, 5$ e 6 , respectivamente, para as linhas $H_\alpha, H_\beta, H_\gamma$ e H_δ .

A fórmula de Balmer também previa a existência de muitas outras linhas no espectro do hidrogênio, ainda não detectadas pelos espectroscopistas face a limitações no instrumental e nas técnicas utilizadas. O número dessas linhas, na verdade, é infinito, quando se admite n um número natural igual ou maior do que 3.

Reescrevendo a eq. (1) como

$$\begin{aligned}\frac{1}{\lambda_n} &= \frac{1}{3645,6} \left(\frac{n^2 - 2^2}{n^2} \right), \\ \frac{1}{\lambda_n} &= \frac{1}{3645,6} \left(\frac{2^2}{2^2} - \frac{2^2}{n^2} \right), \\ \frac{1}{\lambda_n} &= 1,097 \times 10^{-3} \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right), \quad n = 3, 4, \dots, \infty, \quad (2)\end{aligned}$$

verifica-se que, de fato, à medida que o comprimento de onda decresce, as linhas vão se aproximando umas das outras, até constituírem um contínuo. O comprimento de onda limite da série de Balmer, correspondente a $n = \infty$, é $\lambda_\infty = H_\infty = 3645,6 \text{\AA}$. Desse modo, essa série especifica apenas os comprimentos de onda da parte visível do espectro do hidrogênio.

A relação (2) é usualmente expressa na forma

$$\frac{1}{\lambda_n} = R_H \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right), \quad n = 3, 4, \dots, \infty. \quad (3)$$

R_H é uma constante, chamada de constante de Rydberg, cujo valor é $1,097 \times 10^{-3} \text{\AA}^{-1}$.

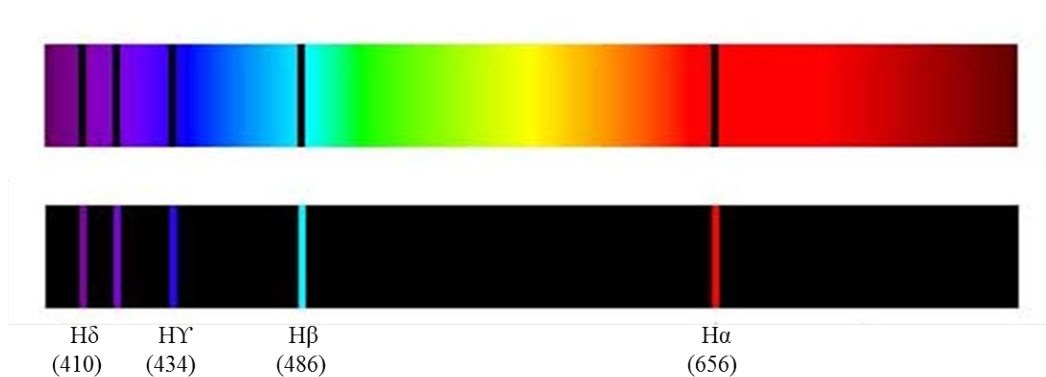


Fig. 3.8 - Espectros de absorção e de emissão do hidrogênio.

Sem conhecer o trabalho de Balmer, mas chegando a uma relação análoga à de seu colega suíço para as linhas do espectro visível do hidrogênio, Johannes Rydberg (1854-1919) sugeriu,

em 1890, haver uma relação bastante geral para a determinação das linhas espectrais do hidrogênio em qualquer segmento do espectro eletromagnético. Essa relação tem a forma

$$\frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right), \quad (4)$$

sendo R_H a constante de Rydberg, m um número inteiro positivo e $n = (m+1), (m+2), \dots, \infty$. A série de Balmer é um caso particular de (4), para $m = 2$.

Através do crescente aperfeiçoamento dos instrumentos e das técnicas de análise espectroscópica, foi sendo gradativamente possível explorar regiões cada vez mais extensas do espectro eletromagnético. Com isso, as previsões empíricas de Rydberg (e de Balmer, que também elaborou hipóteses nesse sentido) mostraram-se corretas com a descoberta de novas séries, como a de Louis F. Paschen (1865-1947), no infravermelho, em 1908,

$$\frac{1}{\lambda_n} = R_H \left(\frac{1}{3^2} - \frac{1}{n^2} \right), \quad n = 4, 5, \dots, \infty. \quad (5)$$

No âmbito dos espectros, a experiência corre à frente da teoria. Há períodos na história da física em que isso acontece, mas o divórcio é provisório. Essa mesma história sempre mostra isso.

3.3 Novas nuvens no céu da física clássica

Concomitantemente ao desenvolvimento da espectroscopia, uma série de investigações teóricas e experimentais sobre a condução da eletricidade em gases, a partir da metade do século XIX, reserva novas e imprevistas surpresas à física clássica. O fenômeno da luminescência é um componente essencial desse cenário.

A luminescência é o fenômeno físico que consiste na irradiação de luz por certas substâncias a baixas temperaturas. Parecem datar do século XVII os primeiros registros sistemáticos de luminescência em materiais inorgânicos, como a barita: “quando propriamente calcinada e após ser iluminada por luz solar ou por chama, a pedra de Bolonha [a barita] emite luz sem necessitar aquecimento”. A oxidação do fósforo também produzia luminosidade.²⁰

Esse fato atraiu, particularmente, a atenção dos alquimistas, que se empenharam em desenvolver técnicas para aumentar a luminosidade dos materiais conhecidos e em encontrar novos compostos químicos com tais propriedades. O sigilo em torno desses trabalhos empíricos impossibilitou a troca de experiência entre os estudiosos, fazendo com que muitos conhecimentos se perdessem, com o tempo.

De qualquer modo, é apenas com a estruturação da mecânica quântica, no século XX, que a luminescência de certos materiais inorgânicos pode ser entendida teoricamente. Entre outras

²⁰ Sousa Barros, 1982, p. 51-52.

coisas, necessita-se atribuir ao átomo uma estrutura interna e conceber a energia como uma grandeza física discreta e não contínua, coisas ainda impensáveis no mundo da física clássica.

Mesmo sem se especificar, no momento, o que ocorre ao nível atômico e molecular, mas admitindo-se a validade do princípio da conservação da energia no universo do infinitamente pequeno, é possível associar o fenômeno da luminescência à reemissão de radiação por uma substância a partir de radiação incidente sobre ela (luz visível ou radiação ultravioleta). 100% da radiação luminescente se encontra na faixa visível do espectro eletromagnético.

Em função do tempo decorrido entre a excitação e a emissão, pode-se classificar uma substância luminescente como fluorescente ou fosforescente. Para uma substância fluorescente este intervalo de tempo é da ordem de 10^{-8} s, o que significa que a emissão de luz cessa quando cessa o estímulo da radiação incidente. No caso de substâncias fosforescentes, o intervalo de tempo entre a excitação e a emissão pode variar de segundos até anos.

O fenômeno da luminescência, associado a inúmeros experimentos produzidos com descargas elétricas em gases rarefeitos, na segunda metade do século XIX, é parte integrante de uma série de estudos teóricos e experimentais dos quais resultaram três grandes descobertas científicas no período de 1895 a 1897: os raios X, o elétron e a radioatividade.

3.4 A descoberta do elétron

Em um estudo realizado em 1833, Michael Faraday (1791-1867) conclui que “a rarefação do ar favorece extremamente fenômenos de incandescência”²¹. Ele chega a esse resultado em função de experimentos realizados com diversos gases a baixa pressão, confinados em recipientes de vidro, sujeitos a descargas elétricas produzidas a partir de dois eletrodos, o ânodo (positivo) e o cátodo (negativo), ligados a uma fonte de alta tensão. A tonalidade da coluna de luz emitida variava em função do gás, mas não em sua beleza, conforme Faraday.

Em 1858, Julius Plücker (1801-1868) constata que o campo magnético de um ímã produz desvios na descarga elétrica gerada em um tubo de vácuo. Em experimentos posteriores, consegue divisar a formação de manchas fosforescentes nas paredes do recipiente próximas ao cátodo e variar a posição das mesmas pelo movimento de um ímã.

O aperfeiçoamento crescente da técnica experimental (invenção de novas bombas de vácuo etc.) viabiliza o desenvolvimento de experimentos com gases cada vez mais rarefeitos. Nessas condições, a descarga elétrica se torna progressivamente menos luminosa, até desaparecer quase que por inteiro em pressões da ordem de 10^{-5} atmosferas.

A sombra projetada por um pequeno anteparo colocado em frente ao cátodo de um tubo evacuado permite a Johann Hittorf (1824-1914) afirmar, em 1869, que parece ser definitivamente

²¹ Segrè, 1987, p. 11.

do cátodo que emanam emissões responsáveis pela luz esverdeada, fosforescente, localizada nas paredes do recipiente de vidro.

A partir de uma série de experimentos com cátodos de diferentes formas, tamanhos e materiais, Eugen Goldstein (1850-1930) conclui que as emissões provenientes do cátodo, as quais denominou de raios catódicos, eram independentes da natureza do material do cátodo e que se projetavam perpendicularmente à superfície deste eletrodo. Constatou também que podiam produzir reações químicas ao incidirem sobre placas de diversos materiais colocados no interior do tubo evacuado.

Em função dos desvios desses raios sujeitos a campos magnéticos, Cromwell Varley (1828-1883) sugere, em 1871, que talvez eles fossem constituídos por fragmentos de matéria, carregada negativamente.²²

Com base em estudos realizados a partir de 1879, William Crookes (1832-1919) demonstra novas propriedades dos raios catódicos: além de elevar a temperatura de placas metálicas, podiam exercer força. Colocando uma cruz de malta próxima à extremidade de um tubo altamente evacuado, obtém a sombra bem definida deste objeto sobre o vidro do recipiente (Fig. 3.9), ratificando o resultado de Hittorf, agora com muito melhores condições experimentais.

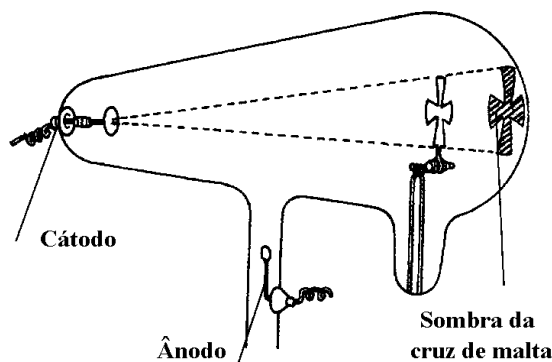


Fig. 3.9 - O experimento da cruz de malta, de Crookes.²³

Até a última década do século XIX, sabia-se que os raios catódicos emanavam perpendicularmente do cátodo de um tubo exaurido de ar, provocavam luminosidade na parede oposta do vidro, viajavam aparentemente em linhas retas, eram desviados por campos magnéticos, transportavam momento e energia. Contudo, não havia consenso sobre a natureza desses raios. Para físicos como William Crookes, eram partículas; para Heinrich Hertz (1857-1894) e outros, era um fenômeno ondulatório, associado a algum tipo de vibração no éter, o suposto meio de propagação das ondas eletromagnéticas.²⁴ Os últimos anos do século XIX marcam o fim dessa disputa.

²² Anderson, 1968, p. 28.

²³ Parker, 1992, p. 54.

²⁴ Admitindo que os raios catódicos sejam partículas e antecipando a hipótese (que será referendada a partir de considerações específicas de Niels Bohr, sobre o átomo, alguns anos mais tarde) de que provém de processos de colisão no interior do tubo a luminosidade que aí se verifica, pode-se compreender a sua ausência em tubos altamente

Os experimentos de Jean Perrin (1870-1942), em 1895, apresentam evidências bastante convincentes de que os raios catódicos são partículas com carga negativa. Fixando um objeto metálico no interior de um tubo de Crookes e direcionando sobre ele emissão proveniente do cátodo, Perrin constata que o mesmo passa a portar uma carga negativa. Por outro lado, uma vez neutro, o coletor metálico assim se mantinha quando os raios catódicos eram desviados de seu trajeto original por meio de um ímã. Além de ressaltar a causa da eletrificação do coletor, esses estudos corroboravam um outro resultado já bastante difundido entre os cientistas, de que a deflexão sofrida pelos raios catódicos a partir de um campo magnético era própria do comportamento de partículas eletrificadas negativamente.

Em um artigo publicado em 1897²⁵ e na Conferência Nobel que profere em 1906²⁶, Joseph John Thomson (1856-1940) faz um breve relato das investigações que se mostraram relevantes na trajetória de estudos que culminam com a descoberta do elétron, em 1897.

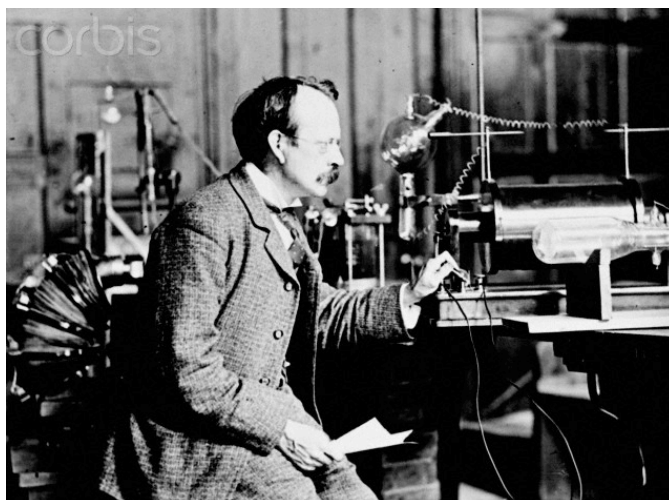


Fig. 3.10 - J. J. Thomson em seu laboratório.²⁷

Referindo-se ao momento histórico de divergências quanto à natureza ondulatória ou corpuscular dos raios catódicos, Thomson esclarece porque as suas investigações recaem sobre esta última. A teoria da partícula eletrificada permite testar hipóteses, através da experimentação, à luz de uma teoria científica bem estruturada, a partir da síntese maxwelliana. "Com a teoria do éter é impossível prever o que acontecerá em qualquer circunstância, pois com ela lidamos com fenômenos não observados, ainda desconhecidos, cujas leis ignoramos."²⁸

evacuados, pois neste caso é inexpressivo o número de colisões entre o fluxo de partículas geradas no cátodo e as moléculas do gás remanescente. Já a fosforescência nas paredes do recipiente é resultado da interação dos raios catódicos com as moléculas do vidro.

²⁵ Thomson, 1897.

²⁶ Thomson, 1906; Moreira, 1997.

²⁷ CorbisImages, 2015.

²⁸ Thomson, 1897.

Segundo Thomson, se, como atesta a pesquisa de Perrin, os raios catódicos são corpúsculos com eletricidade negativa, devem sofrer deflexão em presença de um campo elétrico. Desenvolvendo experimentos com o dispositivo experimental característico desses estudos, ele conclui que o desvio apresentado por esses raios tem uma direção que confere aos mesmos uma carga negativa. Assim, “os raios catódicos são defletidos tanto por forças elétricas como por forças magnéticas, do mesmo modo que partículas eletrificadas negativamente o seriam”.²⁹

A seguir, Thomson desenvolve um experimento no qual, sob a ação de um campo magnético e de um campo elétrico conhecidos e apropriadamente combinados, a força resultante sobre o feixe de partículas proveniente do cátodo é nula.

Conforme o eletromagnetismo clássico, quando uma partícula de carga q se movimenta com velocidade \vec{v} em um campo magnético \vec{B} , age sobre ela uma força magnética

$$\vec{F}_M = q \vec{v} \times \vec{B}. \quad (6)$$

Em presença de um campo elétrico \vec{E} , a força elétrica sobre q é

$$\vec{F}_E = q \vec{E}. \quad (7)$$

Aplicando, simultaneamente, um campo magnético perpendicular à direção de movimento do fluxo de partículas e um campo elétrico de mesma direção e sentido que a força magnética (portanto, perpendicular a \vec{v} e \vec{B}), pode-se ajustar as intensidades de \vec{B} e \vec{E} para que a fosforescência esverdeada no vidro do recipiente não sofra nenhum deslocamento. Nesse caso, as intensidades das forças magnética e elétrica são iguais, isto é,

$$q v B = q E, \quad (8)$$

de onde resulta conhecida a velocidade dos raios catódicos,

$$v = \frac{E}{B}. \quad (9)$$

Em tubos altamente evacuados, essas velocidades chegam a um terço da velocidade da luz.

Um novo experimento permite a Thomson determinar a razão entre a carga dos corpúsculos e sua massa.

A Fig. 3.11 mostra um tubo de raios catódicos. Sobre o ânodo A , de forma cilíndrica, incide o fluxo de partículas carregadas originadas em C . Algumas delas atravessam o ânodo, deslocando-se por um estreito canal paralelo ao eixo do cilindro. Continuando o seu movimento, passam entre duas placas de alumínio DE , de comprimento L , conectadas a uma fonte de tensão. Se a fonte está desligada, o movimento é retilíneo uniforme, até o choque contra a tela fluorescente S .

²⁹ Moreira, 1997, p. 301.

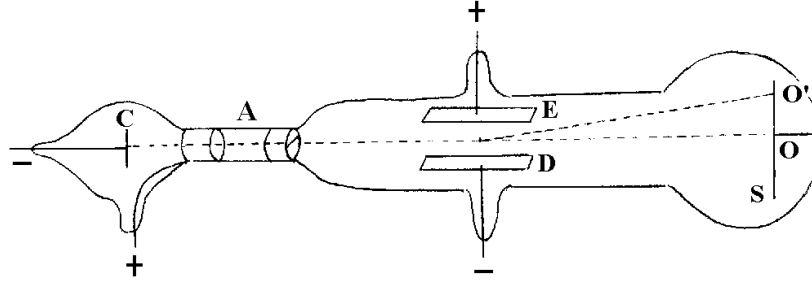


Fig. 3.11 - Um tubo de raios catódicos.

Quando há uma diferença de potencial entre as placas (separadas por uma distância d), o feixe de partículas é defletido. Nesse caso, a tela registra uma mancha luminosa em O' e não mais em O .

Como o campo elétrico entre as placas é uniforme, a trajetória das partículas nessa região é uma parábola (Fig. 3.12). A aceleração constante a a que estão sujeitas é dada por

$$qE = ma,$$

$$a = \frac{qE}{m}. \quad (10)$$

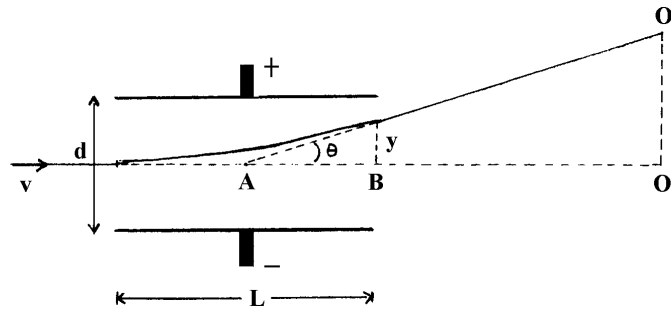


Fig. 3.12 - Sob a ação de um campo elétrico uniforme, a trajetória de uma partícula carregada, entre as placas, é uma parábola.

A deflexão vertical sofrida pelos raios durante o intervalo de tempo em que se acham sob a ação do campo elétrico é

$$y = \frac{at^2}{2},$$

$$y = \frac{qEt^2}{2m}. \quad (11)$$

Tendo em vista que o comprimento das placas é L e a velocidade dos raios é v ,

$$t = \frac{L}{v} \quad (12)$$

e

$$y = \frac{q E L^2}{2 m v^2}. \quad (13)$$

Expressando a velocidade dos raios catódicos em função de E e B , eq. (9), segue que

$$y = \frac{q L^2 B^2}{2 m E}, \quad (14)$$

$$\frac{q}{m} = \frac{2 y E}{L^2 B^2}. \quad (15)$$

Sendo

$$E = \frac{V}{d}, \quad (16)$$

e substituindo m por m_e e q por e , resulta

$$\frac{e}{m_e} = \frac{2 y V}{L^2 B^2 d}. \quad (17)$$

Nessa expressão, V, L, B e d são conhecidos a partir do arranjo experimental. A determinação de y envolve mais algumas considerações teóricas.

Assim, ao deixar as placas, a componente y da velocidade de q é

$$v_y = a t. \quad (18)$$

De (10) e (12) em (18),

$$v_y = \frac{q E}{m} \frac{L}{v}. \quad (19)$$

A razão entre v_y e v é

$$\operatorname{tg} \theta = \frac{v_y}{v}. \quad (20)$$

Por outro lado, de acordo com a Fig. 3.12, tem-se que

$$\operatorname{tg} \theta = \frac{y}{AB}. \quad (21)$$

e

$$\frac{y}{AB} = \frac{v_y}{v}. \quad (22)$$

De (13) e (19) em (22), resulta

$$\frac{1}{AB} \frac{q E L^2}{2 m v^2} = \frac{q E L}{m v^2},$$

$$AB = \frac{L}{2}. \quad (23)$$

Portanto, a direção do movimento da partícula que deixa o campo elétrico e incide sobre a tela em O' é a da reta que passa pelos pontos A e O' . Desse modo,

$$\operatorname{tg} \theta = \frac{y}{AB} = \frac{O'O}{AO}, \quad (24)$$

e obtém-se y através da relação

$$y = \frac{L}{2} \frac{O'O}{AO}. \quad (25)$$

A razão e/m_e é independente da natureza dos eletrodos, do tipo de gás na válvula e da velocidade das partículas (desde que estas não sejam uma fração significativa da velocidade da luz). Em unidades magnéticas CGS, $e/m_e = 1,7 \times 10^7$ unidades eletromagnéticas de carga/g³⁰. Essa quantidade é muito maior do que a razão q_p/m_p encontrada na eletrólise de líquidos para o átomo de hidrogênio carregado, que é de 10^4 . Desse modo,

$$\frac{e/m_e}{q_p/m_p} = \frac{1,7 \times 10^7}{10^4},$$

$$\left(\frac{e}{q_p} \right) \left(\frac{m_p}{m_e} \right) = 1.700. \quad (26)$$

Se a carga do elétron e do íon de hidrogênio não são significativamente diferentes, então o fator de 10^4 se deve à massa do elétron ser muito menor do que a do hidrogênio carregado. Os experimentos de Phillip Lenard (1862-1947) sobre a diminuta penetração dos raios catódicos na matéria (no ar, em condições normais de temperatura e pressão, essa distância é da ordem de 1 cm) sugerem que as dimensões desses corpúsculos, e por conseguinte suas massas, sejam muito pequenas.

Assim, pois, de acordo com este ponto de vista, temos nos raios catódicos matéria em um novo estado; um estado em que a subdivisão da matéria vai muito além daquela do estado gasoso ordinário; um

³⁰ Em valores atuais, no sistema MKS, $e/m_e = 1,759 \times 10^{11}$ C/kg.

estado no qual toda a matéria, ou seja, a matéria de diferentes fontes, tais como o hidrogênio, o oxigênio etc., é de uma mesma classe, esta matéria é a substância que constitui todos os elementos químicos.³¹

Thomson, então, enumera diversas fontes nas quais se pode constatar a presença dos corpúsculos que constituem os raios catódicos:

Eles são liberados por metais quando aquecidos ao rubro; na verdade, qualquer substância quando aquecida libera corpúsculos, em uma certa medida. Podemos detectar a emissão deles por algumas substâncias, tais como rubídio e a liga de sódio e potássio, mesmo quando estão frios; e talvez seja permitido supor que haja alguma emissão por todas as substâncias, embora nossos instrumentos não sejam suficientemente precisos, no presente, para detectá-la... Corpúsculos são também liberados por metais e outros corpos, mas especialmente pelos metais alcalinos, quando são expostos à luz. Eles são liberados continuamente em grande quantidade e com velocidades muito grandes por substâncias radioativas³² tais como urânio e rádio; são produzidos em grandes quantidades quando sais são colocados no fogo, e há boa razão para supor que corpúsculos nos alcançam provenientes do Sol... mas, independentemente de onde é achado, preserva sua individualidade, e/m sendo sempre igual a um certo valor constante... é natural, portanto, considerá-lo como um dos tijolos dos quais os átomos são construídos.³³

Em 1899, Thomson mede a carga do elétron isoladamente, a partir de uma técnica experimental que estava sendo desenvolvida por Charles T. R. Wilson (1869-1959).

A câmara de Wilson é constituída por um cilindro dotado de um êmbolo móvel. Em seu interior há ar saturado com vapor de água. Expandindo-se o volume do sistema, movimentando o pistão rapidamente para baixo (Fig. 3.13), o vapor de água se expande e se resfria adiabaticamente, tornando-se supersaturado.

Havendo partículas de poeira no vapor, elas agirão como núcleos, em torno dos quais o vapor se condensa, obtendo-se “o fenômeno familiar do nevoeiro e da chuva”. Para livrar o ar da poeira, repete-se diversas vezes esse processo, pois quando as nuvens se precipitam, carregam consigo a poeira. Evidencia-se, dessa maneira, o que ocorre na natureza, quando o ar fica limpo após os aguaceiros.

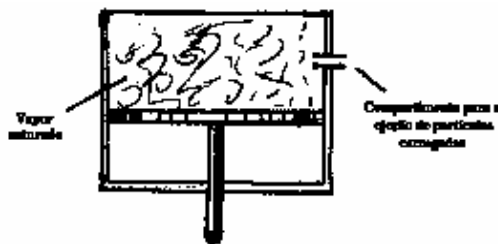


Fig. 3.13 - Diagrama esquemático simplificado da Câmara de Wilson.

³¹ Anderson, 1968, p. 53-54.

³² A Conferência Nobel de Thomson é posterior à descoberta da radioatividade.

³³ Moreira, 1997, p. 302-303.

Na ausência de poeira, ejetam-se partículas carregadas no vapor de água (por exemplo, a partir de uma amostra de rádio) que ionizam o gás. Com o resfriamento do sistema, cada partícula eletrificada atua como um centro de condensação. Pode-se, então, usar as gotas para encontrar a carga das partículas, como descreve Thomson:

A água é depositada na forma de um número de pequenas gotas, todas do mesmo tamanho; então, o número de gotas será o volume de água depositado dividido pelo volume de uma das gotas. Portanto, se acharmos o volume de uma das gotas, poderemos encontrar o número de gotas que são formadas em torno das partículas carregadas. Se as partículas não forem muito numerosas, cada uma delas terá uma gota em torno dela, e poderemos achar o número de partículas eletrificadas.

A partir da taxa na qual as gotas caem lentamente podemos determinar o seu tamanho. Em consequência da viscosidade ou fricção do ar, pequenos corpos não caem com uma velocidade constantemente acelerada, mas alcançam logo uma velocidade que permanece uniforme no resto da queda. Quanto menor o corpo, menor é essa velocidade.³⁴

Para expressar a força que um meio de coeficiente de viscosidade η exerce sobre uma esfera de raio a , em função da sua velocidade, v , Thomson utiliza a lei de Stokes³⁵,

$$F_v = 6\pi \eta a v. \quad (27)$$

Por outro lado, a força de empuxo sobre a gota é

$$F_e = \rho_{ar} \frac{4\pi a^3}{3} g, \quad (28)$$

onde ρ_{ar} é a massa específica do ar.

Do instante em que a velocidade da gota (de massa m) passa a ser uniforme, em diante,

$$mg = F_e + F_v. \quad (29)$$

Sendo v_d esta velocidade e ρ_{ag} a massa específica da água,

$$\rho_{ag} \frac{4\pi a^3}{3} g = \rho_{ar} \frac{4\pi a^3}{3} g + 6\pi \eta a v_d, \quad (30)$$

$$6\pi \eta v_d = \frac{4\pi a^2}{3} (\rho_{ag} - \rho_{ar}) g,$$

$$v_d = \frac{2a^2}{9\eta} (\rho_{ag} - \rho_{ar}) g. \quad (31)$$

³⁴ Moreira, 1997, p. 304.

³⁵ George Stokes (1819-1903).

Assim, medindo v_d , Thomson determina a . Sabendo o volume de uma gota, calcula o número delas e, portanto, o número de partículas eletrificadas.

Conhecendo a carga total contida na câmara, Q , e o número de partículas carregadas, n , Thomson determina a carga de cada partícula, encontrando para e o valor de 10^{-20} unidades eletromagnéticas (ou seja, 10^{-19}C).

Em outro experimento, Thomson faz incidir radiação ultravioleta sobre uma placa metálica em contato com um gás. Os corpúsculos eletrificados negativamente que emanam da placa chocam-se contra as moléculas do gás, “e grudam-se nelas” (nos termos de Thomson).

Então, apesar de serem as moléculas que estão carregadas, a carga em uma molécula é igual à carga em um corpúsculo, e quando determinamos as cargas nas moléculas... determinamos a carga carregada pelo corpúsculo. O valor da carga quando a eletrificação é produzida por luz ultravioleta é o mesmo que aparece quando a eletrificação é produzida pelo rádio.³⁶

Sendo

$$\frac{e}{m_e} = 1,7 \times 10^7, \quad (32)$$

$$m_e = \frac{10^{-20}}{1,7 \times 10^{-7}},$$

$$m_e = 6,0 \times 10^{-28} \text{ g}. \quad (33)$$

Tendo em vista que a carga do íon de hidrogênio, obtida por experimentos de eletrólise, é essencialmente a mesma da carga do corpúsculo dos raios catódicos (como indica a experiência), a eq. (26), com $e \approx q_p$, corrobora o fato de que a massa desses corpúsculos é muito menor do que a do átomo de hidrogênio ionizado, isto é,

$$m_p/m_e = 1.700. \quad (34)$$

“Assim, o átomo não é o último limite da subdivisão da matéria; podemos ir mais longe e obter o corpúsculo, e nesse estágio o corpúsculo é o mesmo não importa a fonte da qual derive.”³⁸

3.5 Os raios X

Ao estudar a descarga elétrica produzida em um tubo de raios catódicos recoberto por

³⁶ Moreira, 1997, p. 305.

³⁷ As massas de repouso do elétron e do hidrogênio ionizado são, respectivamente, $9,109 \times 10^{-28} \text{ g}$ e $1,673 \times 10^{-24} \text{ g}$, de modo que $m_p/m_e \approx 1840$.

³⁸ Moreira, 1997, p. 302.

uma cartolina preta, em um ambiente às escuras, Wilhelm Conrad Roentgen (1845-1923) observava, com surpresa, que uma placa coberta com platinocianeto de bário, próxima de onde ele realizava o experimento, tornava-se fluorescente.

Apesar de ainda se constituírem em objeto de estudo, sabia-se que os raios catódicos não atravessavam o vidro e que, além disso, eram rapidamente absorvidos pelo ar. Desse modo, não eram eles que excitavam luminosidade na tela.

A partir de uma série de experiências, Roentgen constatou que a causa da luminescência do platinocianeto de bário tinha a sua origem nas paredes fosforescentes do tubo de Crookes, onde incidiam os raios catódicos. Essa nova radiação, imperceptível ao olho humano, parecia propagar-se em linha reta, não era desviada por campos magnéticos, nem por campos elétricos, sensibilizava chapas fotográficas e tinha um notável poder de penetração. De todas as propriedades, esta última era a mais extraordinária.

Todos os corpos são transparentes a este agente, embora em graus muito diferentes... O papel é muito transparente; atrás de um livro encadernado de cerca de 1000 páginas, vi a tela fluorescente acender brilhantemente... Da mesma maneira, a fluorescência apareceu atrás de um maço duplo de cartas de baralho... Blocos grossos de madeira também são transparentes, tábuas de pinho de dois a três centímetros de espessura os absorve apenas levemente. Uma chapa de alumínio de cerca de 15 milímetros de espessura, apesar de enfraquecer bastante a sua ação, não fez a fluorescência desaparecer inteiramente (...).³⁹

Os raios X, como os designou Roentgen, enfatizando a natureza desconhecida dos mesmos, cedo mostraram uma aplicação capaz de revolucionar o campo da medicina diagnóstica pois, como ele havia também observado, “se a mão for colocada entre a descarga do tubo e a tela, a sombra mais escura dos ossos será vista dentro da imagem levemente sombreada da própria mão”⁴⁰. Assim, algumas semanas depois da descoberta desses raios, Roentgen radiografou a mão de sua mulher, submetendo-a a uma exposição de pouco mais de dez minutos (Fig. 3.14).



Fig. 3.14 - Imagem da mão da esposa de Roentgen, obtida em janeiro de 1896⁴¹. O tecido muscular é praticamente transparente ao raio X, mas não os ossos e o metal do anel e da pulseira.

³⁹ Roberts, 1995, p. 178-179.

⁴⁰ Ibid., p. 179.

⁴¹ <http://www.cis.rit.edu/industry/f98presentations/pelz/sld028.htm>

As perspectivas de aplicação tecnológica dos raios X do professor Roentgen, não apenas na medicina, uma realidade concreta, mas também na física e na química, como logo intuíram diversos estudiosos, agitou o meio científico da época, pois qualquer laboratório com equipamento apropriado podia produzir esses raios.

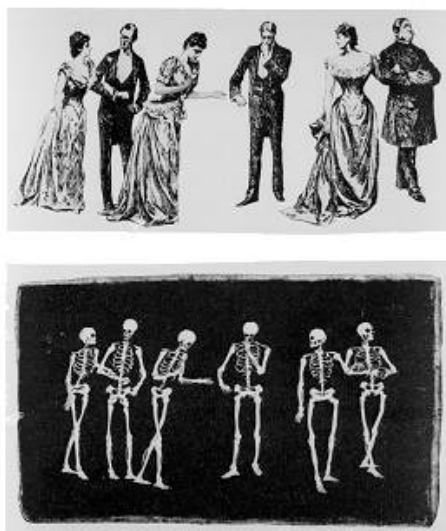


Fig. 3.15 - Humor contemporâneo sobre os raios X, publicado na revista Life, em abril de 1896.⁴²

Mas... e quanto à natureza dos raios X? A tentativa de identificá-los a uma onda eletromagnética seduzia mas era problemática; já que eles não eram aparentemente refratados, nem refletidos, não sofriam interferências e não eram polarizados, segundo Roentgen. Não podiam, portanto, ser associados à radiação ultravioleta, como ele inicialmente havia pensado. Para Roentgen, os raios X eram ondas longitudinais do éter.

No artigo “Les rayons cathodiques et les rayons Roentgen”, publicado em 1896, Henry Poincaré examina essa questão, afirmando que:

Os raios X são ‘raios’ porque se propagam em linha reta; não são da mesma natureza da luz, das ondas do rádio (*raios hertzianos*), do infravermelho e do ultravioleta porque não se refletem nem se refratam; não são raios catódicos porque não são desviados pelo ímã nem são absorvidos rapidamente pela matéria.⁴³

Mencionando, sem negar, a hipótese de Roentgen, das ondas longitudinais do éter, ele conclui dizendo que

(...) seja o que for, estamos diante de um agente novo, tão novo quanto o eram a eletricidade no tempo de Gilbert, ou o galvanismo no tempo de Volta. Todas as vezes que uma revelação semelhante nos

⁴² http://www.deutsches-museum.de/ausstell/meister/e_roent.htm

⁴³ Martins, 1990, p. 29.

surpreende, ela desperta em nós o sentimento do mistério que nos envolve, sensação perturbadora que se havia dissipado à medida que se dissolvera a admiração para com as maravilhas anteriores.⁴⁴

De fato, vão ser ainda necessários alguns anos para dar aos raios X o seu lugar no espectro eletromagnético. Um sem número de experimentos envolvendo a determinação da velocidade desses raios, o intervalo de seus comprimentos de onda, a sua difração por redes cristalinas e a sua reflexão são requisitos indispensáveis e corroboradores dessa conquista.

Conforme destaca o físico David L. Anderson (1919-1996), o descobrimento dos raios X ilustra como as concepções teóricas do investigador influenciam no que ele vê, ou deixa de perceber como fato importante, em suas investigações.⁴⁵

Antes de Roentgen, já se conheciam os danos produzidos em chapas fotográficas guardadas próximas a tubos de raios catódicos, e também a fluorescência exibida por certos materiais perto desses equipamentos. Assim, estudando a velocidade de propagação dos raios catódicos, um ano antes da descoberta de Roentgen, J. J. Thomson escreve em um artigo:

Detectei fluorescência em peças de tubo de vidro alemão colocadas a vários pés do tubo de descarga, ainda que neste caso a luz tivesse que passar através das paredes de vidro do tubo vazio e por uma espessura considerável de ar antes de incidir sobre o corpo fluorescente (...).⁴⁶

De pouca ou nenhuma importância para o foco de seu trabalho, parece ter sido particularmente com o intuito de indicar como ainda eram pouco compreensíveis alguns dos fenômenos relacionados aos raios catódicos que Thomson fez esse registro.

Descobertas resultantes de “felizes acidentes”, como a dos raios X, não são obras do acaso. Os interesses imediatos e a carga conceitual do investigador são pré-requisitos necessários, embora não suficientes.

3.6 A radioatividade

Ao discutir a descoberta de Roentgen na Academia de Ciências de Paris, em janeiro de 1896, Henri Poincaré lança uma hipótese que, mesmo equivocada, desencadeará uma série de estudos teóricos e experimentais que vão gerar mais evidências sobre a complexidade do átomo e uma nova e promissora área de pesquisa na física.

Como em um tubo de raios catódicos os raios de Roentgen se originam a partir da fosforescência produzida pela incidência dos raios catódicos no vidro do tubo, Poincaré conjectura se não estariam esses dois fenômenos estreitamente relacionados, em qualquer situação. No artigo de 1896 (mencionado na seção anterior), publicado na “Revue Générale des Sciences”, ele diz, textualmente:

⁴⁴ Ibid., p. 29.

⁴⁵ Anderson, 1968, p. 70-71.

⁴⁶ Ibid., p. 70.

É, portanto, o vidro que emite os raios Roentgen, e ele os emite tornando-se fluorescente. Podemos nos perguntar se todos os corpos cuja fluorescência seja suficientemente intensa não emitiriam, além de raios luminosos, os raios X de Roentgen, *qualquer que seja a causa de sua fluorescência*. Em caso positivo, os fenômenos desse tipo não estariam associados a uma causa elétrica.⁴⁷

Entre aqueles que começam a examinar a hipótese de Poincaré está Henri Becquerel (1852-1908). Bastante familiarizado com os fenômenos de fluorescência e fosforescência, seja por estudos próprios ou por aqueles realizados por seu pai, Edmond Becquerel (1820-1891), Henri faz uma comunicação à Academia Francesa de Ciências, no dia 24 de fevereiro de 1896, que inicia salientando certos resultados já conhecidos:

Em uma reunião precedente [da Academia francesa], Charles Henri notificou que, ao se colocar sulfeto de zinco fosforescente no caminho dos raios que saem de um tubo de Crookes, aumentava a intensidade das radiações que penetram o alumínio. Além disso, Niewenglowski descobriu que o sulfeto de cálcio fosforescente, comercial, emite radiações que penetram em substâncias opacas. Esse comportamento se estende a várias substâncias fosforescentes e, em particular, aos sais de urânio, cuja fosforescência tem uma duração muito curta.⁴⁸

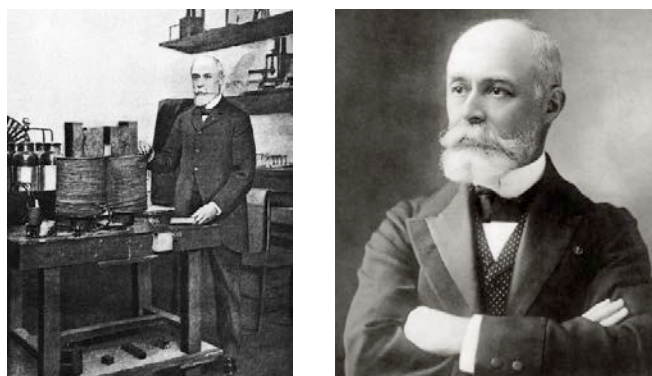


Fig. 3.16 - Henri Becquerel.⁴⁹

A seguir, Becquerel relata uma experiência com o sulfato de potássio de urânio:

Cobri uma... chapa fotográfica... com duas folhas de papel negro grosso, tão grosso que a chapa não ficou manchada ao ser exposta ao Sol durante um dia inteiro. Coloquei sobre o papel uma camada de substância fosforescente e expus tudo ao Sol por várias horas. Quando revelei a chapa fotográfica, percebi a silhueta da substância fosforescente em negro sobre o negativo... A mesma experiência pode ser feita com uma lâmina de vidro fina colocada entre a substância fosforescente e o papel, o que exclui a possibilidade de uma ação química resultante de vapores que poderiam emanar da substância quando aquecida pelos raios solares. Portanto, podemos concluir dessas experiências que a substância

⁴⁷ Martins, 1990, p. 29; Segrè, 1987, p. 29.

⁴⁸ Martins, 1990, p. 32.

⁴⁹ CorbisImages, 2015.

fosforescente em questão emite radiações que penetram no papel que é opaco à luz (...).⁵⁰

Os estudos de Charles Henri, Niewenglowski e Becquerel pareciam, assim, corroborar a hipótese de Poincaré, pois distintos materiais fosforescentes, devidamente estimulados com luz solar, mostravam-se capazes de impressionar chapas fotográficas, como os raios de Roentgen.

As condições climáticas de Paris contribuíram para trazer à discussão novos e imprevistos elementos. Impedido de dar continuidade a seus experimentos pela ausência de luz solar, Becquerel guarda em uma mesma gaveta um cristal de urânio e algumas chapas fotográficas.

Com a melhora do tempo, após alguns dias, Becquerel resolve revelar algumas das chapas, para certificar-se de seu bom estado antes de iniciar novos experimentos. Para a sua surpresa, constata que elas se apresentam impressionadas, e tão intensamente quanto estariam na presença de um cristal semelhante, sujeito previamente à luz solar. Mesmo na ausência de luz, o urânio sensibilizava chapas fotográficas.

O acaso dessa descoberta encontra nas convicções teóricas do experimentador uma explicação não mais do que óbvia, e em princípio passível de generalização: ao contrário do que se pensava, não parecia ser necessário estimular um material fosforescente com luz visível para que ele emitisse os raios de Roentgen. Tanto compostos de urânio quanto minérios contendo esse elemento mostravam claramente isso.

Os resultados de Becquerel foram apresentados à Academia em uma reunião realizada no dia 2 de março. Essa comunicação usualmente confere à Becquerel o mérito de ser o descobridor de um novo fenômeno na física – a radioatividade (espontânea), como viria a ser conhecida.

Em um artigo intitulado “Como Becquerel não descobriu a radioatividade”, o historiador da ciência Roberto de Andrade Martins (1950-) reúne evidências bastante convincentes para sustentar esta sua afirmação. Os resultados que Becquerel apresenta em sucessivas comunicações à Academia, ao menos, parecem corroborar isto.

Assim, na terceira comunicação, Becquerel afirma que a radiação emitida pelo sal de urânio era capaz de descarregar um eletroscópio (como os raios X). Conforme Martins:

Era natural tentar repetir com essa radiação todos os tipos de experimentos já realizados com a radiação de Roentgen, para testar se eram iguais ou não. No entanto, a principal analogia que parecia atuar na mente de Becquerel era outra: o fenômeno era muito semelhante à fosforescência invisível (que ele havia estudado) na qual havia emissão de radiação infravermelha. Ora, a radiação infravermelha é da mesma natureza da luz e, ao contrário do que havia sido descrito no caso dos raios X, ela se reflete e refrata. Becquerel estuda a radiação do sulfato de uranila e potássio e conclui que ela se reflete em superfícies metálicas e se refrata no vidro comum. Sabe-se, atualmente, que essa radiação não se reflete e nem se refrata no vidro.⁵¹

⁵⁰ Segrè, 1987, p. 29.

⁵¹ Martins, 1990, p. 35.

Ao comentar que sais de urânio são capazes de sensibilizar chapas fotográficas, mesmo quando guardadas na obscuridade por vários dias, Becquerel não relaciona conceitualmente esse resultado a nenhum novo fenômeno físico, muito pelo contrário: “Talvez esse fato possa ser comparado à conservação indefinida, em certos corpos, da energia que absorvem e que é emitida quando são aquecidos, fato sobre o qual já chamei atenção em um trabalho (de 1891) sobre a fosforescência pelo calor”⁵². Realmente, se nada surge do nada, como já ressaltavam os atomistas, à luz da física clássica não é nada intuitivo admitir que uma substância possa emitir permanentemente “alguma coisa” sem o devido suprimento de uma fonte de energia.

Ainda nessa comunicação, ele afirma que dois sulfetos de cálcio com luminescências azul e azul-esverdeado “produziam efeitos muito fortes, os mais intensos que já obtive nessas experiências”⁵³.

Como destaca Martins, é muito difícil entender certos efeitos descritos por Becquerel, a partir da física vigente:

As radiações emitidas pelos sais de urânio, na verdade, não se refletem nem se refratam; e o sulfeto de cálcio não deveria emitir radiações semelhantes às dos sais de urânio (e, pior, ainda mais fortes!). Ou existiram efeitos que não podem ser explicados por nossos conhecimentos, ou Becquerel se enganou em suas observações – e, neste caso, pode ter sido induzido por suas expectativas teóricas a ver fenômenos inexistentes.⁵⁴

Em novas comunicações, Becquerel confirma não ter entendido a essência do novo fenômeno. Em 23 de março ele diz ter encontrado que alguns compostos de urânio não luminescentes também produziam os efeitos antes descritos. Tinha, então, elementos para concluir que a “fosforescência invisível” desses materiais não se relacionava à fosforescência ou fluorescência visível. Mas Becquerel considera “tratar-se realmente de um caso de fosforescência”, pois a radiação aumentava quando os cristais que estavam no escuro eram expostos à luz solar, ou quando eram iluminados por uma descarga elétrica. Mais uma vez, esse fenômeno não deveria ocorrer.

Depois de ter observado que todos os compostos de urânio (luminescentes ou não) emitiam radiações invisíveis, ele analisa uma amostra de urânio metálico constatando que ela também emite essa radiação. Segundo Martins,

Isso poderia ter mostrado que não se tratava de um fenômeno de fosforescência e sim algo de outra natureza. Mas Becquerel conclui que esse é o primeiro caso de um metal que apresenta uma fosforescência invisível. Seria natural, a partir daí, pesquisar a existência de outros elementos que emitissem radiações semelhantes, mas Becquerel não o faz. Após esse trabalho, de 18 de maio, ele

⁵² Ibid., p. 35.

⁵³ Ibid., p. 36.

⁵⁴ Ibid., p. 36.

parece se desinteressar e abandonar esse estudo.⁵⁵

E Martins conclui:

Os trabalhos de Becquerel não estabeleceram nem a natureza das radiações emitidas pelo urânio nem a natureza sub-atômica do processo. Seu trabalho, originado, como o de Charles Henri e outros, pela hipótese de Poincaré, era apenas um dos muitos, da época, que apresentavam resultados de difícil interpretação. Visto no contexto da época, eram pesquisas que não tiveram o impacto nem a fecundidade da descoberta dos raios X.⁵⁶

Esses fatos não diminuem o *status* e a contribuição científica de Becquerel no ainda incipiente campo das radiações. O Prêmio Nobel com que é laureado em 1903 é a prova mais evidente disso. Ele havia descoberto algo novo, mas os seus raios não eram um tipo de fosforescência ou fluorescência. O que seriam, então?

Marie (Skłodowska) Curie (1867-1934) busca essa resposta, quando em fins de 1897 propõe-se a investigar a natureza dos raios de Becquerel, em sua tese de doutoramento.

Trabalhando em conjunto com Pierre Curie (1859-1906), seu marido, ela desenvolve uma série de estudos experimentais nos quais utiliza uma importante propriedade identificada por Becquerel: gases atravessados por “raios de urânio” eram capazes de conduzir eletricidade.



Fig. 3.17 - Marie e Pierre Curie.^{57,58}

Os primeiros aparelhos utilizados para detectar a atividade (radioativa) de uma substância eram bastante simples. Um desses dispositivos era constituído por um capacitor plano de placas paralelas, ligado por uma de suas placas a uma fonte de tensão conhecida. A outra era conectada a um eletrômetro de quartzo, um instrumento capaz de medir correntes elétricas muito pequenas, inventado por Pierre. A amostra da substância analisada era reduzida a pó e depositada em uma das placas. A radiação emitida ionizava o ar entre as placas, tornando-o condutor. Esta ionização

⁵⁵ Ibid., p. 37.

⁵⁶ Ibid., p. 37.

⁵⁷ Physics Today Collection, 2015.

⁵⁸ SciencePhotoLibrary, 2015.

era proporcional à quantidade de radiação da amostra. Assim, um miligrama de substância produzia a metade da ionização de dois miligramas da mesma substância. Então, a corrente elétrica registrada pelo eletrômetro possibilitava uma medida da condutividade do ar, e da atividade (radioativa) da amostra.

Estudando inicialmente o urânio, substituindo o eletroscópio de Becquerel pelo eletrômetro de Pierre, Marie constata que a intensidade da radiação emitida por um material que contém esse elemento em sua composição (em princípio conhecida) é determinada apenas pelo seu teor de urânio, sendo independente da presença de outros elementos químicos no mesmo. Também era irrelevante a temperatura da amostra, e se estava úmida ou seca, dissolvida ou pulverizada. Parecia claro que a emissão dos raios era uma propriedade intrínseca do urânio.

A seguir, examina se os raios de Becquerel eram característicos apenas do urânio ou se haveria outros elementos químicos capazes de emitir esse tipo de radiação. Não tarda em verificar que também o tório e seus compostos emitiam espontaneamente uma quantidade significativa daqueles raios, e proporcionalmente à quantidade de tório que possuíam.

Compostos químicos de um mesmo elemento geralmente apresentam propriedades químicas e físicas muito diferentes: um composto de urânio é um pó escuro, outro um cristal amarelo transparente, mas o que era decisivo para a radiação que emitiam era apenas a quantidade de urânio que possuíam. Marie concluiu que a capacidade de radiar não dependia do arranjo dos átomos em uma molécula, ela devia estar relacionada ao interior do próprio átomo. Essa descoberta foi absolutamente revolucionária. *De um ponto de vista conceitual, é sua mais importante contribuição para o desenvolvimento da física.*⁵⁹

Mesmo produzindo melhorias na sensibilidade da aparelhagem, capaz de registrar correntes de até 10^{-12} A, Marie e Pierre não conseguem registrar atividade semelhante em nenhuma outra substância química conhecida. Considerando não serem mais adequados os termos “raios de urânio”, ou “radiação de urânio”, eles chamam o urânio e o tório de substâncias radioativas e (mais tarde) de radioatividade o fenômeno de emissão dos raios de Becquerel por esse tipo de elemento.

Explorando a pechblenda, “uma forma mineral marron-escura do óxido de urânio”, Marie constata uma atividade radioativa anormal, muito alta, incompatível com o seu teor de urânio. Formula, assim, a hipótese de que esse mineral deveria conter, certamente em quantidades muito reduzidas, um elemento químico radioativo ainda desconhecido pela ciência. Ela e Pierre, então, passam a processar imensas quantidades desse minério, para separar o hipotético elemento. No desenvolvimento desse trabalho, percebem uma intensa atividade junto às quantidades de bismuto e de bário isoladas. Como produto das sucessivas extrações do bismuto, encontram uma substância quatrocentas vezes mais ativa que o urânio. Em um trabalho publicado em julho de 1898, e no qual usam o termo radiotividade pela primeira vez, eles escrevem:

⁵⁹ Fröman, 1996.

Acreditamos que a substância que extraímos da pechblenda contém um metal nunca antes conhecido, que se assemelha ao bismuto em suas propriedades analíticas. Se a existência desse novo metal for confirmada, sugerimos que ele seja chamado de *polonium* tendo em vista o país de origem de um de nós.⁶⁰

Em nova comunicação à Academia de Ciências, em dezembro do mesmo ano, os Curie informam dispor de fortes evidências em favor de um novo elemento radioativo, desta feita com algumas propriedades químicas semelhantes ao bário, sugerindo o nome de radium para ele.

A fim de isolar o radium e estudar as suas possíveis propriedades, Marie e Pierre engajam-se em um árduo e minucioso trabalho de separação química e análise desse elemento, através do processamento de várias centenas de quilos de pechblenda. A partir da obtenção de uma quantidade de 100 mg de cloreto de rádio, Marie determina como sendo de 225 a massa atômica do novo elemento.

Em junho de 1903, Marie Curie apresenta a sua tese de doutoramento, com os resultados de sua pesquisa. Para a banca examinadora (constituída por três membros, dois dos quais futuros ganhadores do Prêmio Nobel, um de física⁶¹ e outro de química⁶²), tratava-se da maior contribuição científica já feita em uma tese de doutorado⁶³.

Marie e Pierre dividiram o Prêmio Nobel de Física com Henri Becquerel, em 1903.

Um segundo Nobel, agora de Química, foi atribuído a Marie em 1911, em reconhecimento a seus trabalhos para o avanço da química, pela descoberta dos elementos radium e polonium, pelo isolamento do radium (conseguido em 1911) e o estudo da natureza e dos compostos desse notável elemento.



Fig. 3.18 - Marie Curie e Einstein em Genebra, 1925.⁶⁴

⁶⁰ Ibid.

⁶¹ Gabriel Lippmann (1845-1921) recebeu o Nobel de Física em 1908 por seu método de reproduzir cores em fotografias, baseado no fenômeno da interferência.

⁶² Henry Moissan (1852-1907) foi agraciado com o Nobel de Química em 1906, por suas investigações e isolamento do elemento flúor e por ter projetado e desenvolvido a fornalha elétrica, um dispositivo muito útil à ciência, capaz de alcançar temperaturas de 3500 °C.

⁶³ Fröman, 1996.

⁶⁴ Physics Today Collection, 2015.

3.7 A experiência de Millikan

Em seus primeiros experimentos realizados a partir de 1906 com o intuito de determinar a carga do elétron, Robert Millikan (1868-1953) repete procedimentos já conhecidos, baseados na formação de gotas de água em uma câmara de Wilson contendo uma mescla de ar e vapor d'água na qual os núcleos de condensação são partículas eletricamente carregadas (provenientes de uma fonte radioativa ou produzidas pela incidência de radiação ultravioleta sobre uma placa metálica dentro da câmara).

Contudo, a evaporação da água na superfície das gotas era causa de imprecisão nas medidas das taxas de queda das gotas, segundo Millikan. Assim, ele decide estudar a evaporação de uma nuvem mantida estacionária por um forte campo elétrico.

Quando Millikan ligou o campo, a nuvem desapareceu, deixando em seu lugar algumas gotas de água carregadas, movimentando-se lenta e magestosamente em resposta à força elétrica. Assim, ele rapidamente percebeu que poderia determinar a carga do elétron com precisão, observando o movimento de gotículas carregadas individuais, sob a ação de um campo elétrico apropriado.⁶⁵

Com o passar do tempo, Millikan substituiu a água por um líquido menos volátil, introduzindo sucessivas melhorias no equipamento experimental. A Fig. 3.19 apresenta um diagrama esquemático do dispositivo utilizado por Millikan para o estudo do comportamento dinâmico de uma gota de azeite carregada situada entre duas placas metálicas planas e paralelas conectadas a uma fonte de tensão.

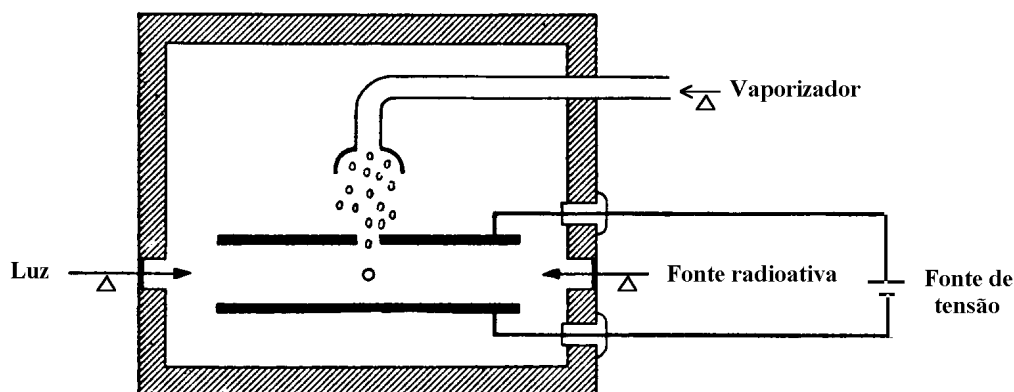


Fig. 3.19 - Diagrama esquemático do dispositivo utilizado por Millikan na experiência da gota de azeite.⁶⁶

Um vaporizador alimenta o sistema, lançando partículas para o interior de uma câmara situada sobre a placa positiva. As gotas de azeite são ionizadas por atrito com as paredes da câmara ou por uma fonte radioativa.

⁶⁵ Kevles, 1979.

⁶⁶ Richard; Wher, 1965, p. 45.

Sendo V a diferença de potencial entre as placas e d a distância entre elas (pequena em relação às suas dimensões), a intensidade da força elétrica sobre uma gota esférica e de carga negativa q , cujo acesso à região do campo se dá por gravidade, através de uma pequena abertura na câmara, é

$$F_E = \frac{qV}{d}. \quad (35)$$

Como a força elétrica tem sentido oposto à força peso, para uma gota estacionária entre as placas, tem-se que

$$mg = \frac{qV}{d}. \quad (36)$$

Considerando a o raio da gota e ρ_{az} a massa específica do azeite,

$$\frac{4\pi a^3}{3} \rho_{az} g = \frac{qV}{d}. \quad (37)$$

A determinação de q requer o conhecimento do volume da gota. Como as gotas apareciam ao microscópio como pontos luminosos, Millikan inferiu a dimensão de uma gota utilizando um procedimento análogo ao desenvolvido por J. J. Thomson (seção 3.4), fazendo uso da proporcionalidade entre a força de resistência e a velocidade de uma partícula em um meio de viscosidade η ,

$$F_v = K v, \quad (38)$$

$$F_v = 6\pi \eta a v. \quad (39)$$

Com $E = 0$, e através do equilíbrio da força peso com as forças F_v e F_e (força de empuxo do meio) (Fig. 3.20),

$$\rho_{az} \frac{4\pi a^3}{3} g = \rho_{ar} \frac{4\pi a^3}{3} g + 6\pi \eta a v_d, \quad (40)$$

Millikan obtém a , medindo a velocidade limite v_d ,

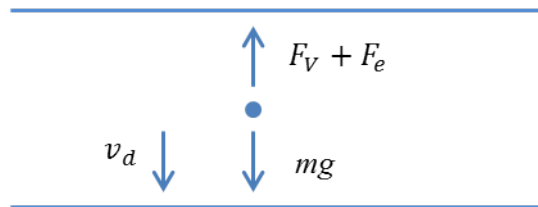


Fig. 3.20 - Forças sobre uma gota de azeite em movimento com velocidade constante entre as placas do capacitor ($E = 0$)

$$6\pi \eta a v_d = \frac{4\pi a^3}{3} (\rho_{az} - \rho_{ar}) g, \quad (41)$$

$$v_d = \frac{2a^2}{9\eta} (\rho_{az} - \rho_{ar}) g. \quad (42)$$

Como a lei de Stokes é válida para o movimento de um corpo em um meio homogêneo, para gotas muito pequenas, a constante de proporcionalidade na eq. (38) demanda uma correção para o coeficiente de viscosidade, pois neste caso os raios das gotas têm a mesma ordem de grandeza que o livre caminho médio das moléculas de ar a pressão normal, sendo expressa por

$$K_p = \frac{6\pi \eta a}{1 + \frac{b}{p a}}, \quad (43)$$

onde p é a pressão do gás e b uma constante.

Desse modo, a dependência de v_d em relação a passa a ser

$$v_d = \frac{2a^2}{9\eta} (\rho_{az} - \rho_{ar}) g \left(1 + \frac{b}{p a}\right). \quad (44)$$

As dificuldades experimentais em estabelecer o equilíbrio entre a força peso e a força elétrica para calcular q a partir da eq. (36), exigiram de Millikan uma nova determinação de movimento uniforme, desta feita considerando o deslocamento de uma gota da placa negativa para a positiva. Nesse caso, a força elétrica e a força de empuxo, de mesmo sentido que a velocidade (de módulo v_s), equilibram as forças F_v e mg (Fig. 3.21), isto é,

$$K_p v_s + \frac{4\pi a^3}{3} \rho_{az} g = \frac{qV}{d} + \frac{4\pi a^3}{3} \rho_{ar} g, \quad (45)$$

$$K_p v_s = \frac{qV}{d} - \frac{4\pi a^3}{3} (\rho_{az} - \rho_{ar}) g. \quad (46)$$

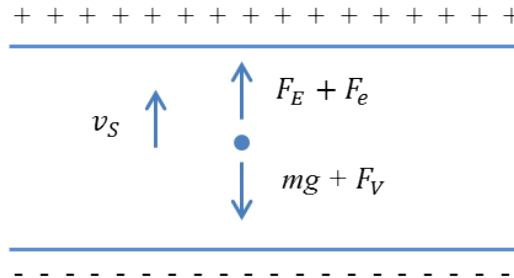


Fig. 3.21 - Forças sobre uma gota de azeite em movimento com velocidade constante entre as placas do capacitor ($E = V/d$).

Dividindo a eq. (46) pela eq. (41) (com o valor de K corrigido) e isolando q , resulta

$$\frac{v_s}{v_d} = \frac{\frac{qV}{d} - \frac{4\pi a^3}{3}(\rho_{az} - \rho_{ar})g}{\frac{4\pi a^3}{3}(\rho_{az} - \rho_{ar})g}, \quad (47)$$

$$\frac{v_s}{v_d} = \frac{\frac{qV}{d}}{\frac{4\pi a^3}{3}(\rho_{az} - \rho_{ar})g} - 1,$$

$$q = \left(\frac{v_s}{v_d} + 1 \right) \frac{4\pi a^3}{3} (\rho_{az} - \rho_{ar}) \frac{g d}{V}. \quad (48)$$

Assim, determinando-se o raio da gota, a partir da eq. (44), encontra-se q .

Considerando gotas de diversos tamanhos, e dentro do erro experimental admitido, Millikan conclui que as cargas eram sempre múltiplas de uma mesma quantidade.

Em 1913 Millikan publica um artigo intitulado *Sobre a carga elétrica elementar e a constante de Avogadro*, em que atribui para essas quantidades os valores $e = 4,774 \pm 0,009 \times 10^{-10}$ unidades eletrostáticas de carga e $N = 6,062 \pm 0,012 \times 10^{23}$ átomos/mol.⁶⁷ Sabendo que uma unidade eletrostática de carga é igual a $3,336 \times 10^{-10}$ C, resulta para a carga do elétron o valor $e = 1,593 \times 10^{-19}$ C. Em números atuais, a carga do elétron é $e = 1,60217738 \pm 0,30 \times 10^{-19}$ C⁶⁸.

3.8 Referências Bibliográficas

ABRANTES, P. C. C. A metodologia de J. C. Maxwell e o desenvolvimento da teoria eletromagnética. **Caderno Catarinense de Ensino de Física**, v. 5, número especial, p. 7-22, 1988.

ANDERSON, D. L. **El descubrimiento del electron**. México: Editorial Reverté Mexicana, 1968.

ASSIS, A. K. T. Apresentação. In: NEWTON, I. **Óptica**. São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo, 2002.

CORBISIMAGES, 2015: www.corbisimages.com

FRÖMAN, N. **Marie and Pierre Curie and the discovery of polonium and radium**. Aula proferida na Academia Real Sueca de Ciências, Estocolmo, Suécia, 28 de fevereiro, 1996.

<http://nobelprize.org/physics/articles/curie/index.html>

⁶⁷ Koo, 1999, p. 63.

⁶⁸ Halliday; Resnick; Merrill, 1994, p. 271.

- HALLIDAY, D.; RESNICK, R.; MERRILL, J. **Fundamentos de física**. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, v.1, 1994.
- JDÁNOV, L.S.; JDÁNOV, G.L. **Física para o ensino técnico especializado**. Moscou: Mir, 1985.
- KEVLES, D. J. Robert A. Millikan. **American Journal of Physics**, v. 240, n. 1, p. 118-125, 1979.
- KOO, E. L. **El electrón centenario**. México: Fondo de Cultura Económica, 1999.
- MARTINS, R. A. Como Becquerel não descobriu a radioatividade. **Caderno Catarinense de Ensino de Física**, v. 7, número especial, p. 27-45, 1990.
- MOREIRA, I. C. Conferência Nobel de Thomson sobre a descoberta do elétron. Tradução e notas. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 19, n. 3, p. 299-307, 1997.
- NEWTON, I. A Letter of Mr. Isaac Newton, Professor of the Mathematicks in the University of Cambridge; Containing His New Theory about Light and Colors: Sent by the Author to the Publisher from Cambridge, Febr. 6. 1671/72; In Order to be Communicated to the R. Society, **Philosophical Transactions**, v. 80, p. 3075-3087, 1671/72.
- PARKER, S. **Electricity**. London: Dorling Kindersley, 1992.
- PHYSICS TODAY COLLECTION, 2015: www.aps.org/publications/physics-today.cfm
- POINCARÉ, H. **O valor da ciência**. Rio de Janeiro: Contraponto, 1995.
- RICHARD, J. A.; WHER, M. R. **Física do átomo**. Rio de Janeiro: Ao Livro Técnico, 1965.
- ROBERTS, R. M. **Descobertas acidentais em ciências**. Campinas: Papirus, 1995.
- RON, J. M. S. **Historia de la física cuántica: el período fundacional (1860-1926)**. Barcelona: Crítica, 2001.
- SACKS, O. **Tio Tungstênio: memórias de uma infância química**. São Paulo: Companhia das Letras, 2002.
- SCIENCEPHOTOLIBRARY, 2015: www.sciencephoto.com
- SEGRÈ, E. **Dos raios X aos quarks: físicos modernos e suas descobertas**. Brasília: Universidade de Brasília, 1987.
- SOUSA BARROS, F. Luminescência, da alquimia à época moderna. **Ciência Hoje**, Ano 1, n. 2, p. 50-55, 1982.
- THOMSON, J. J. Noble Lecture (1906). **Nobel Lectures, Physics 1901-1921**, Elsevier Publishing Company, Amsterdam, 1967.

3. A espectroscopia, o elétron, os raios X e a radioatividade: prelúdio a uma nova física

THOMSON, J. J. Cathode rays. **Philosophical Magazine**, v. 44, 293, 1897.

<http://maple.lemoyne.edu/~giunta/thomson1897.html>

WEINBERG, S. **Sonhos de uma teoria final: a busca das leis fundamentais da natureza**. Rio de Janeiro, Roço, 1996.

ZANETIC, J.; MOZENA, E. R. **FMT 405 – Evolução dos Conceitos da Física: alguns tópicos de história da física**. Notas de aula, 2ª parte, 1º semestre de 2004, Instituto de Física, USP, 2004.

Capítulo 4

quantum elementar de ação

4.1 Introdução

O final do século XIX evidencia uma série de resultados experimentais que mostram a insuficiência da física clássica para explicar a estrutura dos átomos e a interação da radiação eletromagnética com a matéria. A emissão de elétrons por metais (e outros corpos) expostos à radiação de certas frequências, o espectro da radiação do corpo negro, foco de um amplo desacordo entre físicos teóricos e experimentais no campo da radiação térmica, a questão dos raios X, ainda uma grande incógnita para os físicos, à falta de suporte teórico às leis empíricas da espectroscopia e a radioatividade caracterizam bem o estado de turbulência da física deste período.

Contudo, é ainda em uma ciência bastante próxima do que pensava Lord Kelvin que Max Planck (1858-1947) inicia seus estudos, em 1875. No começo de sua autobiografia científica, ele diz o que o levou à ciência:

O que me conduziu à ciência, o que desde jovem fez com que eu me entusiasmasse por ela, foi o fato – em absoluto evidente – de que as leis do nosso pensamento concordam com as regularidades que apresenta o fluxo das impressões que recebemos do mundo exterior, o fato de que resulta possível ao ser humano obter por meio do puro pensamento informação acerca dessas regularidades. Que o mundo exterior constitua algo independente de nós, absoluto, tem uma importância fundamental; e a busca das leis que regem esse Absoluto me parecia a mais bela tarefa de uma vida dedicada à ciência.¹

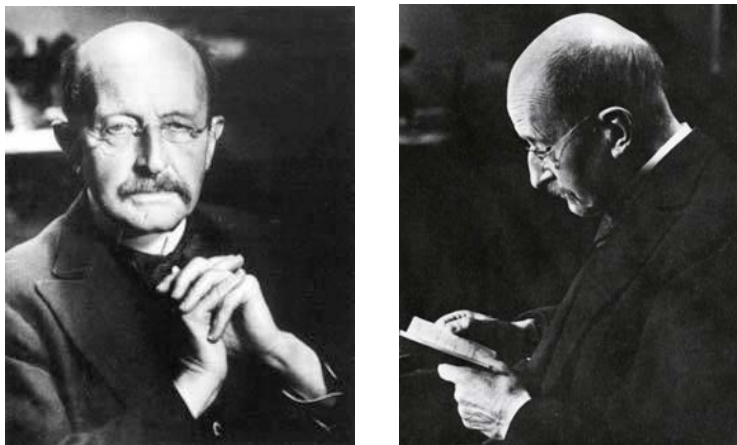


Fig. 4.1 - Max Karl Ernst Ludwig Planck.²

Planck vê no princípio da conservação da energia o primeiro exemplo desses absolutos na física. Além disso, o rigor do tratamento físico e a formulação precisa dos princípios da física do calor, por Rudolf Clausius (1822-1888), fazem Planck adotar o seu conceito de entropia:

Posto que a determinação de se um processo é reversível ou irreversível depende apenas de quais são as

¹ Planck, 2000a, p. 21.

² SciencePhotoLibrary, 2015.

situações inicial e final, e não de seu transcurso, nos processos irreversíveis a situação final parece ter, em certo sentido, mais importância do que a inicial; a natureza possui, por assim dizer, uma maior *predileção* por ela. Como medida dessa predileção, adotei a entropia de Clausius; e como significado do segundo princípio, a lei de que, em todo o processo da natureza, se produz um incremento da soma das entropias de todos os corpos nele implicados.³

Desde os seus primeiros estudos, Planck foi um teórico da termodinâmica. Juntamente com a energia, considerava a entropia como a propriedade mais importante de um sistema, pois como o seu valor máximo define o estado de equilíbrio do mesmo, conhecendo-a, depreendem-se as leis do equilíbrio físico e químico⁴.

Dez anos após ter concluído sua tese de doutorado em Munich, sobre o significado físico da segunda lei da termodinâmica, Planck é nomeado professor da Faculdade de Filosofia de Berlin, em 1889, para representar a física teórica na universidade. A partir daí, seus horizontes científicos se ampliam, pela interação com lideranças locais e de outras instituições.

Entre os físicos experimentais, manteve estreitos laços de amizade com Heinrich Rubens (1865-1922), que mais tarde viria a ter um importante papel na comprovação da lei da distribuição espectral do corpo negro, proposta por Planck em outubro de 1900. Também desenvolveu uma extensa correspondência com Wilhelm Ostwald (1853-1932), que negava o átomo e considerava a energia como o conceito central da física.

Mas é sobretudo na condição de um observador que Planck assiste ao debate Boltzmann-Ostwald que, por entre as diferenças conceituais, abriga diferentes concepções epistemológicas sobre a ciência e seus processos, como se viu no capítulo 2.

À época, Planck mostrava-se não apenas indiferente, mas inclusive contrário à teoria atômica, que se constituía no fundamento do trabalho de Ludwig Boltzmann (1844-1906). Divergia também dele quanto à interpretação do princípio do aumento da entropia de um sistema: enquanto Planck lhe atribuía uma validade irrestrita, como a do princípio da conservação da energia, Boltzmann destacava a sua natureza estatística, colocando-o no âmbito de uma lei de probabilidades.

Deixando de lado a polêmica Boltzmann-Ostwald, a atenção de Planck se volta para um problema que se apresentava de grande relevância à física experimental da Alemanha do final do século XIX. A produção de um aço de melhor qualidade, pela siderurgia alemã, demandava um controle preciso da temperatura dos altos-fornos. Não sendo possível a utilização de termômetros comuns, procurava-se contornar esse problema através da análise espectroscópica da radiação térmica emitida pelos fornos⁵. As bases teóricas desse procedimento estavam nos trabalhos de Gustav R. Kirchhoff (1824-1887), que havia mostrado, para uma classe especial de objeto teórico

³ Planck, 2000a, p. 25.

⁴ Ibid., p. 26.

⁵ Osada, 1972, p. 48-49.

chamada corpo negro, que o espectro da radiação era função apenas do comprimento de onda da radiação emitida e da temperatura absoluta do corpo.

Mas o interesse de Planck no espectro da radiação térmica não tem fins aplicativos. É a constatação de mais um absoluto na física que lhe chama a atenção: “a chamada distribuição normal da energia representava algo absoluto e posto que a busca do Absoluto sempre me havia parecido a mais bela tarefa para um investigador, lancei-me com entusiasmo a seu estudo”⁶. O quantum elementar de ação de Planck emerge desses estudos. Ele é o embrião de uma nova e revolucionária ciência.

4.2 A radiação de corpo negro

Em função da sua temperatura, todo corpo emite energia. Essa energia é chamada de radiação térmica. A energia interna do corpo é a fonte dessa energia.

Naturalmente, os corpos também absorvem energia. Quando a temperatura de um sistema (sólido, líquido, gás) aumenta, através de um processo interativo com outro de maior temperatura, a taxa com que absorve energia é maior do que a que ele emite. Nesse caso, a sua energia interna aumenta. No equilíbrio térmico, as taxas de emissão e de absorção de radiação são iguais.

Em temperaturas usuais, os corpos normalmente se fazem visíveis ao observador pela luz (energia na faixa visível do espectro) que refletem, pois a radiação que emitem se situa na faixa do infravermelho, inacessível ao olho humano sem o auxílio de instrumental apropriado. Em temperaturas mais elevadas, como as de um pedaço de ferro incandescente, ou de um carvão em brasa, os corpos brilham por luz própria. Nesse caso, a cor, isto é, o comprimento de onda da radiação emitida, é função da temperatura do objeto. Assim, o vermelho fosco do ferro incandescente passa a um vermelho alaranjado e depois para o branco com o aumento de sua temperatura.

A radiação térmica tem um espectro, que pode ser contínuo ou discreto. Os corpos sólidos têm espectros contínuos. A forma desse espectro, isto é, da curva em um gráfico de energia em função do comprimento de onda (ou da frequência) da radiação emitida, depende da natureza (substância) e da temperatura do corpo. Assim, dois sólidos a uma mesma temperatura não emitem, necessariamente, energias iguais.

Há, contudo, um objeto teórico cujo comportamento reproduz, com grande aproximação, o espectro de emissão de muitos corpos. Ele foi chamado de corpo perfeitamente negro, ou negro, de forma mais abreviada, por Kirchhoff em 1860.

Na questão 6 de sua “Óptica”⁷, Newton cogita que a luz talvez produza mais facilmente calor nos corpos pretos do que nos de outras cores porque ao incidir sobre eles não é refletida para fora; penetrando nos mesmos, é refletida e refratada continuamente até se extinguir.

Não obstante, os conceitos de Newton e de Kirchhoff são distintos, fisicamente. Para

⁶ Planck, 2000a, p. 39.

⁷ Newton, 2002, p. 251.

Kirchhoff, um corpo negro absorve *toda* forma de radiação incidente (luz visível e invisível). Newton se restringe à luz visível, em conformidade com o senso comum. Sendo um absorvedor ideal, o corpo negro de Kirchhoff é também um emissor ideal, já que reemite toda a radiação incidente.

Os estudos pioneiros de Kirchhoff no campo da radiação térmica iniciam-se em 1859, precedendo em muitos anos a síntese de Maxwell, em 1873. Como se sabe, é somente depois da verificação experimental da existência das ondas eletromagnéticas por Heinrich Hertz (1857-1894), em 1888, que se aceita amplamente a idéia de que a luz (ou radiação visível) e a radiação térmica são de natureza eletromagnética e suas propagações governadas pelas equações de Maxwell.

Assim Kirchhoff diz que os corpos emitem e recebem raios de calor (tanto luminosos quanto “escuros”, isto é, de diferentes comprimentos de onda). Naturalmente, em uma situação de equilíbrio termodinâmico, um corpo emite tantos raios quanto os que ele recebe. Kirchhoff chama de *capacidade de radiação ou emissão* de um corpo (e) a intensidade dos raios que ele emite, e *capacidade de absorção* (a) a fração dos raios incidentes que são absorvidos. Segundo Kirchhoff, a razão entre essas duas capacidades é a mesma para todos os corpos, para uma dada temperatura e tipo de raio (comprimento de onda).⁸ Matematicamente, para dois corpos A e B ,

$$\frac{e_A}{a_A} = \frac{e_B}{a_B} . \quad (1)$$

Portanto, quanto maior for a capacidade de emissão de um corpo, maior será a sua capacidade de absorção. Se A for um corpo negro, $a_A = 1$ e $e_A \geq e_B$, valendo a igualdade se B for, também, um corpo negro.

Em um artigo publicado em 1861, Kirchhoff afirma o seguinte:

O espectro de todos os corpos opacos incandescentes é contínuo; não contém linhas brilhantes e nem escuras. Por conseguinte, podemos concluir que o espectro de um corpo *negro* incandescente deve ser contínuo. O espectro de um gás incandescente está formado, ao menos quase sempre, por uma série de linhas brilhantes separadas entre si por espaços perfeitamente escuros. Se a capacidade de emissão de tal gás é representada por e , a relação e/k possui um valor apreciável para aqueles raios que correspondem às linhas brilhantes do espectro do gás, mas tem um valor desprezível para todos os demais raios. Sem dúvida, segundo a equação (1), esta relação é igual a capacidade de absorção do gás incandescente. Por conseguinte, o espectro de um gás incandescente *será o recíproco* deste... isto é, as linhas do espectro do gás, que antes eram brilhantes, serão vistas como linhas escuras em um fundo brilhante.⁹

Mas... que tipo de dispositivo experimental pode ser utilizado para o estudo da radiação de corpo negro e em que condições é possível simular a emissão desse radiador ideal?

⁸ Ron, 2001, p. 27.

⁹ Ibid., p. 29.

Como condição inicial, pode-se conceber uma cavidade fechada e isolada termicamente do meio ambiente, que contém em seu interior pequenos objetos com temperaturas bastante elevadas (em grau de incandescência, por exemplo) e diferentes entre si. Processando-se, então, as trocas de energia e uma vez atingido o estado de equilíbrio termodinâmico, qualquer superfície emite tanta radiação térmica quanto a que absorve. A uniformidade da temperatura dentro da cavidade assegura a isotropia da radiação em seu interior: não há direções privilegiadas.

A abertura de um orifício em uma das paredes da cavidade não perturba significativamente o equilíbrio termodinâmico do sistema, desde que as suas dimensões sejam muito pequenas em comparação com o volume do recipiente. Além de emitir, o orifício também absorve radiação térmica proveniente da vizinhança do sistema. A radiação que deixa a cavidade tem características idênticas às de um corpo negro. Isso foi o que demonstrou Kirchhoff: “a emissão de radiação para um corpo negro é da mesma *qualidade e intensidade* que a radiação dentro de uma cavidade de paredes adiabáticas” [isto é, que não permite a passagem de radiação térmica] e temperatura T ¹⁰.

Além de isotrópica, a radiação no interior de uma cavidade à temperatura constante é homogênea. “Se a radiação fosse mais intensa em alguns pontos que em outros, absorvedores idênticos em pontos distintos teriam temperaturas diferentes e poderiam ser utilizados um como fonte e outro como depósito de uma máquina térmica que produziria trabalho indefinidamente.”¹¹

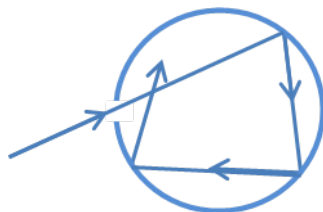


Fig. 4.2 - Uma cavidade adiabática “escura” como exemplo de um corpo negro: a radiação que entra na cavidade, através de uma pequena abertura em sua superfície, tem pouca chance de escapar, pois é absorvida após repetidas interações com as paredes internas do objeto. Aquecendo-se a cavidade e estabelecendo-se o equilíbrio termodinâmico do sistema, a radiação que escapa pelo orifício tem o espectro de um corpo negro.

Considerando, sucessivamente, uma série de cavidades de diferentes materiais, sempre em situação de equilíbrio termodinâmico (temperatura uniforme), Kirchhoff mostra que o espectro da radiação emergente não depende nem da forma e nem do tamanho da cavidade e que também independe do material das paredes. Segundo ele, o espectro dessa radiação pode ser definido matematicamente por uma função que depende apenas da frequência de emissão (ou, equivalentemente, do comprimento de onda da radiação) e da temperatura absoluta do corpo.

¹⁰ Zanetic; Mozena, 2004, p. 132.

¹¹ Ibid., p. 132-133.

Sendo $F_\nu d\nu$ a energia que um corpo (em equilíbrio térmico com a radiação) emite por unidade de área e por unidade de tempo no intervalo de frequências $d\nu$, e a_ν o seu coeficiente de absorção para a frequência ν , o teorema de Kirchhoff¹² estabelece que a razão entre F_ν (a emitância espectral) e a_ν é uma função que depende somente da frequência e da temperatura absoluta do corpo, T :

$$\frac{F_\nu}{a_\nu} = J(\nu, T). \quad (2)$$

Para um corpo negro, $a_\nu = 1$, e a radiação emitida é idêntica, em sua distribuição espectral, à radiação de equilíbrio existente na cavidade. Contudo, Kirchhoff não explicita a forma analítica de $J(\nu, T)$. Em um artigo publicado em 1860, ele enfatiza as dificuldades experimentais envolvidas nesse empreendimento:

É uma tarefa de primordial importância descobrir esta função [$J(\nu, t)$]. Surgem grandes dificuldades no caminho de sua determinação experimental. Todavia, há fundada esperança de que ela tenha uma forma simples, como todas as funções que não dependem das propriedades dos corpos individuais e com as quais já travamos conhecimento no passado.¹³

De fato, para executar esse trabalho, os experimentalistas tiveram que enfrentar três problemas principais: “(1) construir corpos manejáveis com propriedades de um corpo negro perfeito; (2) conceber detectores de radiação com sensibilidade adequada; e (3) descobrir maneiras de estender as medidas a amplos domínios de frequência”.¹⁴

Em 1864 John Tyndall (1820-1893) publica um artigo (“On luminous and obscure radiation”) no qual relata experimentos envolvendo a emissão de radiação por um fio de platina percorrido por corrente elétrica. Além de radiação visível, pois brilhava, o fio também emitia radiação invisível.

Em função do trabalho de Tyndall, Josef Stefan (1835-1893) conclui, “como extrapolação verossímil a partir de experimentos preliminares”¹⁵, em um artigo de 1879, que a radiação calorífica é proporcional à quarta potência da temperatura absoluta, pois Tyndall havia constatado que a radiação emitida pelo fio a 1200 °C (1473 K) era 11,7 vezes maior do que a emitida a 525 °C (798 K), e $11,7 = (1473/798)^4$. Contudo,

(...) essa derivação foi acidental, pois além de puramente empírica, foi baseada em apenas dois dados, e o fio aquecido não correspondia a um corpo negro. Segundo [o físico e historiador] Max Jammer, uma

¹² Pais, 1995, p. 431.

¹³ Ibid., p. 432.

¹⁴ Ibid., p. 432.

¹⁵ Kuhn, 1987, p. 24.

4. O quantum de radiação

moderna repetição do experimento de Tyndall forneceu como resultado uma razão de 18,22 ao invés de 11,7.¹⁶

Cinco anos depois, Ludwig Boltzmann, um dos estudantes de Stefan, deduz teoricamente a lei de Stefan aplicando considerações termodinâmicas à radiação do corpo negro, à luz de resultados da teoria eletromagnética.

Em seu desenvolvimento, Boltzmann considera um pequeno cilindro de volume V , dotado de um êmbolo móvel, situado em uma cavidade a uma temperatura constante T . Sendo U a energia de radiação em seu interior, e u a densidade de energia, tem-se

$$U = uV. \quad (3)$$

A radiação exerce pressão sobre as paredes do cilindro. De acordo com a teoria eletromagnética, o valor numérico da pressão de radiação (isótropa), p , é igual a um terço da densidade de energia,

$$p = \frac{u}{3}. \quad (4)$$

Como o êmbolo é móvel, o volume do cilindro aumenta de dV em decorrência do trabalho dW exercido pela pressão de radiação,

$$dW = p dV. \quad (5)$$

De acordo com a primeira lei da termodinâmica, para que a temperatura no interior do cilindro permaneça constante, deve ser cedida a ele uma energia

$$dQ = dU + p dV. \quad (6)$$

Em uma situação de equilíbrio termodinâmico, como a que existe no interior da cavidade, o fluxo líquido de energia através da superfície de qualquer elemento de volume é nulo. De acordo com Boltzmann, essa condição determina que o fluxo da radiação (energia por unidade de área, por unidade de tempo), F , e a densidade de energia estão relacionados pela equação

$$F(T) = \frac{cu}{4},^{17} \quad (7)$$

na qual c é a velocidade da luz.

Assim, a densidade de energia é função apenas de V e de T . Sendo

$$dU = \frac{\partial U}{\partial T} dT + \frac{\partial U}{\partial V} dV,$$

¹⁶ Zanetic; Mozena, 2004, p. 134.

¹⁷ O que equivale a dizer que a emitância espectral, F_ν (energia emitida na frequência ν por unidade de área e por unidade de tempo), está relacionada à densidade espectral (energia por unidade de volume à frequência ν), u_ν , pela relação $F_\nu = (c/4)u_\nu$.

e tendo em vista (3),

$$dU = V \frac{du}{dT} dT + u dV. \quad (8)$$

De (8) em (6), e considerando (4),

$$\begin{aligned} dQ &= V \frac{du}{dT} dT + u dV + \frac{u}{3} dV, \\ dQ &= V \frac{du}{dT} dT + \frac{4u}{3} dV. \end{aligned} \quad (9)$$

A expansão dV modifica a entropia da radiação, S , de uma quantidade

$$dS = \frac{dQ}{T}, \quad (10)$$

$$dS = \frac{V}{T} \frac{du}{dT} dT + \frac{4u}{3T} dV. \quad (11)$$

Portanto,

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = \frac{V}{T} \frac{du}{dT} \quad (12)$$

e

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \frac{4}{3} \frac{u}{T}. \quad (13)$$

Derivando (12) e (13), respectivamente, em relação a V e a T , obtém-se

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 S}{\partial V \partial T} &= \frac{1}{T} \frac{du}{dT}, \\ \frac{\partial^2 S}{\partial T \partial V} &= \frac{4}{3T} \frac{du}{dT} - \frac{4}{3} \frac{u}{T^2}. \end{aligned}$$

Da igualdade destas relações,

$$\begin{aligned} \frac{4}{3T} \frac{du}{dT} - \frac{4}{3} \frac{u}{T^2} &= \frac{1}{T} \frac{du}{dT}, \\ \frac{1}{3T} \frac{du}{dT} &= \frac{4}{3} \frac{u}{T^2}, \\ \frac{du}{u} &= 4 \frac{dT}{T}, \\ u &= a T^4. \end{aligned} \quad (14)$$

onde a é uma constante.

De (14) em (7), obtém-se

$$F(T) = \frac{ca}{4} T^4,$$

$$F(T) = \sigma T^4. \quad (15)$$

σ é a constante de Boltzmann.

Em 1893, Wilhelm Wien (1864-1928) demonstra teoricamente que, ao se variar a temperatura de um corpo negro, alteram-se os valores de cada comprimento de onda em seu espectro de emissão, produzindo-se um deslocamento na função $u_\lambda = u(\lambda, T)$ (ainda desconhecida), tal que o produto da temperatura do corpo pelo comprimento de onda da radiação permanece constante, ou seja,

$$\lambda T = \text{constante}. \quad (16)$$

Em seguida, Wien revê essa conclusão, assinalando que a relação (16) é válida apenas para comprimentos de onda correspondentes ao máximo de energia radiada pelo corpo negro, para diferentes temperaturas – um resultado mais tarde conhecido como a lei do deslocamento de Wien,

$$\lambda_{m\acute{a}x} T = \text{constante}. \quad (17)$$

Essa relação é corroborada experimentalmente por Friedrich Paschen (1865-1947), em 1895. No ano seguinte, Paschen propõe a expressão

$$u(\lambda, T) = A \lambda^{-\gamma} e^{-\frac{B}{\lambda T}} \quad (18)$$

para a densidade espectral de um corpo negro, admitindo para γ um número compreendido entre 5 e 6, com valor médio de 5,66¹⁸. A e B são constantes determinadas pela experiência.

Em 1895, Wien e Otto Lummer (1860-1925) propõem uma alternativa às cavidades encerrando corpos radiadores. Os novos objetos eram corpos esféricos ocos, de porcelana e metal, mantidos a uma temperatura uniforme, que deixavam escapar de seu interior, através de um pequeno orifício, radiação capaz de reproduzir com qualquer aproximação a de um corpo negro teórico.

Cargas em movimento acelerado radiam energia eletromagnética, de acordo com o eletromagnetismo clássico. Assim, a emissão de radiação em um amplo e contínuo espectro de comprimentos de onda, por um sólido, pode ser atribuída à agitação térmica de cargas próximas à sua superfície. Considerando que cada molécula contém cargas elétricas capazes de emitir ondas eletromagnéticas com um comprimento de onda e uma intensidade que dependem apenas da veloci-

¹⁸ Kuhn, 1987, p. 29.

dade de translação da molécula, levando também em consideração a lei de Stefan-Boltzmann e, ainda, a constância do produto $\lambda_{máx}T$, Wien obtém, em 1896, a seguinte expressão para o espectro da radiação de um corpo negro, isto é, para a função $u(\lambda, T)$:

$$u(\lambda, T) = A \lambda^{-5} e^{-\frac{B}{\lambda T}}. \quad (19)$$

A relação (19) difere da de Paschen apenas por fixar em 5 o valor de γ . Como vai afirmar Paschen em 1899, “a lei de Wien parece ser uma rigorosa lei da natureza”. Outros estudos experimentais corroboram esta afirmação. Mas o sucesso da lei de Wien é efêmero.

Com o aperfeiçoamento constante do aparato experimental, que inclui corpos negros mais perfeitos, novos prismas, espectroscópios de melhor resolução, e da técnica para a coleta e análise de dados, ampliam-se rapidamente os intervalos em que são realizadas medidas de temperatura e de comprimento de onda. Isso permite a Otto Lummer e Ernst Pringsheim (1859-1917), no ano seguinte, apontar discrepâncias entre o que prevê a relação (19) e o que registra a experiência, que se acentuam com o aumento da temperatura do corpo e do comprimento de onda da radiação (Fig. 4.3).

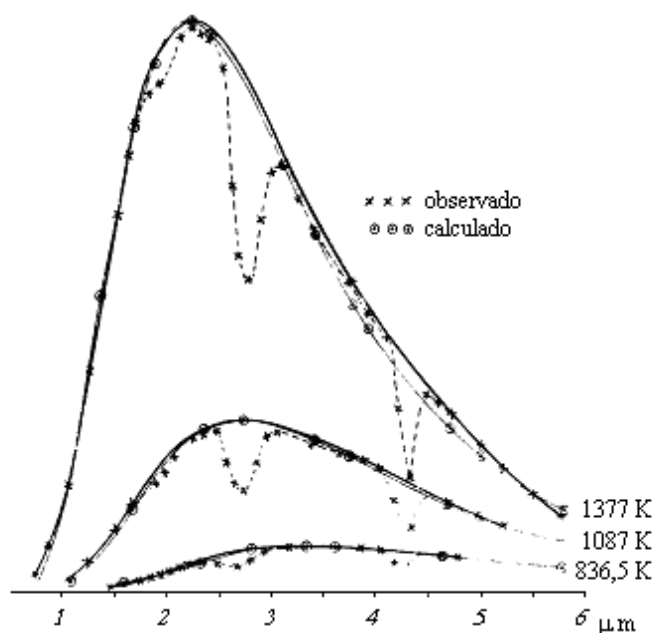


Fig. 4.3 - Curvas de radiação de corpo negro obtidas por Lummer e Pringsheim em 1899.¹⁹

Para Lummer e Pringsheim, a função $u(\lambda, T)$ tem a forma

$$u(\lambda, T) = AT\lambda^{-4} e^{-\frac{B}{(\lambda T)^n}}, \quad (20)$$

¹⁹ Jungnickel; McCormmach, 1984. p. 257.

na qual A e B são constantes e $n = 1,2$ ou $1,3$.²⁰

Também em 1900, Heinrich Rubens (1865-1922) e Ferdinand Kurlbaum (1857-1927) demonstram a insuficiência da relação de Wien no infravermelho, trabalhando com comprimentos de onda entre 30 e 60 μm e temperaturas no intervalo de 200 a 1500 $^{\circ}\text{C}$.

A lei de Wien é igualmente criticada por John W. S. Rayleigh (1842-1919) em situações em que λT é muito maior do que a constante B na relação (19), pois nesses casos a energia deixaria de aumentar com a temperatura. A teoria de Rayleigh estabelece a função

$$u(\nu, T) = D \nu^2 T \quad (21)$$

para a distribuição de energia da radiação de corpo negro, sendo D uma constante. Em termos do comprimento de onda da radiação emitida, ela pode ser escrita como

$$u(\lambda, T) = A \lambda^{-4} T. \quad (22)$$

A equação de Rayleigh apresenta bons resultados para grandes comprimentos de onda (baixas frequências), mas uma total incompatibilidade com os dados experimentais à medida que a frequência cresce (Fig. 4.4). Para contornar esse problema, Rayleigh acrescenta à relação (22), de forma *ad hoc*²¹, um fator exponencial de corte (o termo exponencial presente na equação de Wien), escrevendo-a como

$$u(\lambda, T) = A \lambda^{-4} T e^{-\frac{B}{\lambda T}}. \quad (23)$$

Com isso, pretendia dar uma resposta à crítica que havia feito à lei de Wien e contornar o que haveria de ficar conhecido como o problema da “catástrofe do ultravioleta” (Fig. 4.4), termo cunhado por Paul Ehrenfest (1880-1933) em 1911. Vendo, contudo, a inconsistência dessa relação com os dados da experiência, volta à equação (21). Ao calcular a constante D , Rayleigh comete um erro, corrigido por James H. Jeans (1877-1946) em um artigo publicado em 1905 (e aceito por Rayleigh). A relação

$$u(\nu, T) = \frac{8\pi\nu^2 kT}{c^3} \quad (24)$$

ficou conhecida como a lei de Rayleigh-Jeans. Ao menos na região do infravermelho, concorda bastante bem com a evidência experimental.

²⁰ Martins, 1992, p. 291.

²¹ Do Latim, *ad hoc* significa, literalmente, “para isso”, “para esse caso”. Essa expressão pode ser usada como crítica a uma proposição formulada sem a devida fundamentação teórica, para resolver um problema específico.

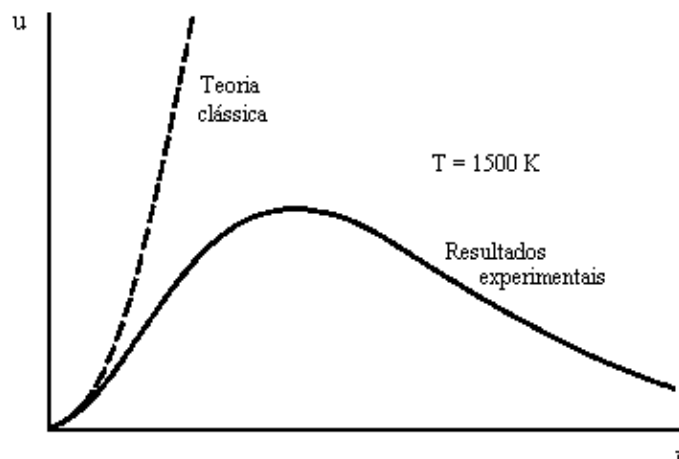


Fig. 4.4 - Previsão teórica (linha pontilhada) e resultados experimentais (linha sólida) para a densidade de energia de uma cavidade de corpo negro. A função de Rayleigh-Jeans tende ao infinito para altas frequências – um comportamento conhecido como “catástrofe do ultravioleta”.²²

A expressão geral

$$u(\lambda, T) = A \lambda^{-m} T^{5-m} e^{-\frac{B}{(\lambda T)^n}} \quad (25)$$

sintetiza a forma analítica das principais proposições apresentadas ao final do século XIX para a função de Kirchhoff: Wien [m = 5; n = 1, eq.(5)]; Lummer e Pringsheim [m = 4; n = 1, 2 ou 1,3; eq.(20)]; Rayleigh [m = 4; n = 0; eq.(22)] e ainda Thiesen [m = 4,5; n = 1] e Lummer e Jahnke [m = 5; n = 0,9]. No entanto, como enfatiza Roberto Martins,

(...) tais formulações, contendo expoentes *quebrados*, não eram aceitas como expressão de uma lei natural fundamental: Kirchhoff estava convencido de que a função procurada *é, sem dúvida, de forma simples, como são todas as funções que independem das propriedades particulares de cada corpo*.²³

Apesar do grande número de estudos realizados sobre a radiação de corpo negro, o final do século XIX se encaminha sem que haja um acordo entre as investigações teóricas e experimentais a respeito do espectro desse radiador ideal.

O certo é que as leis da mecânica, do eletromagnetismo e da termodinâmica não pareciam sustentar a estruturação de uma teoria que desse uma resposta convincente, satisfatória, a todo o espectro da radiação térmica e não apenas a uma parte dele.

A persistência de anomalias que resistem à solução geralmente demanda respostas que envolvem novos conceitos na ciência. A interação da radiação com a matéria é mais um exemplo disso.

²² Eisberg; Resnick, 1979, p. 32.

²³ Martins, 1992, p. 291.

4.3 A lei da radiação de Planck

Em sua autobiografia científica, Planck diz que os estudos experimentais de Otto Lumer e Ernst Pringsheim sobre a radiação térmica dirigiram a sua atenção à lei da radiação de Kirchhoff. A distribuição normal de energia de uma cavidade delimitada por paredes totalmente refletoras, independente do material da cavidade, função apenas da temperatura e do comprimento de onda da radiação, configurava-se como mais um absoluto na física, e Planck passa a investigá-la.

Para representar os processos de troca de energia no interior de uma cavidade, Planck admite que as paredes do corpo negro são constituídas por osciladores lineares carregados, levemente amortizados, com diferentes períodos de vibração. Com o passar do tempo, a interação entre radiação e matéria uniformiza a temperatura. Para esse estado, de entropia máxima, vale a lei de Kirchhoff.

Conforme Planck, a sua conjectura inicial de que a radiação emitida por um oscilador deveria ser distinta da radiação por ele absorvida mostrou-se insustentável, “pois o oscilador só reagia aos mesmos raios que era capaz de emitir e não se mostrava nem sequer minimamente sensível a zonas vizinhas do espectro”²⁴ Além dessa, outras dificuldades levaram Planck a relacionar a energia do oscilador com a sua entropia e não com a temperatura.

Dado que a derivada segunda da entropia de um oscilador com relação à sua energia contribui de maneira característica para a irreversibilidade do intercâmbio de energia entre esse oscilador e a radiação que o excita, efetuei o cálculo do valor dessa magnitude para o caso em que rege a lei da distribuição da energia de Wien – à época, tema de máximo interesse – e encontrei o notável resultado de que, para esse suposto, a recíproca daquela quantidade, que aqui designarei por R , era proporcional à energia.²⁵

Sendo E e S , respectivamente, a energia média e a entropia média por oscilador, para altas frequências e baixas temperaturas (baixa energia média por oscilador), Planck parte da equação diferencial cuja solução dá origem à fórmula de Wien, obtendo²⁶

$$\frac{\partial^2 S}{\partial E^2} = -\frac{1}{a\nu} \frac{1}{E} = -\frac{1}{R_1(T)}. \quad (26)$$

Nessa relação, ν é a autofrequência de cada oscilador e a uma constante.

Contudo, era notória a insuficiência da lei de Wien para grandes comprimentos de onda, como haviam mostrado Lummer e Pringsheim, e logo em seguida Rubens e Kurlbaum, em medidas realizadas sobre a radiação infravermelha emergente de cristais de fluorita e sal gema.

Como bem ressalta Planck, a lei de distribuição de energia de Wien tem, no máximo, “a marca de um caso limite, e sua forma, excessivamente simples, deve estar restrita apenas a com-

²⁴ Planck, 2000a, p. 40.

²⁵ Ibid., p. 42.

²⁶ Martins, 1992, p. 293.

primentos de onda curtos e a baixas temperaturas”.²⁷

Para baixas frequências e altas temperaturas (alta energia média por oscilador), o valor de R mostrava-se proporcional não à energia, mas ao seu quadrado. Nesse domínio, de acordo com a evidência experimental, E e T resultavam proporcionais²⁸. Sendo k a constante de proporcionalidade (identificada como a constante de Boltzmann),

$$E = k T. \quad (27)$$

A partir da entropia média (S) de um oscilador de energia média E , Planck demonstra que

$$\frac{\partial S}{\partial E} = \frac{1}{T}. \quad (28)$$

Portanto,

$$\begin{aligned} \frac{\partial S}{\partial E} &= \frac{k}{E}, \\ \frac{\partial^2 S}{\partial E^2} &= -\frac{1}{E^2/k} = -\frac{1}{R_2(T)}. \end{aligned} \quad (29)$$

Assim, pois, diante da experiência ficavam estabelecidas duas leis simples para a função R : para pequenas energias, era proporcional à energia; para energias maiores, proporcional ao seu quadrado. É evidente que, da mesma forma que cada princípio de distribuição da energia lança um valor determinado para R , assim também cada expressão de R conduz a uma determinada lei de distribuição da energia; tratava-se, então, de encontrar que expressão de R gerava a lei de distribuição de energia que havia sido corroborada pelas medições. Nada parecia mais indicado do que igualar, para o caso geral, a magnitude R à soma de dois termos, contendo um deles a primeira potência da energia e o outro a segunda, de modo que para pequenas energias fosse determinante o primeiro e, para grandes energias, o segundo.²⁹

Em função das relações (26) e (29), Planck escreve a derivada segunda da entropia do oscilador com relação à sua energia como³⁰

$$\frac{\partial^2 S}{\partial E^2} = -\frac{1}{a \nu E + E^2/k}. \quad (30)$$

Integrando esta relação,

²⁷ Planck, 2000b, p. 536. Primeira comunicação sobre a fórmula de radiação do corpo negro, lida na reunião de 19 de outubro de 1900 da Sociedade Alemã de Física e publicada em *Verhandlungen der Deutschen Physicalischen Gesellschaft Bd., v. 2, p. 202-204, 1900*. Tradução de Nelson Studart.

²⁸ Em 7 de outubro de 1900, Heinrich Rubens diz a Planck ter encontrado, experimentalmente, que a densidade espectral (a função u_ν) é proporcional à temperatura absoluta para pequenos valores de ν .

²⁹ Planck, 2000a, p. 43.

³⁰ Martins, 1992, p. 294.

$$\frac{\partial S}{\partial E} = - \int \frac{dE}{a\nu E + E^2/k}, \quad (31)$$

sabendo que

$$\int \frac{dx}{ax^2 + bx + c} = \frac{1}{\sqrt{b^2 - 4ac}} \log \left(\frac{2ax + b - \sqrt{b^2 - 4ac}}{2ax + b + \sqrt{b^2 - 4ac}} \right), \quad (32)$$

com $a = 1/k$, $b = a\nu$ e $c = 0$, segue que

$$\begin{aligned} \frac{\partial S}{\partial E} &= - \frac{1}{a\nu} \log \left(\frac{2E/k + a\nu - a\nu}{2E/k + a\nu + a\nu} \right), \\ \frac{\partial S}{\partial E} &= - \frac{1}{a\nu} \log \left(\frac{2E/k}{2E/k + 2a\nu} \right), \\ \frac{\partial S}{\partial E} &= - \frac{1}{a\nu} \log \left(\frac{1}{1 + ak\nu/E} \right), \\ \frac{\partial S}{\partial E} &= \frac{1}{a\nu} \log(1 + ak\nu/E). \end{aligned} \quad (33)$$

A partir da igualdade das relações (28) e (33), obtém-se

$$\begin{aligned} \frac{1}{a\nu} \log(1 + ak\nu/E) &= \frac{1}{T}, \\ 1 + ak\nu/E &= e^{a\nu/T}, \\ E(\nu, T) &= \frac{ak\nu}{e^{a\nu/T} - 1}. \end{aligned} \quad (34)$$

Em 1899, Planck já havia mostrado que a densidade espectral (energia por unidade de volume à frequência ν) de um corpo negro em equilíbrio à temperatura T e a energia média de um oscilador de frequência ν estavam relacionados pela expressão

$$u(\nu, T) = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} E(\nu, T), \quad (35)$$

sendo c a velocidade da luz no vácuo. Para $E(\nu, T) = kT$, nessa relação, obtém-se a lei de Rayleigh-Jeans, eq.(24).

É importante observar que “os ressonadores planckianos nada representam senão um certo recurso – permitido pela lei de Kirchhoff – para obter um modelo de interação entre a radiação e a matéria, supondo concretamente que a cavidade que contém a radiação está

integrada por um elevadíssimo número destes ressonadores”³¹.

Como a radiação e os osciladores estão em equilíbrio, “a frequência ν tem duplo significado: representa a frequência da radiação incidente assim como uma possível frequência dos modos de oscilação dos átomos na parede da cavidade”³².

De (34) em (35),

$$u(\nu, T) = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} \frac{ak\nu}{e^{a\nu/T} - 1},$$

$$u(\nu, T) = \frac{b\nu^3}{c^3} \frac{1}{e^{a\nu/T} - 1}, \quad (36)$$

sendo $b = 8\pi ak$.

Em função do comprimento de onda, a feliz conjectura que Planck apresentou na sessão de 19 de outubro de 1900 da Sociedade Alemã de Física, e apareceu publicada em suas Atas como “Sobre um aperfeiçoamento da equação de Wien para o espectro”, tem a forma

$$u(\lambda, T) = \frac{B}{\lambda^5} \frac{1}{e^{A/\lambda T} - 1}, \quad (37)$$

na qual A e B são constantes.³³

Na manhã do dia 20, Rubens diz a Planck ter passado a noite cotejando a nova relação com valores experimentais, concluindo que a função de Planck se ajustava satisfatoriamente a todos os valores de frequência.

Inicialmente relutantes, Lummer e Pringsheim também concordam com Rubens, depois de perceberem que os desvios por eles denotados se deviam a um erro de cálculo.

Segundo o físico e historiador Abraham Pais³⁴, Planck já teria um lugar na história da física, como o descobridor da lei da radiação de corpo negro, se tivesse parado depois de 19 de outubro. Mas a simples interpolação de resultados experimentais para chegar a uma lei física não lhe era suficiente. Ele queria encontrar uma fundamentação teórica para a relação (37).

No discurso que profere quando recebe o prêmio Nobel em 1918, em reconhecimento pelos serviços prestados para o avanço da física, por sua descoberta do quantum elementar de ação, ele diz:

Mas, ainda que a fórmula da radiação estivesse perfeita e irrefutavelmente correta, teria sido, afinal de contas, apenas uma fórmula de interpolação descoberta por um feliz acaso do raciocínio e isso nos teria deixado relativamente satisfeitos. Em consequência, a partir do dia da descoberta, dispus-me a dar-lhe uma interpretação física, o que me levou a examinar as relações entre entropia e probabilidade segundo

³¹ Ron, 2001, p. 39.

³² Studart, 2000, p. 527.

³³ Planck, 2000b, p. 537.

³⁴ Pais, 1995, p. 436.

4. O quantum de radiação

os conceitos de Boltzmann. Após algumas semanas do mais intenso trabalho que já realizei na vida, as coisas começaram a clarear e visões inesperadas revelaram-se à distância.³⁵

Assim, Planck considera um sistema constituído por N osciladores de energia média E . A energia total desse sistema é, portanto,

$$E_N = NE .$$

À essa energia corresponde uma entropia total

$$S_N = NS ,$$

em que S representa a entropia média de um ressonador particular. “Esta entropia S_N depende da desordem com a qual a energia total E_N se reparte entre os diferentes ressonadores individuais.”³⁶

Sendo W a probabilidade que um sistema tem de assumir uma certa configuração e S a entropia do sistema nesse estado, Planck assume que S é proporcional ao logaritmo de W , a menos de uma constante aditiva arbitrária, isto é,

$$S = k \ln W + \text{const} . \quad (38)$$

A seguir, analisa se o valor atribuído à entropia do sistema pela recém descoberta lei da radiação permite interpretar a expressão que resulta para W como uma distribuição de probabilidades.

Como um recurso de cálculo, admite que a energia E_N dos N osciladores lineares não é uma quantidade contínua, infinitamente divisível, mas sim uma grandeza discreta, composta de um número inteiro de partes finitas iguais. Sendo ε esta parte elementar de energia,

$$E_N = P \varepsilon , \quad (39)$$

onde P é um número inteiro muito grande. Uma configuração é determinada especificando quantos desses ε são atribuídos a cada ressonador. O número de configurações que resulta na energia total é obtido e igualado a W .

Conforme Planck,

[para interpretar W como uma probabilidade] era necessário introduzir uma nova constante universal, que designei por h , e como a sua dimensão era a do produto da energia pelo tempo, a chamei de quantum elementar de ação. Com isso ficava comprovado, também no domínio da radiação, que a entropia era, no sentido de Boltzmann, uma medida da probabilidade.³⁷

Nesse desenvolvimento, Planck depara-se com um resultado inesperado, surpreendente:

³⁵ Segrè, 1987, p. 74; Planck, 1918.

³⁶ Planck, 2005c, p. 539.

³⁷ Planck, 2000a, p. 45.

os átomos não absorvem e nem emitem energia de forma contínua, como seria esperado pela física clássica. Cada oscilador é fonte ou receptor de radiação em quantidades discretas, proporcionais à sua frequência de vibração. Isto é, sendo h o quantum elementar de ação,

$$\varepsilon = h \nu. \quad (40)$$

A constante h não está associada a nenhuma propriedade material, o que a faz diferente das constantes da física clássica (massa, constante elástica de uma mola, carga elétrica, etc.). Ela aparece como uma propriedade da própria natureza.

Os resultados dessa investigação foram apresentados por Planck à Sociedade Alemã de Física em 14 de dezembro de 1900. Em seu célebre trabalho “Sobre a lei de distribuição de energia no espectro normal”³⁸, encontra-se a dedução teórica da lei da radiação,

$$u(\lambda, T) = \frac{8 \pi h c}{\lambda^5} \frac{1}{e^{hc/\lambda kT} - 1}. \quad (41)$$

A reação inicial de Einstein ao trabalho de Planck é bastante sugestiva. Ela reflete surpresa, perplexidade e resistência (que via de regra se fazem presentes) à entrada de um novo e imprevisível conceito na ciência.

Todas as minhas tentativas de adaptar as bases teóricas da física a essas novas noções fracassaram integralmente. Era como se o chão tivesse sido arrancado de debaixo dos pés de alguém e esse alguém não visse nenhuma base firme onde pudesse apoiar-se.³⁹



Fig. 4.5 - Planck e Einstein.⁴⁰

³⁸Planck, 2000c. Artigo publicado no *Annalen der Physik*, v. 4, p. 553-563, 1901, traduzido por Ildeu de Castro Moreira. Neste trabalho, a idéia de quantização de energia é aprimorada e são apresentados cálculos mais elaborados em relação à sua comunicação de 14 de dezembro.

³⁹ Segrè, 1987, p. 75.

⁴⁰ CorbisImages, 2015.

Mas e quanto ao próprio Planck? Indagado, vários anos depois, sobre como tinha solucionado o problema da radiação do corpo negro propondo o quantum de ação, ele qualifica o seu feito como

(...) um ato de desespero. Pois por natureza sou pacífico e avesso a aventuras. Mas... uma interpretação teórica tinha que ser encontrada a qualquer preço, mesmo que tão alto... As duas primeiras leis da termodinâmica me pareciam as únicas coisas que, em todas as circunstâncias, tinham que ser mantidas. De resto, eu estava pronto para qualquer sacrifício em minhas convicções físicas anteriores.⁴¹

Em sua autobiografia, Planck menciona que ele mesmo estava atônito com o ineditismo de sua descoberta. Desse modo, direciona esforços no sentido de integrar o quantum de ação ao referencial da física clássica. Contudo, essa magnitude se mostrava indócil, reagindo às suas tentativas. No âmbito de grandes energias e períodos de tempo, isto é, enquanto o quantum de ação pudesse ser considerado uma grandeza infinitesimal, tudo se apresentava em perfeita ordem, “mas havia algo que não se encaixava no caso geral e isto se tornava mais e mais evidente à medida que as oscilações se faziam mais rápidas”.⁴² Paulatinamente, Planck percebe que está entrando em cena na física algo que iria modificar profundamente um pensamento que “desde a invenção do cálculo infinitesimal por Leibniz e Newton se fundamenta no suposto da continuidade de todas as relações causais”:

Meus infrutuosos intentos de incorporar de algum modo o quantum de ação à teoria clássica se prolongaram por vários anos e me exigiram muito trabalho. Alguns colegas viram isso como uma espécie de tragédia, mas eu tenho outra opinião a respeito: o proveito que obtive de tão exaustiva indagação foi muito valioso. Ele me proporcionou a consciência de que o quantum de ação desempenhava na física um papel muito mais significativo do que em princípio eu me inclinava a supor e, graças a esse estudo, cheguei a convencer-me por completo da necessidade de introduzir enfoques e métodos de cálculo totalmente novos para o tratamento dos problemas atômicos.⁴³

A lei da radiação de Planck deixa claro que há limites na aplicabilidade das leis da física clássica. Ela “prova, pela primeira vez, que há escalas na natureza e que fenômenos em diferentes graus de grandeza não são necessariamente do mesmo tipo”⁴⁴.

A Fig. 4.6 apresenta um gráfico da relação (41) para várias temperaturas. Como se observa, o valor máximo de $u(\lambda, T)$ desloca-se para comprimentos de onda de menores magnitudes com o aumento da temperatura do corpo.

O comprimento de onda correspondente ao máximo de $u(\lambda, T)$ implica em

⁴¹ Martins, 1992, p. 298.

⁴² Planck, 2000a, p. 46.

⁴³ Ibid., p. 47.

⁴⁴ Heisenberg; Born; Schrödinger; Auger, 1969, p. 14.

$$\frac{du(\lambda, T)}{d\lambda} = 0. \quad (42)$$

Portanto,

$$\begin{aligned} -5\lambda^{-6} (e^{hc/\lambda kT} - 1)^{-1} - \lambda^{-5} (e^{hc/\lambda kT} - 1)^{-2} e^{hc/\lambda kT} \left(-\frac{hc}{\lambda^2 kT}\right) &= 0, \\ \frac{5}{\lambda^6} \frac{1}{(e^{hc/\lambda kT} - 1)} &= \frac{1}{\lambda^5} \frac{1}{(e^{hc/\lambda kT} - 1)^2} e^{hc/\lambda kT} \frac{hc}{\lambda^2 kT}, \\ 5 (e^{hc/\lambda kT} - 1) &= e^{hc/\lambda kT} \left(\frac{hc}{\lambda kT}\right). \end{aligned} \quad (43)$$

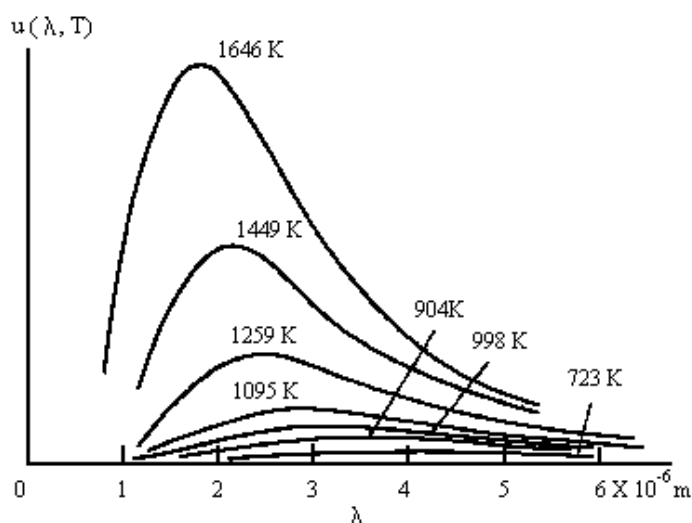


Fig. 4.6 - Densidade de energia de um corpo negro em função do comprimento de onda da radiação emitida, para várias temperaturas.⁴⁵

Fazendo

$$x = \frac{hc}{\lambda kT}, \quad (44)$$

$$5 (e^x - 1) = x e^x,$$

$$5 (1 - e^{-x}) = x,$$

$$e^{-x} + \frac{x}{5} - 1 = 0. \quad (45)$$

A resolução dessa equação transcendental, por aproximação sucessiva, confere a x o valor 4,9651. Assim,

⁴⁵ Alonso; Finn, 1969, p. 7.

4. O quantum de radiação

$$x = \frac{hc}{\lambda kT} = 4,9651$$

e

$$\lambda T = \frac{hc}{4,9651 k} = 2,8978 \times 10^{-3} \text{ mK.} \quad (46)$$

A relação (46) é a lei do deslocamento de Wien: para diferentes valores de temperatura T_1, T_2, \dots, T_n de um corpo negro, o máximo de $u(\lambda, T)$ corresponde a comprimentos de onda $\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_n$ tal que

$$\lambda_1 T_1 = \lambda_2 T_2 = \dots = \lambda_n T_n. \quad (47)$$

Para expressar a lei da radiação de Planck em função da frequência da radiação emitida, parte-se do fato de que a densidade de energia no intervalo de comprimentos de onda compreendidos entre λ e $\lambda + d\lambda$ está relacionada à densidade de energia no intervalo de frequências ν e $\nu + d\nu$ pela relação

$$u(\nu, T) d\nu = -u(\lambda, T) d\lambda. \quad (48)$$

O sinal negativo deve-se a que $d\lambda$ e $d\nu$ têm sinais opostos, pois qualquer variação no comprimento de onda corresponde a uma variação oposta na frequência.

Isolando $u(\nu, T)$ em (48) e sabendo que

$$\lambda = \frac{c}{\nu}, \quad (49)$$

resulta

$$\begin{aligned} u(\nu, T) &= -u(\lambda, T) \frac{d\lambda}{d\nu}, \\ u(\nu, T) &= -\frac{8\pi h c}{(c/\nu)^5} \frac{1}{e^{h\nu/kT} - 1} \left(-\frac{c}{\nu^2} \right), \\ u(\nu, T) &= \frac{8\pi h \nu^3}{c^3} \frac{1}{e^{h\nu/kT} - 1}. \end{aligned} \quad (50)$$

4.4 Obtenção das leis de Stefan-Boltzmann, Wien e Rayleigh-Jeans a partir da lei da radiação de Planck

A lei da radiação de Planck pode gerar relações já conhecidas, que em seu domínio de validade compatibilizam adequadamente teoria e experiência. Esse é o caso das leis de Stefan-Boltzmann, Wien e Rayleigh-Jeans (a “redução” da equação de Planck a esta lei é apenas

didática, pois o fator de correção introduzido por Jeans à lei de Rayleigh data de 1905, como se viu na seção 4.2).

a) A lei de Stefan-Boltzmann

Sendo

$$u(\nu, T) = \frac{8 \pi h \nu^3}{c^3} \frac{1}{e^{h\nu/kT} - 1},$$

a densidade de energia de um corpo negro no intervalo de frequências entre ν e $\nu + d\nu$ é

$$u(\nu, T) d\nu = \frac{8 \pi h}{c^3} \frac{\nu^3}{e^{h\nu/kT} - 1} d\nu. \quad (51)$$

A densidade total de energia do corpo negro, correspondente à área sob a curva no diagrama $u(\nu, T) \times \nu$, é encontrada integrando a relação (51) em todas as frequências,

$$u(T) = \int_0^{\infty} u(\nu, T) d\nu, \quad (52)$$

$$u(T) = \frac{8 \pi h}{c^3} \int_0^{\infty} \frac{\nu^3 d\nu}{e^{h\nu/kT} - 1}. \quad (53)$$

Fazendo,

$$x = \frac{h\nu}{kT}, \quad (54)$$

segue que

$$\nu = \frac{kT}{h} x, \quad (55)$$

$$d\nu = \frac{kT}{h} dx. \quad (56)$$

De (54), (55) e (56) em (53), obtém-se

$$u(T) = \frac{8 \pi h}{c^3} \left(\frac{kT}{h} \right)^4 \int_0^{\infty} \frac{x^3 dx}{e^x - 1}. \quad (57)$$

Sabendo que

$$\int_0^{\infty} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} = \frac{\pi^4}{15}, \quad (58)$$

resulta

$$u(T) = a T^4, \quad (59)$$

relação que reproduz a eq.(14), sendo

$$a = \frac{8\pi^5 k^4}{15c^3 h^3} = 7,5643 \times 10^{-16} \frac{\text{J}}{\text{m}^3 \text{K}^4}. \quad (60)$$

b) A lei de Wien

Para pequenos comprimentos de onda e baixas temperaturas (baixa energia média por oscilador), tem-se $h\nu \gg kT$ (ou, equivalentemente, $hc/k \gg \lambda T$). Escrevendo a lei de Planck

$$u(\nu, T) = \frac{8\pi h \nu^3}{c^3} \frac{1}{e^{h\nu/kT} - 1}.$$

como

$$u(\nu, T) = \frac{8\pi h \nu^3}{c^3} \frac{1}{e^{h\nu/kT} (1 - e^{-h\nu/kT})},$$

$$u(\nu, T) = \frac{8\pi h \nu^3}{c^3} e^{-h\nu/kT} (1 - e^{-h\nu/kT})^{-1}, \quad (61)$$

e expandindo em série o termo entre parênteses, sabendo que

$$(1 + u)^p = 1 + up + p(p-1) \frac{u^2}{2!} + \dots, \quad (62)$$

resulta

$$(1 - e^{-h\nu/kT})^{-1} = 1 + e^{-h\nu/kT} + e^{-2h\nu/kT} + \dots. \quad (63)$$

De (63) em (61),

$$u(\nu, T) = \frac{8\pi h \nu^3}{c^3} \left[e^{-h\nu/kT} + e^{-2h\nu/kT} + e^{-3h\nu/kT} + \dots \right]. \quad (64)$$

Sendo $h\nu \gg kT$, essa equação se reduz a

$$u(\nu, T) = \frac{8\pi h \nu^3}{c^3} e^{-h\nu/kT}. \quad (65)$$

Sabendo que

$$u(\lambda, T) = -u(\nu, T) \frac{d\nu}{d\lambda}, \quad (66)$$

$$u(\lambda, T) = -\frac{8\pi h}{\lambda^3} e^{-\frac{hc}{\lambda kT}} \left(-\frac{c}{\lambda^2} \right),$$

$$u(\lambda, T) = 8 \pi h c \lambda^{-5} e^{-\frac{hc}{k \lambda T}},$$

$$u(\lambda, T) = A \lambda^{-5} e^{-\frac{B}{\lambda T}}, \quad (67)$$

que é a lei da radiação de Wien, eq. (19), para $A = 8\pi hc$ e $B = hc/k$.

c) A lei de Rayleigh-Jeans

Para grandes comprimentos de onda e altas temperaturas (alta energia média por oscilador), tem-se $h\nu \ll kT$ (ou, equivalentemente, $hc/k \ll \lambda T$). Tendo em vista que,

$$e^p = 1 + p + \frac{p^2}{2!} + \frac{p^3}{3!} + \dots, \quad (68)$$

$$e^{h\nu/kT} = 1 + \frac{h\nu}{kT} + \frac{1}{2} \left(\frac{h\nu}{kT} \right)^2 + \frac{1}{6} \left(\frac{h\nu}{kT} \right)^3 + \dots. \quad (69)$$

Sendo $h\nu \ll kT$,

$$e^{h\nu/kT} = 1 + \frac{h\nu}{kT}. \quad (70)$$

De (70) em (50),

$$u(\nu, T) = \frac{8 \pi h \nu^3}{c^3} \frac{1}{1 + \frac{h\nu}{kT} - 1},$$

$$u(\nu, T) = \frac{8 \pi \nu^2}{c^3} kT, \quad (71)$$

que é a lei da radiação de Rayleigh-Jeans, eq. (24).

Nesse caso, as trocas de energia entre matéria e radiação se dão de forma essencialmente contínua. Por isso, a zona de Rayleigh-Jeans, insensível ao quantum de ação, é explicada classicamente.

4.5 Dos “fotoelétrons” de Hertz aos estudos de Lenard

Uma importante previsão teórica do eletromagnetismo clássico estruturado por Maxwell em 1873, era a existência de ondas eletromagnéticas, das mais diversas frequências, com velocidade de propagação igual à da luz, no vácuo. A geração, detecção e medida da velocidade dessas ondas representava um grande desafio para os experimentalistas e um teste crucial para a

corroboração da teoria. Coube a Heinrich Rudolf Hertz (1857-1894), em 1887, produzir e detectar as ondas de Maxwell... e encontrar algo mais!

Para gerar ondas eletromagnéticas, Hertz valeu-se de uma bobina de indução de alta voltagem (Fig. 4.7). Com o estabelecimento de uma grande diferença de potencial entre as espiras, verifica-se a existência de uma faísca entre ambas, devido à ionização das moléculas do ar em sua vizinhança. Cada faísca é, na verdade, uma série de diminutas faíscas que saltam de um terminal para outro da bobina. Esse movimento oscilatório de cargas elétricas é fonte de ondas eletromagnéticas.

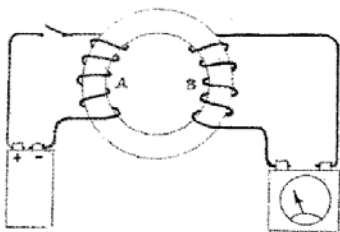


Fig. 4.7 - Bobina de indução⁴⁶. Abrindo e fechando, periodicamente, o interruptor do circuito A, alimentado por uma dada fonte de tensão, induz-se o aparecimento e desaparecimento de corrente elétrica na espira B. Nos termos de Faraday, a corrente variável no circuito A faz variar as linhas de força magnética que atravessam o circuito B, produzindo aí um campo magnético variável. Esse campo gera um campo elétrico de grande intensidade e uma expressiva diferença de potencial entre as espiras dos circuitos A e B.

A fim de detectar essas ondas, Hertz colocou próximo à bobina um fio encurvado, com uma pequena descontinuidade em suas extremidades. Quando as ondas eletromagnéticas oriundas do emissor (de frequência igual à da oscilação das faíscas) chegavam ao receptor, o intenso campo elétrico aí estabelecido produzia uma faísca entre os terminais do fio, análoga à da bobina de indução, mas de menor intensidade. O fio, de fato, atuava como um detector de ondas eletromagnéticas, como previra Hertz, ao conceber o experimento.

Ao tentar visualizar melhor a tênue faísca no receptor, Hertz se deparou com um surpreendente efeito. A faísca se apresentava mais intensa quando o receptor era exposto à radiação ultravioleta do emissor. Ele chegou a essa conclusão depois de um meticuloso trabalho experimental, interpondo diversos filtros entre o emissor e o receptor. Contudo, não esboçou nenhuma teoria sobre o fenômeno. Ele sabia que a interpretação física dos resultados demandava novos estudos.

Uma outra evidência experimental de que a incidência de radiação ultravioleta sobre um metal arranca cargas elétricas de sua superfície vem com Wilhelm Hallwachs (1859-1922), em

⁴⁶ Rutherford; Holton; Watson, 1970, seção 15.3, p. 79.

1888. Ao justificar o seu empenho na construção de dispositivos para investigar com maior clareza o achado de Hertz, ele escreve:

Em uma publicação recente, Hertz descreveu investigações sobre a dependência do máximo comprimento de uma faísca induzida por radiação recebida de uma outra faísca induzida. Ele mostrou que o fenômeno observado é devido à luz ultravioleta. No entanto, a natureza do mesmo permanece ainda desconhecida por causa das intrincadas condições experimentais em que aparece. Procurei obter o mesmo fenômeno em circunstâncias mais simples, de modo a facilitar o seu entendimento.⁴⁷

Um dos aparelhos desenvolvidos por Hallwachs era um eletroscópio de folha de ouro carregado negativamente, conectado por um fio a uma placa de zinco situada sobre um suporte isolante (Fig. 4.8). Ao expor a placa de zinco carregada negativamente à radiação ultravioleta, Hallwachs constatou que a deflexão no eletroscópio decrescia. Tal como Hertz, Hallwachs não conseguiu dar uma explicação física para essa diminuição de carga na placa de zinco.

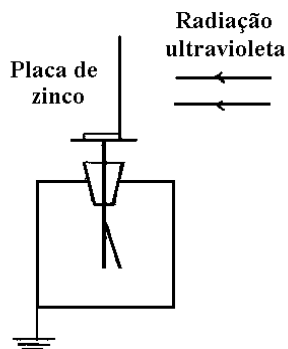


Fig. 4.8 - Diagrama esquemático do experimento de Hallwachs.⁴⁸

A hipótese de que a radiação ultravioleta, de alguma forma, tinha a propriedade de arrancar pequenas lascas, diminutos fragmentos, de um objeto metálico não encontrava sustentação empírica, pois não havia nenhuma diminuição aparente de peso do objeto. Evidentemente, esse resultado não eliminava a conjectura inicial, já que o efeito poderia ser pequeno demais para ser mensurável.

É, enfim, J. J. Thomson quem explica que, de fato, são ejetadas partículas de um metal exposto à radiação ultravioleta. Essas partículas são elétrons – um “corpúsculo” bem conhecido por ele, seu descobridor.

A Fig. 4.9 mostra um dispositivo típico para a análise do efeito fotoelétrico, como ficou conhecido o fenômeno da emissão de elétrons por um metal quando sobre ele incide radiação de frequência apropriada. Os trabalhos desenvolvidos particularmente por Phillip Lenard (1862-1947), com esse tipo de aparelhagem, conduzem a resultados que evidenciam novas insuficiências da física clássica, em termos explicativos.

⁴⁷ Follower, 1997.

⁴⁸ Bennet, 1969, p. 220.

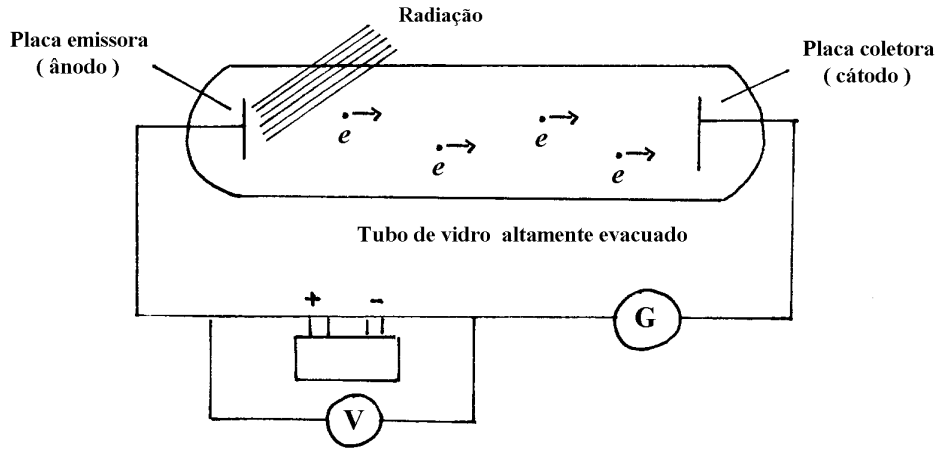


Fig. 4.9 - Tubo de quartzo, em condição de alto vácuo, usado para o estudo do efeito fotoelétrico. O voltímetro mede a tensão nos eletrodos de metal. A inexistência de ar no interior do recipiente assegura que a corrente registrada pelo galvanômetro se deve ao fluxo de elétrons emitidos pelo ânodo sob a ação de radiação ultravioleta.

Assim, ao expor a placa metálica do ânodo à radiação ultravioleta (Fig. 4.9), Lenard constata que o galvanômetro do circuito registra uma corrente de certa intensidade. Essa corrente diminui com a diminuição da frequência da radiação incidente, até se extinguir, por inteiro, para frequências abaixo de um valor limite, chamado frequência de corte.

Com essa experiência, Lenard mostra porque não é com radiação de qualquer frequência que se extrai elétrons de um metal. Para que isso efetivamente ocorra, é preciso fornecer a um elétron energia suficiente para superar as forças de atração coulombiana que o ligam ao metal.

Em termos didáticos, sendo E_ϕ a energia necessária para arrancar um elétron da placa emissora e E a energia da radiação incidente, emerge do ânodo um fotoelétron de energia cinética

$$K = E - E_\phi. \quad (72)$$

Os fotoelétrons de energia cinética máxima correspondem aos elétrons mais fracamente ligados ao metal. Nesse caso,

$$K_{máx} = E - E_{\phi_0}. \quad (73)$$

E_{ϕ_0} é a função trabalho do metal. Essa energia, igual ao menor valor de E_ϕ , depende do material do qual é constituído o eletrodo.

Quando, por outro lado, mantém inalterada a frequência da radiação incidente sobre a placa emissora e aumenta a diferença de potencial entre os eletrodos, Lenard verifica que há uma diminuição na corrente do circuito, devido ao aumento da barreira coulombiana interposta aos elétrons que se dirigem à placa receptora. O valor do potencial de retardamento para o qual a cor-

rente cai a zero é chamado de potencial de corte, V_0 . Sob essa condição, mesmo os elétrons de maior energia cinética não chegam ao cátodo, porque toda a energia que possuem é convertida em trabalho no deslocamento entre os dois eletrodos. Isto é,

$$K_{\text{máx}} = eV_0. \quad (74)$$

Produzindo, a seguir, variações na intensidade da radiação incidente sobre o ânodo, conservando fixa a frequência, Lenard constata que o valor do potencial de corte não se altera frente a essas mudanças. Sendo V_0 constante, também $K_{\text{máx}}$ resulta constante. Isso mostra que a energia adquirida pelos fotoelétrons não depende da intensidade da radiação. Variações na intensidade da radiação produzem, apenas, um número maior ou menor de fotoelétrons.

Esse resultado não pode ser entendido sob o referencial da física clássica. É certo que os físicos da época não sabiam se os elétrons de um metal podiam se movimentar livremente através da rede cristalina ou se estavam ligados aos átomos do material. De qualquer modo, não havia dúvida sobre o que se deveria encontrar em um processo de transferência de energia de uma onda eletromagnética para um elétron: nessa interação, o campo elétrico oscilante da onda colocaria o elétron em movimento vibratório forçado, com amplitude proporcional à amplitude do campo elétrico (A_E). Essa amplitude é proporcional à raiz quadrada da intensidade da radiação eletromagnética (I).

Como a energia cinética média de um objeto em movimento harmônico simples é proporcional ao quadrado da amplitude de vibração (A), obtém-se

$$\bar{K} \propto A^2 \propto A_E^2 \propto I. \quad (75)$$

4.6 O quantum de luz

Em 1905, Albert Einstein (1879-1955) produziu cinco notáveis artigos, publicados na mais conceituada revista alemã de Física, o *Annalen der Physik*. Em carta endereçada a seu amigo Conrad Habicht (datada de 18 ou 25 de maio), ele diz o seguinte sobre os quatro primeiros:

Eu lhe prometi quatro trabalhos [...], o primeiro dos quais poderei mandar-lhe logo, pois em breve receberei as reproduções gratuitas. O artigo trata da radiação e das propriedades energéticas da luz e é muito revolucionário, como você verá. O segundo artigo é uma determinação dos tamanhos reais dos átomos a partir da difusão e da viscosidade de soluções diluídas de substâncias neutras. O terceiro, baseado na hipótese da teoria [cinética] molecular do calor, prova que corpos da ordem de magnitude de $1/1000$ mm, suspensos em líquidos, já devem executar um movimento aleatório observável, produzido pelo movimento térmico; de fato, os fisiologistas observaram movimentos de pequenos corpos inanimados em suspensão, os quais eles chamam ‘movimento molecular browniano’. O quarto artigo, neste momento apenas um rascunho grosseiro, é uma eletrodinâmica de corpos em movimento que

emprega uma modificação da teoria do espaço e do tempo; a parte puramente cinemática desse trabalho certamente será de seu interesse.⁴⁹

Em nova carta a Habicht, alguns meses depois, ele assim caracteriza o quinto artigo:

Também ocorreu-me uma consequência complementar do trabalho sobre eletrodinâmica. O princípio da relatividade, em conjunto com as equações de Maxwell, exige que a massa seja uma medida direta da energia contida em um corpo; a luz transporta massa com ela. Uma diminuição observável de massa deve ocorrer no caso do rádio. O argumento é divertido e sedutor; mas, por tudo o que sei, o Senhor poderia estar zombando a respeito disso e puxando-me pelo nariz.⁵⁰

O primeiro artigo, “Sobre um ponto de vista heurístico a respeito da produção e transformação da luz”⁵¹, é o primeiro trabalho de Einstein sobre a hipótese do quantum de luz⁵². Logo no início, ele destaca a profunda diferença formal entre os conceitos teóricos desenvolvidos para o estudo dos gases e de outros corpos ponderáveis, a partir da atomicidade da matéria, e a teoria de Maxwell dos processos eletromagnéticos, que sob o conceito de onda descreve os campos por meio de funções matemáticas contínuas.

De fato, o programa iniciado por Maxwell e Boltzmann para dar bases mecânicas à termodinâmica, através da aplicação de métodos estatísticos a imensos aglomerados de partículas, estava se mostrando extremamente eficaz. Por outro lado, o eletromagnetismo maxwelliano se estruturava como um sólido corpo teórico capaz de fornecer explicações para um amplo domínio de fenômenos não mecânicos.

Referindo-se especificamente à abordagem do conceito de energia nessas duas teorias, Einstein diz que:

De acordo com a teoria de Maxwell, a energia é considerada uma função espacial contínua para todos os fenômenos puramente eletromagnéticos e, portanto, também para a luz, enquanto, de acordo com o ponto de vista atual dos físicos, a energia de um corpo ponderável deve ser representada como uma soma sobre os átomos e elétrons.⁵³

Depois de ressaltar que na teoria maxwelliana a energia emitida por uma fonte puntiforme se espalha de forma contínua sobre um volume sempre crescente, e que o sucesso dessa teoria na descrição de fenômenos puramente ópticos permite afirmar que ela “provavelmente nunca será substituída por outra teoria”, Einstein aponta as suas limitações, apresentando em seguida uma proposição revolucionária, que ele justifica e desenvolve ao longo do artigo:

⁴⁹ Stachel, 2001, p. 18-19.

⁵⁰ Ibid., p.19.

⁵¹ Einstein, 1905, p. 202-222.

⁵² Os demais trabalhos, em ordem cronológica, são: “Uma nova determinação das dimensões moleculares” (artigo relativo à tese de doutoramento, de Einstein), “Sobre o movimento de pequenas partículas em suspensão dentro de líquidos em repouso, tal como exigido pela teoria cinético-molecular do calor”, “Sobre a eletrodinâmica dos corpos em movimento”, “A inércia de um corpo depende de seu conteúdo de energia?”.

⁵³ Einstein, 1905, p. 201.

Deve-se ter em mente, porém, que as observações ópticas referem-se a médias temporais, e não a valores instantâneos; e é bastante concebível, a despeito da confirmação experimental completa da teoria da difração, reflexão, refração, dispersão, etc., que a teoria da luz, operando com funções espaciais contínuas, leve a contradições quando aplicada aos fenômenos de emissão e transformação da luz.

De fato, parece-me que as observações da radiação de corpo negro, fotoluminescência, produção de raios catódicos por luz ultravioleta e outros fenômenos associados à emissão ou transformação da luz podem ser mais facilmente entendidos se admitirmos que a energia da luz é distribuída de forma descontínua no espaço. De acordo com a hipótese aqui considerada, na propagação de um raio de luz emitido por uma fonte puntiforme, a energia não é continuamente distribuída sobre volumes cada vez maiores de espaço, mas consiste em um número finito de quanta de energia, localizados em pontos do espaço que se movem sem se dividir e que podem ser absorvidos ou gerados somente como unidades integrais.⁵⁴

Em sua análise da radiação do corpo negro, Einstein obtém a função de distribuição de Rayleigh-Jeans a partir da teoria de Maxwell e da mecânica estatística clássica (fazendo uso do teorema da equipartição da energia), um resultado amplamente corroborado pela evidência experimental dentro de seu limite de validade (que corresponde ao comportamento assintótico da fórmula de Planck para grandes comprimentos de onda e altas temperaturas). Segundo Einstein, “quanto maior a densidade de energia e o comprimento de onda da radiação, mais razoáveis se mostram os fundamentos teóricos que temos utilizado; entretanto, eles falham completamente no caso de pequenos comprimentos de onda e de densidades de radiação baixas”.⁵⁵

Voltando-se então para a região de alta frequência, no domínio de validade da lei de distribuição de Wien, na qual o quantum de ação desempenha um papel relevante na descrição dos fenômenos envolvendo a interação da radiação com a matéria, Einstein mostra que a entropia da radiação monocromática de densidade suficientemente baixa varia com o volume da mesma forma que a entropia de um gás ideal ou de uma solução diluída.

Uma radiação de energia E com frequências entre ν e $\nu + d\nu$, ocupando um volume V , tem entropia

$$S = -\frac{E}{\beta\nu} \left[\ln \frac{E}{V\alpha\nu^3 d\nu} - 1 \right], \quad (76)$$

onde α e β são as constantes que aparecem na lei de Wien, eq.(65),

$$u(\nu, T) = \alpha\nu^3 e^{-\beta\nu/T}. \quad (77)$$

⁵⁴ Ibid., p. 202.

⁵⁵ Ibid., p. 207.

Portanto, a variação na entropia da radiação quando o volume varia de V_0 para V é

$$S - S_0 = \frac{E}{\beta\nu} \left[\ln \frac{E}{V_0 \alpha \nu^3 d\nu} - 1 - \ln \frac{E}{V \alpha \nu^3 d\nu} + 1 \right],$$

$$S - S_0 = \frac{E}{\beta\nu} \ln \frac{V}{V_0}. \quad (78)$$

Einstein, então, interpreta essa expressão de acordo com o “princípio de Boltzmann”, segundo o qual a entropia de um sistema em um certo estado é uma função da probabilidade de ocorrência desse estado. Como cada aumento de entropia de um gás de partículas é concebido como uma transição para um estado de probabilidade mais alta, se S_0 denotar a entropia de um dado estado inicial e W for a probabilidade relativa a um estado de entropia S , resulta

$$S - S_0 = \frac{R}{N} \ln W. \quad (79)$$

R e N são, respectivamente, a constante universal dos gases e o número de Avogadro.

A relação (78) pode ser reescrita como:

$$S - S_0 = \frac{R}{N} \frac{N}{R} \frac{E}{\beta\nu} \ln \frac{V}{V_0},$$

$$S - S_0 = \frac{R}{N} \ln \left(\frac{V}{V_0} \right)^{\frac{N}{R} \frac{E}{\beta\nu}}. \quad (80)$$

Da igualdade das equações (79) e (80), Einstein infere que:

(...) se a radiação monocromática de frequência ν e energia E for encerrada (por paredes refletoras) no volume V_0 , a probabilidade de que, em um instante aleatoriamente escolhido, a energia total da radiação se encontre na porção V do volume V_0 é

$$W = \left(\frac{V}{V_0} \right)^{\frac{N}{R} \frac{E}{\beta\nu}} \quad (81)$$

A partir disso, podemos concluir também que a radiação monocromática de baixa densidade (dentro dos limites de validade da fórmula de radiação de Wien) comporta-se termodinamicamente como se ela consistisse em quanta de energia mutuamente independentes, de magnitude $R\beta\nu/N$.⁵⁶

$R\beta/N$ é a constante de Planck. Deduz-se isso sabendo que $R/N = c^3 \alpha / 8\pi\beta$ e $\alpha = 8\pi h / c^3$:

⁵⁶ Ibid., p. 214-215.

$$\frac{R\beta}{N} = \frac{c^3}{8\pi} \frac{8\pi h}{c^3},$$

$$\frac{R\beta}{N} = h. \quad (82)$$

Assim, Einstein explica que as dificuldades encontradas pela teoria eletromagnética para explicar uma série de fenômenos, como o efeito fotoelétrico, devem-se à concepção equivocada de que a energia da luz está continuamente distribuída no espaço.

Para Einstein, a luz, como toda onda eletromagnética, é constituída por corpúsculos de energia $h\nu$. Com esta revolucionária hipótese que vincula a frequência de uma onda à energia de um corpúsculo, Einstein explica porque a energia adquirida pelos fotoelétrons nos experimentos de Lenard não depende da intensidade da radiação incidente e porque há uma frequência de corte abaixo da qual não há emissão de elétrons por uma superfície.

À luz das idéias de Einstein, as equações (72) e (73) podem ser escritas como

$$K = h\nu - E_{\phi}, \quad (83)$$

$$K_{m\acute{a}x} = h\nu - E_{\phi_0}. \quad (84)$$

Quando absorve energia (suficiente) de um quantum de radiação, um elétron abandona o metal. A energia mínima para que isso ocorra é

$$0 = h\nu_0 - E_{\phi_0},$$

$$E_{\phi_0} = h\nu_0. \quad (85)$$

ν_0 é a frequência de corte.

De (85) em (84),

$$K_{m\acute{a}x} = h\nu - h\nu_0. \quad (86)$$

A Fig. 4.10 mostra a energia cinética máxima dos fotoelétrons em função da frequência da radiação incidente. Abaixo da frequência de corte, ν_0 , não há emissão fotoelétrica.

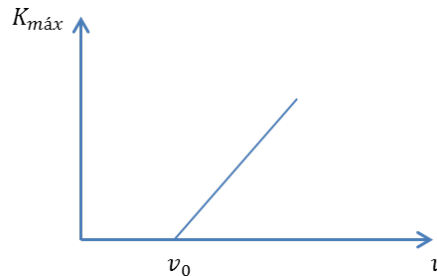


Fig. 4.10 - Energia cinética máxima dos fotoelétrons em função da frequência da radiação incidente. Abaixo da frequência de corte, ν_0 , não há emissão fotoelétrica.

4.7 Reações aos quanta de luz

A hipótese do quantum de luz, definido originalmente como um pacote de energia, foi recebida com ceticismo pelos cientistas em geral. É importante ressaltar que o conceito de fóton – com energia e momento bem definidos – só emergiu de forma gradual. O próprio Einstein não discutiu o momento do “fóton” até 1917.⁵⁷

Conforme o físico e historiador da ciência Abraham Pais (1918-2000),

(...) quando Planck introduziu o quantum para descrever as propriedades espectrais da radiação pura, fê-lo por um processo de quantização aplicado à matéria, aos seus osciladores materiais. Ele ignorava que a sua proposta implicava a necessidade de rever o próprio campo clássico da radiação. Seu raciocínio declarado envolvia apenas uma modificação na interação entre matéria e radiação. Isto não pareceu muito irrealista, pois, de qualquer modo, o problema da interação estava cheio de obscuridades. Em contrapartida, quando Einstein propôs o quantum de luz, ousou mexer nas equações de Maxwell para os campos livres, considerados, com boas razões, como muito mais bem compreendidas. Por conseguinte, pareceu menos repugnante aceitar os devaneios de Planck do que os de Einstein.⁵⁸

Em discussão que se seguiu à palestra “Sobre o desenvolvimento das nossas concepções sobre a natureza e a constituição da radiação”, proferida por Einstein em 1909, Planck esclarece aonde se deve buscar o significado do quantum elementar de ação:

Talvez se possa assumir que um ressonador oscilante não possua uma energia continuamente variável, mas que sua energia seja um múltiplo simples de um quantum elementar. Eu creio que, quando se usa esta lei, pode-se chegar a uma teoria da radiação satisfatória. Agora, a pergunta é sempre: como se visualiza algo como isto? Ou seja, exige-se um modelo mecânico ou eletrodinâmico de um tal ressonador. Mas na mecânica e na eletrodinâmica atual não temos elementos discretos de ação e, portanto, não podemos produzir um modelo mecânico ou eletrodinâmico. Assim, mecanicamente isto parece impossível e precisamos nos acostumar com isto. Também nossas tentativas de representar mecanicamente o éter luminífero foram totalmente frustradas. Também houve tentativas de querer conceber mecanicamente a corrente elétrica e pensou-se na comparação com uma corrente de água⁵⁹, mas também se teve que desistir disto, e, como nos acostumamos com isso, nós também precisaremos nos acostumar com um tal ressonador. Certamente esta teoria teria que ser ainda muito mais elaborada em detalhe do que ocorreu até o momento; talvez um outro seja mais feliz com isso do que eu. Em todo o caso, eu acho que se deveria inicialmente tentar transferir toda a dificuldade da teoria quântica para o

⁵⁷ Pais, 1995, p. 425.

⁵⁸ Ibid., p. 455.

⁵⁹ Aqui Planck parece estar se referindo a um dos trabalhos iniciais de Maxwell (*On Faraday's line of force*, de 1855), no qual ele estabelece analogias entre conceitos do eletromagnetismo e da hidrodinâmica, sob o pressuposto de que as forças eletromagnéticas se transmitem de forma contígua.

âmbito da *interação* entre a matéria e a energia radiante; então os processos no vácuo puro ainda poderiam ser explicados, por enquanto, com as equações de Maxwell.⁶⁰

Já Johannes Stark (1874-1957) mostra-se inclinado a aceitar os quanta de luz, depois de um período inicial de relutância; mas ele é uma das honrosas exceções:

Originalmente, eu também era da opinião de que, por hora, poderíamos nos restringir em reduzir a lei elementar a um certo modo de ação específico dos ressonadores. Mas eu acredito, sim, que exista um fenômeno que leve à conclusão de que a radiação eletromagnética desprendida da matéria deve ser imaginada como concentrada no espaço. Pois esse é o fenômeno de que a radiação eletromagnética que se afasta de um tubo de raios-X para o espaço circundante ainda pode ter ação concentrada sobre um único elétron, mesmo a grandes distâncias, de até 10 m. Eu creio que este fenômeno representa a razão para questionar se a energia da radiação eletromagnética não deve ser concebida como concentrada mesmo lá onde ela aparece desprendida da matéria.⁶¹

Como já havia enfatizado Einstein na palestra, fazendo uma analogia com os corpúsculos newtonianos de luz:

Parece que a teoria da emissão de Newton contém mais verdade do que a teoria ondulatória, já que, segundo a primeira, a energia que é atribuída a uma partícula da luz na emissão não é espalhada sobre o espaço infinito, mas permanece disponível para um processo elementar de absorção.⁶²

De fato, após ser gerado por uma fonte, cada fóton mantém incólume a sua energia inicial até interagir com a matéria. A redução da intensidade de um feixe desses corpúsculos se deve a rarefação na concentração de fótons.⁶³

Niels Bohr (1885-1962), Max von Laue (1879-1960) e Arnold Sommerfeld (1868-1951), entre tantos outros, opuseram-se ao quantum de luz de Einstein. Robert Millikan fala da “audaz para não dizer temerária hipótese de um corpúsculo eletromagnético de luz”, afirmando que passou dez anos de sua vida testando a relação

$$K = h\nu - E_{\phi}, \quad (87)$$

antes de aceitá-la. “Contrariando minhas expectativas, em 1915 fui compelido a validá-la sem ambiguidade, apesar de seu caráter irrazoável, pois parecia violar tudo o que sabíamos sobre a interferência da luz”⁶⁴.

A ampla aceitação dos fótons na física (nome dado aos quanta de luz após 1926), dá-se a partir dos estudos experimentais de Arthur H. Compton (1892-1962). Para explicar teoricamente o espalhamento de raios X pela matéria (por alvos de grafite), Compton admite que os raios X

⁶⁰ Einstein, 1909, p. 84-85.

⁶¹ Ibid., p. 85.

⁶² Ibid., p. 81.

⁶³ Dionísio, 2005, p. 157.

⁶⁴ Pais, 1995, p. 423.

são constituídos por fótons que são espalhados por elétrons. Em seu notável trabalho, ele faz uso de relações relativísticas sobre a conservação da energia e do momento envolvendo esses corpúsculos de luz.



Fig. 4.11 - Laureados com o Nobel (da esquerda para a direita): Walther Nernst, Albert Einstein, Max Planck, Robert A. Millikan e Max von Laue, em um jantar dado pelo Professor von Laue em Berlim, em 11 de novembro de 1931.⁶⁵

4.8 Referências Bibliográficas

ALONSO, M.; FINN, E. J. **Fundamental university physics: III Quantum and statistical physics**. Massachusetts: Addison-Wesley, 1969.

BENNET, G. A. G. **Electricity and modern physics**. London: Edward Arnold, 1969.

CORBISIMAGES, 2015: www.corbisimages.com

DIONÍSIO, P. H. Albert Einstein e a física quântica. **Caderno Brasileiro de Ensino de Física**, v. 22, n. 2, p. 147-164, 2005.

EISBERG, R.; RESNICK, R. **Física quântica: átomos, moléculas, sólidos, núcleos e partículas**. Rio de Janeiro: Campus, 1979.

EINSTEIN, A. (1909) Sobre o desenvolvimento das nossas concepções sobre a natureza e a constituição da radiação. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 27, n. 1, p. 77-85, 2005.

EINSTEIN, A. (1905) Sobre um ponto de vista heurístico a respeito da produção e transformação da luz. In: STACHEL, J. (org.) **O ano miraculoso de Einstein: cinco artigos que mudaram a face da física**. Rio de Janeiro: Editora UFRJ, 2001.

⁶⁵ The Nobel Prize in Physics, 1918.

FOWLER, M. **The photoelectric effect**, 1997.

http://galileo.phys.virginia.edu/classes/252/photoelectric_effect.html

HEISENBERG, W.; BORN, M.; SCHRÖDINGER, E.; AUGER, P. **Problemas da física moderna**. São Paulo: Perspectiva, 1969.

JUNGNICKEL, C.; McCORMMACH, R. **Intellectual mastery of nature: theoretical physics from Ohm to Einstein**. Chicago: The University of Chicago Press, v. 2, 1984.

KUHN, T. S. **La teoría del cuerpo negro y la discontinuidad cuántica, 1894-1912**. Madrid: Alianza Universidad, 1987.

MARTINS, R. C. Planck e o nascimento da mecânica quântica: sugestões para estudo de condicionantes históricos recentes. In: EVORA, F. R. R. **Século XIX: o nascimento da ciência contemporânea**. Campinas: UNICAMP, Centro de Lógica, Epistemologia e História da Ciência, 1992.

NEWTON, I. **Óptica**. São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo, 2002.

OSADA, J. **Evolução das idéias da física**. São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo, 1972.

PAIS, A. **“Sutil é o Senhor”... : a ciência e a vida de Albert Einstein**. Rio de Janeiro: Nova Fronteira, 1995.

PLANCK, M. **Autobiografía científica y últimos escritos**. Madrid: Nivola, 2000a.

PLANCK, M. Sobre um aperfeiçoamento da equação de Wien para o espectro. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 22, n. 4, p. 536-537, 2000b.

PLANCK, M. Sobre a lei de distribuição de energia no espectro normal. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 22, n. 4, p. 538-542, 2000c.

PLANCK, M. The genesis and present state of development of the quantum theory (1918). **Nobel Lectures, Physics 1901-1921**, Elsevier Publishing Company, Amsterdam, 1967.

RON, J. M. S. **Historia de la física cuántica: el período fundacional (1860-1926)**. Barcelona: Crítica, 2001.

RUTHERFORD, F. J.; HOLTON, G.; WATSON, F. G. **The project physics course**. New York: Holt, Rinehart & Winston, 1970.

SCIENCEPHOTOLIBRARY, 2015: www.sciencephoto.com

SEGRÈ, E. **Dos raios X aos quarks: físicos modernos e suas descobertas**. Brasília: Universidade de Brasília, 1987.

STACHEL, J. (org.) **O ano miraculoso de Einstein: cinco artigos que mudaram a face da física**. Rio de Janeiro: Editora UFRJ, 2001.

STUDART, N. A invenção do conceito de quantum de energia segundo Planck. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 22, n. 4, p. 523-535, 2000.

VEGUILLAS, L. N. Física cuántica y física estadística: um matrimonio de conveniência? In: RON, J. M. S. (Ed.). **El siglo de los cuantos**. Madrid: España Nuevo Milênio, 2001. p. 35-57.

ZANETIC, J.; MOZENA, E. R. **FMT 405 – Evolução dos Conceitos da Física: alguns tópicos de história da física**. Notas de aula, 2ª parte, 1º semestre de 2004, Instituto de Física, USP, 2004.

Capítulo 5

Ó átomo de Bohr

5.1 Introdução

A descoberta dos primeiros elementos radioativos no final do século XIX torna inequívoca a complexidade do átomo. O elétron é um dos componentes dessa misteriosa e fascinante estrutura, mas ele não pode ser o único, pois a estabilidade dos sistemas atômicos, em geral, deve demandar um equilíbrio entre as cargas negativas e uma quantidade equivalente de carga positiva. Contudo, o fenômeno da radioatividade contraria a “regra geral”, evocando intrigantes questionamentos:

- Qual a natureza da radiação emitida pelas substâncias radioativas?
- Qual a causa dessa emissão, da instabilidade de certos elementos?
- De onde provém a energia radiada, que se mostra contínua e aparenta não ter limites?

Deve-se ou não questionar a validade do princípio da conservação da energia no âmbito desses processos?

As respostas para essas e outras perguntas demandam um modelo para o átomo. Nesse empreendimento, os resultados da investigação experimental iluminam o pensamento, apontam caminhos, corroboram ou refutam hipóteses, suscitam novos problemas e conjecturas, ressaltam, enfim, o sempre produtivo e indispensável diálogo entre a experimentação e as convicções teóricas do pesquisador, na busca incessante do conhecimento.

A radiação emitida pelo urânio (principalmente) é fonte de muitos estudos. Investigando a sua absorção pela matéria, Ernest Rutherford (1871-1937) conclui, em 1898, que ela é composta por dois diferentes tipos de raios, que ele denomina de alfa e beta.

A partir da análise dos desvios de raios beta por campos magnéticos, Henri Becquerel (1852-1908) e Friedrich Giesel (1852-1927), em trabalhos independentes, mostram que esses raios são elétrons de altas energias. Marie Curie (1867-1934), Pierre Curie (1859-1906) e Wilhelm Wien (1864-1928), entre outros, corroboram este resultado.

Além dos raios alfa e beta, o químico e físico francês Paul U. Villard (1860-1934) constata, em 1900, que o urânio emite uma radiação que não é defletida por um campo magnético. Em 1910 William H. Bragg (1862-1942) mostra que esses raios (também emitidos por outros elementos radioativos e chamados de raios gama), de energia comparável ou superior aos raios X, não eram constituídos por partículas, como inicialmente se pensava, já que produziam a ionização de gases de forma similar aos raios X. Manifestavam-se, assim, como uma onda eletromagnética

Quanto aos raios alfa, eram ainda uma incógnita, pois inicialmente não havia consenso sobre se esses raios sofriam ou não deflexão na presença de um campo magnético. Com a colaboração de Frederick Soddy (1877-1956), Rutherford mostra que esses raios, efetivamente, sofriam pequenos desvios sob a ação de um campo magnético, consistentes com o de corpúsculos carregados positivamente, cuja carga era semelhante a do hélio ionizado (duplamente). Entre 1903 e

1904, isso estava suficientemente claro para Rutherford. A análise espectroscópica dessas partículas confirmava isso.

Através de uma série de estudos, Rutherford e Soddy expressam a transmutação das substâncias radioativas, e que o decaimento radioativo de um grande número de átomos de um mesmo elemento ocorre com uma probabilidade bem definida.

Essa probabilidade é característica da substância examinada e não depende de nada mais, conforme tinha sido claramente demonstrado por Rutherford em 1900. Foi uma idéia brilhante e revolucionária, mas nela estava contida a transmutação de átomos, algo que até mesmo Rutherford hesitava em mencionar, porque soava muito parecido com alquimia. De fato, quando ele informou a seus colegas de Montreal o que havia descoberto e explicou os fenômenos, eles o aconselharam a usar de prudência quando apresentasse as provas, a fim de não ser considerado louco. Mas os fatos estavam ali e não podiam ser refutados.¹

Paralelamente a essas descobertas, delineiam-se os primeiros modelos atômicos. Em uma publicação de 1904, o físico japonês Hantaro Nagaoka (1865-1950) designa pelo nome de sistema saturniano um modelo de átomo constituído por um corpúsculo central carregado positivamente e circundado por anéis de elétrons em movimento uniforme. Com esse modelo, mas em termos bastante incipientes, ele tenta interpretar: a) os espectros ópticos, atribuindo as linhas espectrais a oscilações desses anéis e b) a emissão radioativa de partículas β por átomos pesados, vinculando o decaimento à quebra do anel exterior de elétrons do átomo pesado.²

A formação núcleo-planetária de Nagaoka, já antecipada por Jean Perrin (1870-1942) em 1901, tem como problema central a questão da sua estabilidade, já que cargas elétricas aceleradas emitem radiação. Nesse caso, até o eventual colapso dessas estruturas mecânico-elétricas, haveria energia emitida em todas as frequências. Essa conjectura teórica não tem amparo na experiência, como evidenciam os espectros de linha dos elementos químicos, que explicitam a emissão de radiação em frequências bem definidas. Admitir que a perda de radiação não é significativa, considerando que os elétrons absorvem radiação uns dos outros, parecia uma hipótese pouco plausível.

O certo é que alguns cientistas apostavam no sucesso desse tipo de modelo, procurando uma solução para as incompatibilidades existentes entre a gravitação e o eletromagnetismo. Entretanto, novas e não respondidas perguntas aparecem quando se tenta conceber o microcosmo nos mesmos termos do macrocosmo, com seus conceitos, leis e princípios físicos já bem consolidados, ou, ao menos, de ampla aceitação.

A forma particular das órbitas dos planetas e satélites depende da história pregressa do sistema solar. Por conseguinte, a concepção do átomo como um sistema solar em miniatura,

¹ Segrè, 1987, p. 57.

² Rosenfeld, 1963, p. 31.

regido pelas leis da mecânica clássica, deveria também tornar o átomo dependente de sua história, sensível, portanto, a perturbações que alterariam irreversivelmente as dimensões das órbitas eletrônicas.

Como se explica que os átomos mantenham a sua identidade em condições bastante diversificadas de temperatura e pressão? Os átomos de um elemento a céu aberto ou nas profundezas da terra são exatamente os mesmos. E o que dizer dos processos de mudanças de estado físico da matéria? Uma fusão seguida de uma diminuição de temperatura apropriada restaura a forma sólida de uma substância. De alguma maneira, então, os átomos preservam as suas propriedades, mesmo à luz de grandes transformações.

Portanto, no que tange a perturbações, as órbitas eletrônicas apresentam um comportamento diferente das órbitas dos corpos celestes. Não fosse assim, os átomos não teriam identidade própria, pois seria remota a probabilidade de encontrar dois átomos de um dado elemento com a mesma estrutura.

O modelo atômico proposto por William Thomson (1824-1907), em 1902, difere dos que buscam analogia com o sistema planetário newtoniano. Para ele, o átomo é constituído por uma nuvem de eletricidade positiva, distribuída uniformemente em um volume esférico, no interior da qual se acham os elétrons. A carga líquida do sistema é nula.

Em 1903, J. J. Thomson (1856-1940) concebe (de forma independente) um modelo essencialmente idêntico ao de Lord Kelvin (William Thomson). Como o átomo é eletricamente neutro e existem elétrons em seu interior, há cargas positivas que as contrabalançam. Desconhecendo a distribuição dessas cargas, Thomson imagina o átomo como uma esfera de eletricidade positiva, de densidade uniforme e raio igual às dimensões atômicas. Os elétrons encontram-se incrustados nessa esfera, como passas em um pudim (Fig. 5.1). Sobre cada elétron, equilibram-se a força atrativa, proveniente da carga positiva, e as forças repulsivas, exercidas pelos demais elétrons.

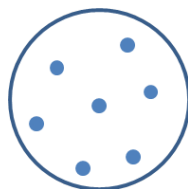


Fig. 5.1 - O modelo do pudim de passas, de J. J. Thomson.

Alguns meses depois, Thomson propõe uma variante desse seu modelo para tentar explicar a emissão de luz e de raios X pelos átomos, considerando que os elétrons se movimentam sem resistência no meio positivo, em trajetórias circulares, coplanares³. Agora, para Thomson, os elétrons vibram; as vibrações dos anéis internos explicariam a emissão dos raios X e a dos anéis externos a de luz visível.

³ Pullman, 1998, p. 259; Heilbron, 1981, p. 224.

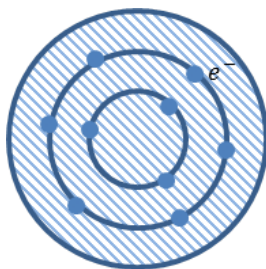


Fig. 5.2 - O átomo, segundo J. J. Thomson.⁴

De acordo com Thomson, os elétrons deviam concentrar a quase totalidade da massa de um átomo. Como chegou a escrever, “existe espaço suficiente para 1700 elétrons em um átomo de hidrogênio”⁵. Ele abandona essa concepção em 1906, associando a maior parte da massa de um átomo à eletricidade positiva, quando percebe que o número de elétrons em um átomo deve ser da ordem do número atômico.

Um aspecto bastante peculiar dos modelos atômicos de J. J. Thomson e de William Thomson é a flagrante assimetria entre a estrutura granular atribuída à carga negativa e o contínuo da carga positiva.

O átomo de Perrin, com cargas negativas orbitando ao redor de um corpúsculo central positivamente carregado, é retomado por Rutherford, a partir da refutação do modelo de J. J. Thomson. O episódio que deflagra o início do processo de rejeição desse modelo é o resultado de um experimento realizado por Ernest Marsden (1889-1970) e Hans Geiger (1882-1945) em 1911.

Ao investigarem o espalhamento de partículas alfa por uma folha fina de metal, Marsden e Geiger constatam que a grande maioria das partículas atravessava a lâmina afastando-se muito pouco de suas trajetórias primitivas. Contudo, algumas delas apresentavam grandes e inesperados desvios, e umas poucas voltavam para trás.

A surpresa de Rutherford com o relato do experimento pode ser bem avaliada quando, alguns anos depois, ao se reportar a este resultado, ele diz que foi como se lhe tivessem dito que “ao atirar em uma folha de papel a bala tivesse ricochetead”.

O modelo de J. J. Thomson não podia explicar os grandes desvios, pois não há concentrações localizadas nem de massa e nem de carga positiva em seu átomo. Assim, o que estaria produzindo esses desvios?

Detendo-se sobre esse problema, Rutherford conclui que há um diminuto, mas intenso, centro de espalhamento nos átomos do metal, que concentra quase toda a sua massa e, também, um grande volume com uma reduzida densidade de partículas, que é onde se localizam os elétrons que giram em torno do núcleo⁶ do átomo.

⁴ Adaptada de Duquesne, 1986, p. 15.

⁵ Pullman, 1998, p. 259.

⁶ Termo cunhado por Rutherford e usado, pela primeira vez, em outubro de 1912.

As figuras 5.3 e 5.4 ilustram, respectivamente, o espalhamento de partículas alfa pela matéria, segundo os modelos de J. J. Thomson e de Rutherford.

Para Rutherford, a atração eletrostática entre o corpúsculo positivo e os elétrons negativos conferia ao sistema a força centrípeta necessária à sua estabilidade mecânica. Mas e quanto à emissão de radiação pelos elétrons acelerados? Rutherford é apenas mais um entre aqueles que não possuem resposta a essa questão. Ela demanda uma ampla revisão de conceitos da física clássica. O quantum elementar de ação de Max Planck (1858-1947) está na rota de caminhos nunca antes imaginados.

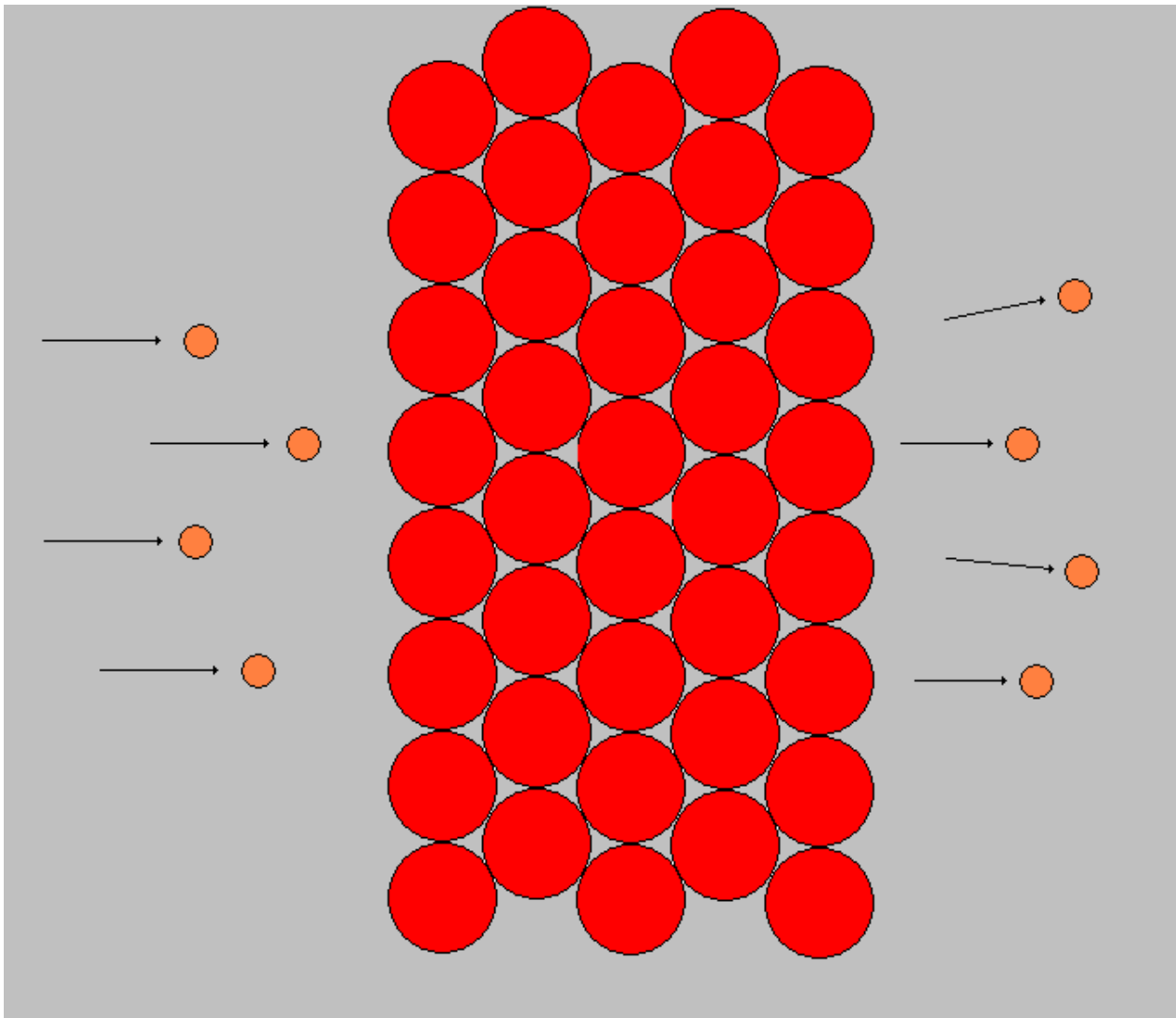


Fig. 5.3 - Previsão teórica do espalhamento das partículas alfa, no experimento de Marsden e Geiger, de acordo com o modelo de Thomson.

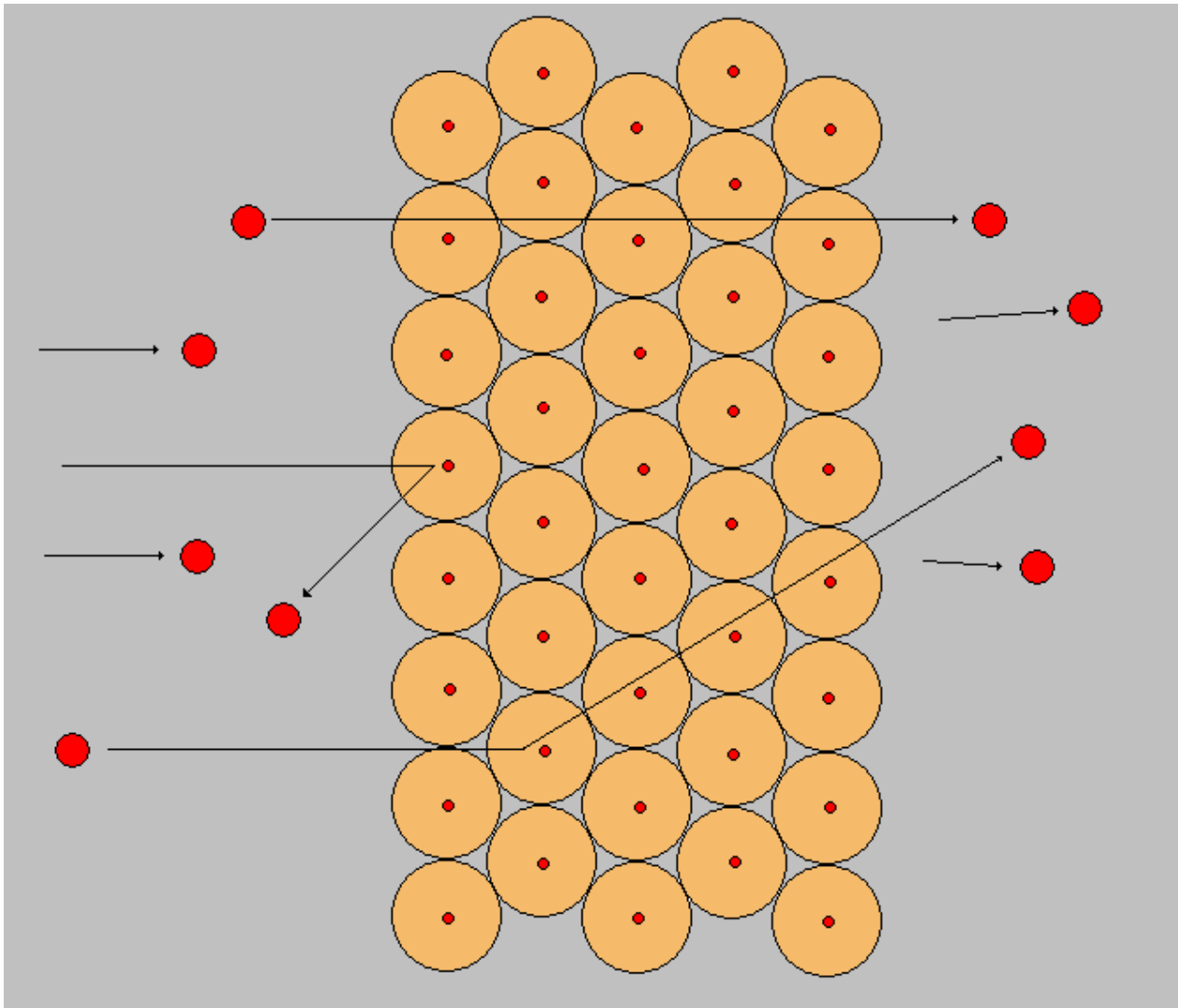


Fig. 5.4 - O modelo de Rutherford para o espalhamento das partículas alfa, no experimento de Marsden e Geiger.



Fig. 5.5 - J. J. Thomson e Rutherford.⁷

⁷ CorbesImages, 2015.

5.2 Os postulados de Bohr

Em setembro de 1911 Niels Bohr (1885-1962), um jovem dinamarquês recém doutor, recebe uma bolsa de estudos para trabalhar com J. J. Thomson no laboratório Cavendish, em Cambridge.

Conta-se que o primeiro encontro entre Bohr e Thomson foi um desastre. Ele teria entrado na sala, aberto o livro escrito por Thomson, “Condução da eletricidade em gases”, apontado uma fórmula e dito polidamente: “Isto está errado”. Sobre esse episódio malsucedido, Bohr registraria, pouco antes de sua morte: “Considerava Cambridge o centro da Física, e Thomson, o mais maravilhoso dos homens. Fiquei desapontado ao perceber que ele não estava interessado em saber se havia erros em seus cálculos. A falta também foi minha. Não tinha grande conhecimento do inglês e portanto não soube me expressar adequadamente”.⁸

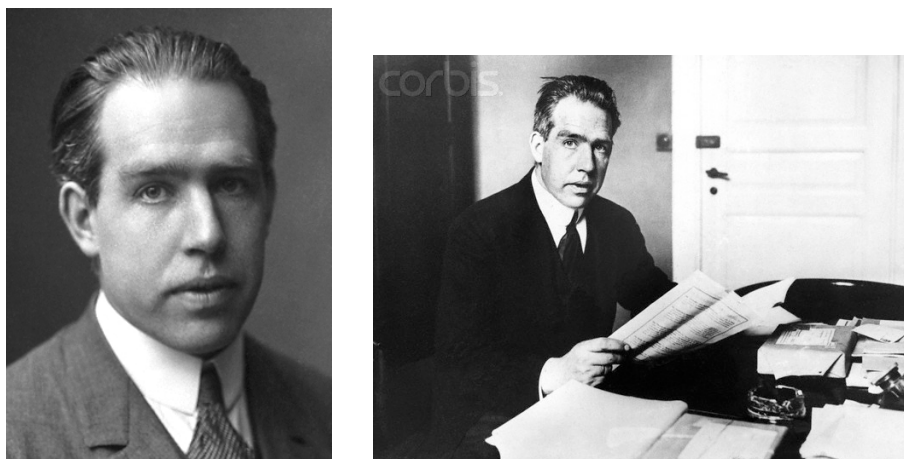


Fig. 5.6 - Niels Henrik David Bohr.^{9,10}

As divergências de Bohr com o modelo atômico de Thomson tornam curto o seu período de permanência em Cambridge. Em março do ano seguinte, Bohr fixa residência em Manchester, para desenvolver estudos com outro gigante da física e ex-aluno de Thomson – Ernst Rutherford.

No laboratório de Rutherford, Bohr se familiariza com a radioatividade, fazendo cursos e realizando experimentos, alguns deles relativos à incidência de raios alfa sobre a matéria. Contudo, o modelo saturniano de Rutherford era claramente insatisfatório para Bohr (e também para o próprio Rutherford, tendo em vista os problemas de instabilidade que gerava).

Inteiramente imerso em suas pesquisas sobre a radioatividade, o quantum de ação não se mostrava relevante para os estudos de Rutherford, e para o seu modelo atômico. Mas Bohr não pensava assim. De algum modo, devia estar reservada à constante de Planck um papel central na

⁸ Abdalla, 2002, p. 31.

⁹ The Nobel Prize in Physics, 1922.

¹⁰ CorbisImages, 2015.

estabilidade do átomo¹¹.

Retornando à Copenhague, Niels Bohr apresenta uma desconcertante e inovadora teoria sobre a estrutura atômica da matéria em uma série de três artigos publicados no periódico *Philosophical Magazine*, nos meses de julho, setembro e novembro de 1913, sob o título genérico “Sobre a constituição de átomos e moléculas”.¹² Contextualizam o quadro teórico e experimental em que se inserem as suas idéias:

- os estudos de Planck sobre a radiação do corpo negro;
- a teoria de Einstein do efeito fotoelétrico;
- as experiências e o modelo atômico de Rutherford;
- resultados empíricos sobre espectros de emissão de vários elementos químicos.

No primeiro artigo da trilogia, Bohr destaca a importância do modelo atômico de Rutherford na explicação dos resultados das experiências de dispersão de raios α pela matéria. Entretanto, a existência de um núcleo central carregado positivamente e “sede da parte essencial da massa do átomo”, circundado por cargas negativas que conferem neutralidade ao sistema como um todo, apresenta a questão de sua estabilidade como um problema a ser resolvido. Conforme Bohr,

(...) a principal diferença entre os modelos atômicos propostos por Thomson e Rutherford consiste na circunstância de que as forças que atuam sobre os elétrons no modelo de Thomson permitem certas configurações e movimentos dos elétrons para os quais o sistema está em equilíbrio estável; todavia, para o segundo modelo não existem aparentemente tais configurações.¹³

Enquanto a existência do núcleo refuta o modelo de Thomson, a estabilidade das órbitas no modelo de Rutherford é questionada pela bem corroborada Teoria de Maxwell, pois toda a carga em movimento acelerado deve emitir energia. É exatamente a aguda contradição entre a instabilidade radiativa do átomo de Rutherford, decorrente da eletrodinâmica clássica, e a evidência química e física da estabilidade das estruturas atômicas e moleculares que sugerem a Bohr a impossibilidade do entendimento do modelo de Rutherford no âmbito exclusivo da física clássica¹⁴.

De fato, a estabilidade macroscópica da matéria é um reflexo da sua estabilidade em nível microscópico. A análise espectral propicia evidências inequívocas da estabilidade intrínseca das configurações eletrônicas nos átomos. Ela mostra que “todo elemento possui um espectro característico, de linhas nítidas, tão independente das condições externas que proporciona um meio de

¹¹ Bohr não foi o único a intuir isso. O físico austríaco A. Haas e o astrônomo britânico J. W. Nicholson já haviam tentado introduzir a constante de Planck em modelos atômicos, e o químico dinamarquês N. Bjerrum em modelos moleculares, “mas essas tentativas ou foram inúteis ou seguiram por trilhas erradas”. (Segrè, 1987, p. 125).

¹² A Trilogia de Bohr foi reimpressa pela Fundação Calouste Gulbenkian. A primeira edição portuguesa de “Sobre a constituição de átomos e moléculas” é de 1969 (Bohr, 1989).

¹³ Bohr, 1989, p. 96.

¹⁴ Rosenfeld, 1989, p. 18

identificar a composição material até mesmo das estrelas mais distantes, através de observações espectroscópicas”¹⁵.

Como não há colapso do elétron com o núcleo em sistemas atômicos, e os processos de emissão (e de absorção) de energia por esses sistemas se dão de forma descontínua, conforme a teoria da radiação de Planck, a dinâmica do átomo rutherfordiano não pode preterir o quantum de ação. É essa quantidade estranha aos quadros da eletrodinâmica clássica que vai desempenhar um papel fundamental no domínio das dimensões atômicas, em qualquer circunstância. A configuração estável dos elétrons no átomo é uma de suas consequências.

Assim, de forma arbitrária, guiado pela intuição, Bohr postula a não emissão de radiação pelo elétron em certos estados do átomo, que ele chama de estados estacionários. Com isso, estabelece o perfil de uma teoria incompatível com o eletromagnetismo maxwelliano. Paradoxalmente, contudo, em um estado estacionário é a força elétrica coulombiana entre o núcleo e o elétron que determina a força centrípeta necessária à estabilidade da órbita. A observação do físico Henry Margenau (1901-1997) de que “o átomo de Bohr se assentava como uma torre barroca sobre a base gótica da eletrodinâmica clássica”¹⁶ parece caracterizar bastante bem a heterogeneidade dos princípios nos quais se baseia este modelo.

No último artigo da trilogia, em síntese conclusiva, Bohr¹⁷ destaca as principais hipóteses utilizadas no desenvolvimento da sua teoria, o núcleo duro (pressupostos fundamentais) de seu programa de pesquisa:

A teoria de Planck trata da emissão e absorção da radiação por um oscilador harmônico... sendo incoerente com a teoria de Rutherford... Para se aplicarem os principais resultados obtidos por Planck é, portanto, necessário introduzir novas hipóteses sobre a emissão e absorção de radiação por um sistema atômico. Assim:

1. Um sistema atômico emite (ou absorve) energia apenas quando passa de um estado estacionário (estado de energia fixa) a outro.

2. Nos estados estacionários, o equilíbrio dinâmico de um sistema é regido pelas leis da mecânica clássica. Essas leis não são válidas nas transições entre diferentes estados.

3. A radiação emitida durante a transição de um sistema de um estado estacionário a outro é homogênea. A relação entre a frequência, ν , e a energia emitida, E , é

$$E = h\nu, \tag{1}$$

onde h é a constante de Planck.

¹⁵ Bohr, 1995, p. 22.

¹⁶ Lakatos, 1999, p. 67.

¹⁷ Bohr, 1989, p. 195-196.

4. Os diferentes estados estacionários de um sistema simples, como o de um elétron que gira em torno de um núcleo positivo, são determinados pela condição de que a razão entre a energia total emitida na formação da configuração e a frequência de revolução do elétron seja um múltiplo inteiro de $h/2$. Admitindo que a órbita do elétron é circular, essa hipótese equivale a supor que o momento angular do elétron em torno do núcleo é um múltiplo inteiro de $h/2\pi$.

5. O estado permanente de um sistema atômico, isto é, o estado no qual a energia emitida é máxima, é determinado pela condição de que o momento angular de cada elétron em torno do centro de sua órbita seja igual a $h/2\pi$.

Governada pelo quantum de ação, a estabilidade intrínseca das configurações eletrônicas não admite uma analogia, pura e simples, com a estabilidade dos sistemas astronômicos. Os efeitos, tão distintos, de perturbações sobre o micro e o macrocosmo ilustram sobejamente isso. Mas a idéia do átomo como um sistema saturniano, sob a chancela da constante de Planck, parece inevitavelmente ter propiciado a Bohr uma orientação importante no desenvolvimento da sua teoria.

Em seu estudo “Bohr: um programa de pesquisa que progride sobre fundamentos inconsistentes”¹⁸, Imre Lakatos (1922-1974) considera que a heurística positiva do programa de Bohr¹⁹ inclui, em um primeiro momento, o átomo como um sistema solar em miniatura e, posteriormente, o princípio da correspondência (seção 5.8).

Conforme Lakatos, é notável o progresso extraordinariamente rápido, sobre fundamentos inconsistentes, do programa de Bohr. A sua análise, em termos metodológicos, “é uma verdadeira mina de ouro”²⁰. Nessa perspectiva, explora-se uma parte dessa história nas próximas seções. O diálogo entre teoria e experiência na elaboração desse constructo teórico vai mostrar como é frágil a tese empirista²¹ da construção do conhecimento, entre outras coisas.

5.3 A quantização das órbitas e das velocidades no átomo de hidrogênio

O átomo de hidrogênio é o primeiro sistema estudado por Bohr. Ao menos inicialmente, a física newtoniana parece oferecer muito mais do que uma simples “orientação ocasional”.

A Fig. 5.7 mostra um sistema isolado constituído por dois corpos de massas m_1 e m_2 sujeitos à ação recíproca. Admitindo que a força que m_2 exerce sobre m_1 , \vec{F}_{21} , seja a força resultante sobre m_1 , segue da segunda lei de Newton que

¹⁸ Lakatos, 1999, p. 64-79.

¹⁹ De acordo com Lakatos, a heurística positiva de um programa é uma política de pesquisa que orienta os seus protagonistas no desenvolvimento do programa.

²⁰ Lakatos, 1999, p. 77.

²¹ “O empirismo, como concepção sobre o conhecimento científico, afirma que os cientistas obtêm as teorias científicas (leis, princípios, etc.) a partir da observação, da experimentação, de medidas. Ao relatar um episódio de descoberta científica, a história da ciência empirista apresenta os dados, os resultados observacionais/experimentais a partir dos quais o cientista, aplicando as regras do método científico, produziu conhecimento” (Silveira; Peduzzi, 2005).

$$\vec{F}_{21} = m_1 \vec{a}_1 = m_1 \frac{d\vec{v}_1}{dt}. \quad (2)$$

Analogamente, a equação de movimento para m_2 é

$$\vec{F}_{12} = m_2 \vec{a}_2 = m_2 \frac{d\vec{v}_2}{dt}, \quad (3)$$

sendo \vec{F}_{12} a força resultante sobre m_2 , proveniente de m_1 .

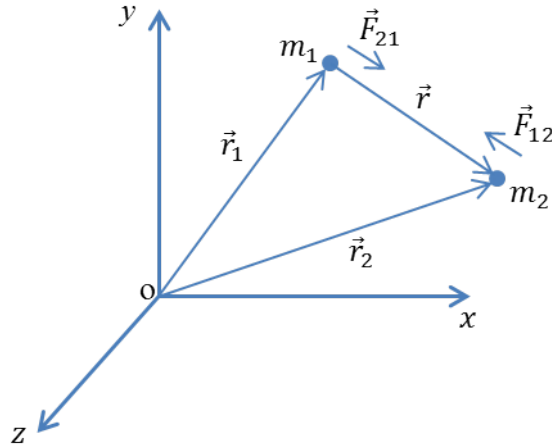


Fig. 5.7 - m_1 e m_2 interagem mutuamente, segundo forças que têm a direção do segmento de reta que passa por seus centros. \vec{r}_1 e \vec{r}_2 são, respectivamente, os vetores posição de m_1 e m_2 relativamente à origem do referencial inercial xyz. A distância entre m_1 e m_2 é $|\vec{r}| = r$.

De (2) e (3) :

$$\frac{d\vec{v}_1}{dt} = \frac{\vec{F}_{21}}{m_1}, \quad (4)$$

$$\frac{d\vec{v}_2}{dt} = \frac{\vec{F}_{12}}{m_2}. \quad (5)$$

Fazendo (4) - (5), obtém-se

$$\begin{aligned} \frac{d\vec{v}_1}{dt} - \frac{d\vec{v}_2}{dt} &= \frac{\vec{F}_{21}}{m_1} - \frac{\vec{F}_{12}}{m_2}, \\ \frac{d}{dt}(\vec{v}_1 - \vec{v}_2) &= \frac{\vec{F}_{21}}{m_1} - \frac{\vec{F}_{12}}{m_2}. \end{aligned} \quad (6)$$

De acordo com a terceira lei de Newton,

$$\vec{F}_{12} = -\vec{F}_{21}. \quad (7)$$

De (7) em (6), resulta

$$\frac{d}{dt}(\vec{v}_1 - \vec{v}_2) = \vec{F}_{21}\left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}\right). \quad (8)$$

Escrevendo a velocidade de m_1 em relação a m_2 como

$$\vec{v}_{1-2} = \vec{v}_1 - \vec{v}_2, \quad (9)$$

segue, de (8), que

$$\begin{aligned} \frac{d\vec{v}_{1-2}}{dt} &= \vec{F}_{21}\left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}\right), \\ \vec{a}_{1-2} &= \vec{F}_{21}\left(\frac{m_2 + m_1}{m_1 m_2}\right), \end{aligned} \quad (10)$$

onde \vec{a}_{1-2} é a aceleração de m_1 em relação a m_2 .

Isolando \vec{F}_{21} em (10),

$$\vec{F}_{21} = \left(\frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}\right)\vec{a}_{1-2}. \quad (11)$$

Analogamente,

$$\vec{F}_{12} = \left(\frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}\right)\vec{a}_{2-1}. \quad (12)$$

Se $m_1 = m_p$ representar a massa do núcleo de um átomo de hidrogênio e $m_2 = m_e$ for a massa de um elétron, a força exercida pelo núcleo positivo sobre o elétron pode ser escrita como

$$\vec{F}_{pe} = \left(\frac{m_p m_e}{m_p + m_e}\right)\vec{a}_{ep}, \quad (13)$$

sendo \vec{a}_{ep} a aceleração do elétron em relação ao núcleo do átomo.

Como a massa do hidrogênio carregado é 1836 vezes maior do que a massa do elétron, resulta, de (13), que

$$\vec{F}_{pe} = m_e \vec{a}_{ep}. \quad (14)$$

Estando o elétron em movimento circular uniforme em torno do núcleo, que age como um centro de força fixo (Fig. 5.8), a aceleração centrípeta a que fica sujeito é

$$\vec{a}_{ep} = -\frac{v^2}{r}\vec{u}_r, \quad (15)$$

onde v é o módulo da velocidade tangencial do elétron e \vec{u}_r um vetor unitário na direção radial, que aponta do centro para fora da órbita de raio r .

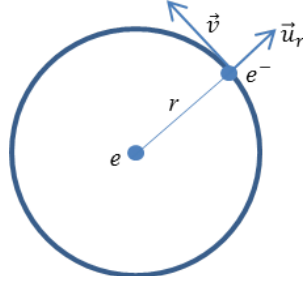


Fig. 5.8 - Um elétron (de carga $-e$) se movimenta com velocidade angular constante em torno de um centro de força fixo, atrativo (de carga $+e$).

De (15) em (14), obtém-se

$$\vec{F}_{pe} = -\frac{m_e v^2}{r}\vec{u}_r. \quad (16)$$

A força resultante sobre o elétron é a força de atração coulombiana, já que a força gravitacional entre o núcleo e o elétron é desprezível frente a esta força,

$$\vec{F}_{pe} = -\frac{e^2}{r^2}\vec{u}_r. \quad (17)$$

Dessa forma, a estabilidade mecânica do sistema núcleo-elétron se baseia na igualdade

$$\frac{m_e v^2}{r} = \frac{e^2}{r^2}. \quad (18)$$

No entanto, de acordo com o eletromagnetismo, uma carga acelerada emite radiação eletromagnética²². A perda de energia do elétron com o tempo deveria, então, levá-lo a colapsar com o núcleo atômico, tornando impossível o seu movimento em uma órbita estável.

Considerando que o movimento do elétron no átomo está associado à quantização de certas grandezas físicas, e que a constante de Planck e o momento angular são dimensionalmente idênticos, Bohr modifica o modelo de Rutherford, postulando que não há emissão de energia pelo

²² A taxa de variação temporal da energia radiada por uma carga (q) acelerada (a), para velocidades pequenas em relação à velocidade da luz (c), é

$$\frac{dE}{dt} = \frac{q^2 a^2}{6\pi\epsilon_0 c^3}.$$

elétron quando ele se movimenta em certas órbitas. A quantização do momento angular do elétron permite a determinação dessas órbitas.

Assim, como a força que age sobre o elétron é uma força central, o seu momento angular orbital é constante,

$$\vec{L} = \vec{r} \times m_e \vec{v}, \quad (19)$$

$$L = r m_e v. \quad (20)$$

Essa constante, para Bohr, é um múltiplo inteiro de $h/2\pi$, onde h é a constante de Planck,

$$r_n m_e v_n = n \frac{h}{2\pi}, \quad n = 1, 2, \dots \quad (21)$$

Substituindo na eq.(18) a velocidade do elétron obtida a partir da relação (21), determinam-se as órbitas nas quais é possível se encontrar o elétron:

$$v_n = \frac{h n}{2\pi m_e r_n}, \quad (22)$$

$$\frac{m_e}{r_n} \frac{h^2 n^2}{4\pi^2 m_e^2 r_n^2} = \frac{e^2}{r_n^2},$$

$$r_n = \frac{h^2 n^2}{4\pi^2 m_e e^2}, \quad n = 1, 2, \dots \quad (23)$$

A órbita de menor raio corresponde a $n = 1$,

$$r_1 = \frac{h^2}{4\pi^2 m_e e^2}, \quad (24)$$

as demais crescem como os números 4, 9, 16, ... etc.,

$$r_n = n^2 r_1, \quad n = 2, 3, 4, \dots \quad (25)$$

De (23) em (22), acha-se a velocidade do elétron em função da órbita que descreve,

$$v_n = \left(\frac{h n}{2\pi m_e} \right) \left(\frac{4\pi^2 m_e e^2}{h^2 n^2} \right),$$

$$v_n = \frac{2\pi e^2}{h n}, \quad n = 1, 2, \dots \quad (26)$$

Quanto mais próximo do núcleo estiver o elétron, maior será a sua velocidade orbital. Inversamente, a uma distância infinita do núcleo, a velocidade é nula ($n \rightarrow \infty \Rightarrow v_n = 0$).

5.4 A quantização da energia e a primeira corroboração da teoria

Tendo em vista que somente certas velocidades são facultadas ao elétron no átomo de hidrogênio [eq.(26)], a energia cinética do elétron está restrita a determinados valores, expressos por

$$K_n = \frac{m_e v_n^2}{2}, \quad (27)$$

$$K_n = \left(\frac{m_e}{2}\right) \left(\frac{4\pi^2 e^4}{h^2 n^2}\right),$$

$$K_n = \frac{2\pi^2 m_e e^4}{h^2 n^2}, \quad n = 1, 2, \dots \quad (28)$$

Como se observa, a energia cinética do elétron é máxima no estado correspondente a $n = 1$ e nula a uma distância infinita do núcleo.

A energia potencial do elétron em função do número quântico da órbita é

$$U_n = -\frac{e^2}{r_n}. \quad (29)$$

De (23) em (29),

$$U_n = -e^2 \left(\frac{4\pi^2 m_e e^2}{h^2 n^2}\right),$$

$$U_n = -\frac{4\pi^2 m_e e^4}{h^2 n^2}, \quad n = 1, 2, \dots \quad (30)$$

A energia potencial é nula quando o elétron se encontra a uma distância infinita do núcleo ($n \rightarrow \infty \Rightarrow U = 0$). Assim, quanto mais próximo estiver do núcleo, mais fortemente ligado ao átomo estará o elétron.

Somando (28) e (30), obtêm-se os níveis de energia de um átomo de hidrogênio:

$$E_n = K_n + U_n, \quad (31)$$

$$E_n = -\frac{2\pi^2 m_e e^4}{h^2 n^2}, \quad n = 1, 2, \dots \quad (32)$$

Os valores negativos de E_n indicam que o elétron não tem energia suficiente para escapar do átomo. Isso pode ocorrer através de um processo de colisão com outro elétron (por exemplo) ou pela absorção de um quantum de energia.

O nível de menor energia, E_1 , é chamado de estado fundamental do átomo,

$$E_1 < E_2 < E_3 \dots < E_n. \quad (33)$$

Segundo Bohr, para que o elétron passe de um nível de energia E_{n_i} para outro de maior energia E_{n_f} , ele deve absorver uma quantidade de energia igual a

$$h\nu = E_{n_f} - E_{n_i}, \quad (34)$$

$$h\nu = -\frac{2\pi^2 m_e e^4}{h^2} \frac{1}{n_f^2} - \left(-\frac{2\pi^2 m_e e^4}{h^2} \frac{1}{n_i^2} \right),$$

$$h\nu = \frac{2\pi^2 m_e e^4}{h^2} \left(\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_f^2} \right), \quad (35)$$

sendo ν a frequência da radiação incidente.

Por outro lado, quando o elétron sofre uma transição de um nível de energia E_{n_i} para outro de menor energia E_{n_f} , há emissão de uma radiação homogênea de frequência

$$\nu = \frac{E_{n_i} - E_{n_f}}{h}. \quad (36)$$

$$\nu = \frac{2\pi^2 m_e e^4}{h^3} \left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right). \quad (37)$$

Sendo

$$\nu = \frac{c}{\lambda}, \quad (38)$$

os comprimentos de onda das linhas de emissão previstas pelo modelo de Bohr para o espectro do hidrogênio são dados por

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{2\pi^2 m_e e^4}{c h^3} \left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right). \quad (39)$$

Para $n_f = 2$ e $n_f = 3$, a eq.(39) reproduz as séries de Balmer e de Paschen, respectivamente,

$$\frac{1}{\lambda_n} = R_H \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right), \quad n = 3, 4, \dots, \infty, \quad (40)$$

e

$$\frac{1}{\lambda_n} = R_H \left(\frac{1}{3^2} - \frac{1}{n^2} \right), \quad n = 4, 5, \dots, \infty. \quad (41)$$

De fato, calculando o valor da constante em (37), considerando $e = 4,7 \times 10^{-10}$, $e/m = 5,31 \times 10^{17}$ e $h = 6,5 \times 10^{-27}$, Bohr obtém que

$$\frac{2\pi^2 m_e e^4}{h^3} = 3,1 \times 10^{15}. \quad (42)$$

A concordância desse número com a constante que os espectroscopistas já haviam determinado com bastante precisão, há algum tempo, $3,290 \times 10^{15}$, “está dentro da incerteza devida aos erros experimentais das constantes que entram na expressão para o valor teórico”²³, o que corrobora a teoria de Bohr. Essa constante, dividida pela velocidade da luz, é a constante de Rydberg, R_H .

5.5 O modelo de Bohr para o hélio ionizado

Evidências de uma suposta série do hidrogênio não prevista pelo modelo de Bohr suscitaram críticas à sua teoria. A série anômala, situada na região ultravioleta do espectro, foi descoberta em 1869 por Edward C. Pickering (1846-1919), no espectro da estrela ζ Puppis. Em 1912, Alfred Fowler (1868-1940) a reproduziu em tubos de descarga contendo uma mistura de hidrogênio e hélio.²⁴

Bohr não questionou a precisão experimental ou a fidedignidade dos resultados experimentais, elaborando, em contrapartida, um novo modelo em seu programa de investigação: o modelo do hélio ionizado (Fig. 5.9)

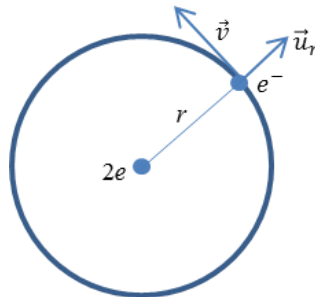


Fig. 5.9 - Um elétron de carga $(-e)$ se movimenta com velocidade angular constante, em torno de um centro de força fixo, atrativo, de carga $2e$.

Nesse caso, a estabilidade mecânica do sistema é expressa pela igualdade

$$\frac{m_e v^2}{r} = \frac{2e^2}{r^2}. \quad (43)$$

De acordo com a quantização do momento angular,

²³ Bohr, 1989, p. 107.

²⁴ Lakatos, 1999, p. 72.

$$r_n m_e v_n = n \frac{h}{2\pi}, \quad n = 1, 2, \dots \quad (44)$$

Seguindo um procedimento dedutivo análogo ao do sistema constituído pelo íon do hidrogênio e o elétron (seções 5.3 e 5.4), obtém-se a quantização das órbitas, das velocidades e das energias cinética, potencial e mecânica:

$$r_n = \frac{h^2 n^2}{4\pi^2 m_e (2e^2)}, \quad n = 1, 2, \dots, \quad (45)$$

$$v_n = \frac{2\pi (2e^2)}{h n}, \quad n = 1, 2, \dots, \quad (46)$$

$$K_n = \frac{2\pi^2 m_e (4e^4)}{h^2 n^2}, \quad n = 1, 2, \dots, \quad (47)$$

$$U_n = -\frac{4\pi^2 m_e (4e^4)}{h^2 n^2}, \quad n = 1, 2, \dots, \quad (48)$$

$$E_n = -\frac{2\pi^2 m_e (4e^4)}{h^2 n^2}, \quad n = 1, 2, \dots \quad (49)$$

A frequência da radiação emitida quando o elétron sofre uma transição de um nível de energia E_{n_i} para outro de menor energia E_{n_f} é

$$\nu = \frac{E_{n_i} - E_{n_f}}{h}, \quad (50)$$

$$\nu = \frac{2\pi^2 m_e (4e^4)}{h^3} \left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right). \quad (51)$$

O comprimento de onda da radiação correspondente resulta

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{2\pi^2 m_e (4e^4)}{c h^3} \left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right). \quad (52)$$

Comparando as equações (39) e (52), verifica-se que elas diferem de um fator 4. Assim, sendo

$$R_H = \frac{2\pi^2 m_e e^4}{c h^3}, \quad (53)$$

$$\frac{1}{\lambda} = 4R_H \left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right), \quad (54)$$

ou, ainda,

$$\frac{1}{\lambda} = R_H \left[\frac{1}{(\frac{n_f}{2})^2} - \frac{1}{(\frac{n_i}{2})^2} \right]. \quad (55)$$

A série observada por Pickering no espectro de ζ Puppis corresponde a $n_f = 4$, isto é,

$$\frac{1}{\lambda_n} = R_H \left[\frac{1}{2^2} - \frac{1}{(\frac{n}{2})^2} \right], \quad n = 5, 6, \dots \quad (56)$$

Portanto, as linhas de Pickering pertenciam ao hélio ionizado, e não ao hidrogênio. Por outro lado, de acordo com (56), observa-se que para n par obtêm-se riscas idênticas às da série de Balmer para o hidrogênio. Conforme Bohr, a presença de hidrogênio em ζ Puppis pode explicar porque essas riscas apresentam maior intensidade do que as restantes da série.²⁵

5.6 O modelo de Bohr para átomos de um elétron

Os modelos de Bohr para o hidrogênio e para o hélio ionizado necessitavam, ainda, de uma correção física importante pois, em ambos os casos, Bohr havia considerado o núcleo como um centro de força fixo.

Sendo r a separação entre o elétron e o núcleo (do átomo de hidrogênio, do hélio ionizado) de massa m_N e x a distância do núcleo ao centro de massa do sistema, cuja posição coincide com a origem do referencial adotado (Fig. 5.10), resulta

$$0 = \frac{m_N x - m_e (r - x)}{m_e + m_N},$$

$$m_N x = m_e (r - x), \quad (57)$$

$$x = \frac{m_e r}{m_e + m_N}. \quad (58)$$

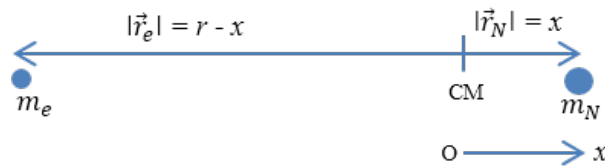


Fig. 5.10 - A posição do centro de massa do sistema elétron-núcleo (não representada em escala) não varia com o tempo (a força resultante externa sobre o sistema é nula). \vec{r}_e e \vec{r}_N são, respectivamente, os vetores posição do elétron e do núcleo em relação ao centro de massa: $|\vec{r}_e| = r - x$, $|\vec{r}_N| = x$.

²⁵ Bohr, 1989, p. 108.

Os momentos angulares orbitais do elétron e do núcleo em relação ao centro de massa podem ser escritos como

$$\vec{L}_e = \vec{r}_e \times m_e \vec{v}_e = m_e \omega (r-x)^2 \vec{k} \quad (59)$$

e

$$\vec{L}_N = \vec{r}_N \times m_N \vec{v}_N = m_N \omega x^2 \vec{k}, \quad (60)$$

onde ω é a velocidade angular comum ao núcleo e ao elétron e \vec{k} um vetor unitário perpendicular ao plano das órbitas.

O momento angular orbital do sistema é, portanto,

$$\vec{L} = \vec{L}_e + \vec{L}_N = L \vec{k}, \quad (61)$$

$$L = m_e \omega (r-x)^2 + m_N \omega x^2. \quad (62)$$

Isolando $(r-x)$ em (57) e substituindo em (62),

$$L = \frac{m_N^2 \omega x^2}{m_e} + m_N \omega x^2,$$

$$L = \left(\frac{m_N}{m_e} + 1 \right) m_N \omega x^2. \quad (63)$$

De (58) em (63),

$$L = \left(\frac{m_N + m_e}{m_e} \right) m_N \omega \frac{m_e^2 r^2}{(m_e + m_N)^2},$$

$$L = \left(\frac{m_e m_N}{m_e + m_N} \right) \omega r^2. \quad (64)$$

A quantidade entre parênteses na eq.(64) é a massa reduzida, μ , do sistema elétron-núcleo,

$$\mu = \frac{m_e m_N}{m_e + m_N}. \quad (65)$$

Assim,

$$L = \mu \omega r^2. \quad (66)$$

Para $m_N \gg m_e \Rightarrow \mu = m_e$. Nesse caso,

$$L = m_e \omega r^2, \quad (67)$$

isto é, o momento angular do sistema é o do elétron, orbitando em torno de um núcleo imóvel.

Por outro lado, comparando-se a força de interação entre o núcleo e o elétron quando o elétron revoluciona em torno do núcleo fixo, eq.(14),

$$\vec{F}_{Ne} = m_e \vec{a}_{eN},$$

com a força de interação entre ambos quando se admite que o elétron e o núcleo se movimentam em torno do centro de massa do sistema, eq.(13),

$$\vec{F}_{Ne} = \left(\frac{m_N m_e}{m_N + m_e} \right) \vec{a}_{eN},$$

verifica-se que as duas relações diferem de um fator constante, igual a $m_N / (m_N + m_e)$, tal como ocorre com os momentos angulares correspondentes a essas duas situações físicas, equações (64) e (67).

Há, portanto, uma equivalência física entre o movimento do núcleo e do elétron em torno do centro de massa do sistema e o movimento de um corpúsculo de massa igual à massa reduzida do sistema em órbita ao redor de um centro de força fixo. A quantidade $m_N m_e / (m_N + m_e)$ é também chamada de massa reduzida do elétron, porque seu valor é menor do que m_e .

Desse modo, a quantização do momento angular deve ser escrita trocando-se m_e por μ na eq.(21),

$$r_n \mu v_n = n \frac{h}{2\pi}, \quad n = 1, 2, \dots \quad (68)$$

Considerando o hidrogênio e o hélio ionizado como casos particulares de um sistema mais geral, constituído por um núcleo de carga ze (onde z é o número atômico) orbitando juntamente com o elétron em torno do centro de massa do sistema, Bohr estabelece a quantização da energia para átomos de um elétron (hidrogênio, hélio ionizado, lítio duplamente ionizado, etc.):

$$r_n = \frac{h^2 n^2}{4\pi^2 \mu (z e^2)}, \quad n = 1, 2, \dots, \quad (69)$$

$$v_n = \frac{2\pi (z e^2)}{h n}, \quad n = 1, 2, \dots, \quad (70)$$

$$K_n = \frac{2\pi^2 \mu (z^2 e^4)}{h^2 n^2}, \quad n = 1, 2, \dots, \quad (71)$$

$$U_n = -\frac{4\pi^2 \mu (z^2 e^4)}{h^2 n^2}, \quad n = 1, 2, \dots, \quad (72)$$

$$E_n = -\frac{2\pi^2 \mu (z^2 e^4)}{h^2 n^2}, \quad n = 1, 2, \dots \quad (73)$$

Escrevendo a força (e a energia potencial) coulombiana com o fator $1/4\pi\epsilon_0$ nas equações (17) e (29), as relações acima resultam:

$$r_n = \frac{\epsilon_0 h^2}{\pi \mu z e^2} n^2, \quad n = 1, 2, \dots \quad (74)$$

$$v_n = \frac{z e^2}{2 \epsilon_0 h n}, \quad n = 1, 2, \dots \quad (75)$$

$$K_n = \frac{\mu z^2 e^4}{8 \epsilon_0^2 h^2} \frac{1}{n^2}, \quad n = 1, 2, \dots \quad (76)$$

$$U_n = -\frac{\mu z^2 e^4}{4 \epsilon_0^2 h^2} \frac{1}{n^2}, \quad n = 1, 2, \dots \quad (77)$$

$$E_n = -\frac{\mu z^2 e^4}{8 \epsilon_0^2 h^2} \frac{1}{n^2}, \quad n = 1, 2, \dots \quad (78)$$

5.7 A teoria de Bohr e os espectros atômicos

Como as séries de Balmer e de Paschen eram conhecidas antes de 1913, alguns historiadores apresentam os estudos de Bohr como exemplo de uma “ascensão indutiva baconiana”, constituída pelo a) caos das linhas dos espectros; b) uma lei empírica (Balmer) e c) a explicação teórica (Bohr). Contestando essa interpretação, Lakatos afirma que

(...) o progresso da ciência teria sido pouco afetado se não tivéssemos os louváveis ensaios e erros do professor suíço: a linha especulativa principal da ciência, continuada pelas especulações ousadas de Planck, Rutherford, Einstein e Bohr teria produzido dedutivamente os resultados de Balmer, como enunciados contrastadores das suas teorias, sem o chamado ‘pioneirismo’ de Balmer... Na realidade, o problema de Bohr não era explicar as séries de Balmer e Paschen, mas explicar a estabilidade paradoxal do átomo de Rutherford²⁶.

As previsões teóricas do modelo de Bohr possibilitaram a descoberta de outras séries no espectro do hidrogênio: uma no ultravioleta, por Theodore Lyman (1874-1954), e duas no infravermelho, por Frederick. S. Brackett (1896-1988) e August H. Pfund (1879-1949):

Série de Lyman (1914),

$$\frac{1}{\lambda_n} = R_H \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{n^2} \right), \quad n = 2, 3, \dots, \infty. \quad (79)$$

²⁶ Lakatos, 1999, p. 71

Série de Brackett (1922),

$$\frac{1}{\lambda_n} = R_H \left(\frac{1}{4^2} - \frac{1}{n^2} \right), \quad n = 5, 6, \dots, \infty. \quad (80)$$

Série de Pfund (1924),

$$\frac{1}{\lambda_n} = R_H \left(\frac{1}{5^2} - \frac{1}{n^2} \right), \quad n = 6, 7, \dots, \infty. \quad (81)$$

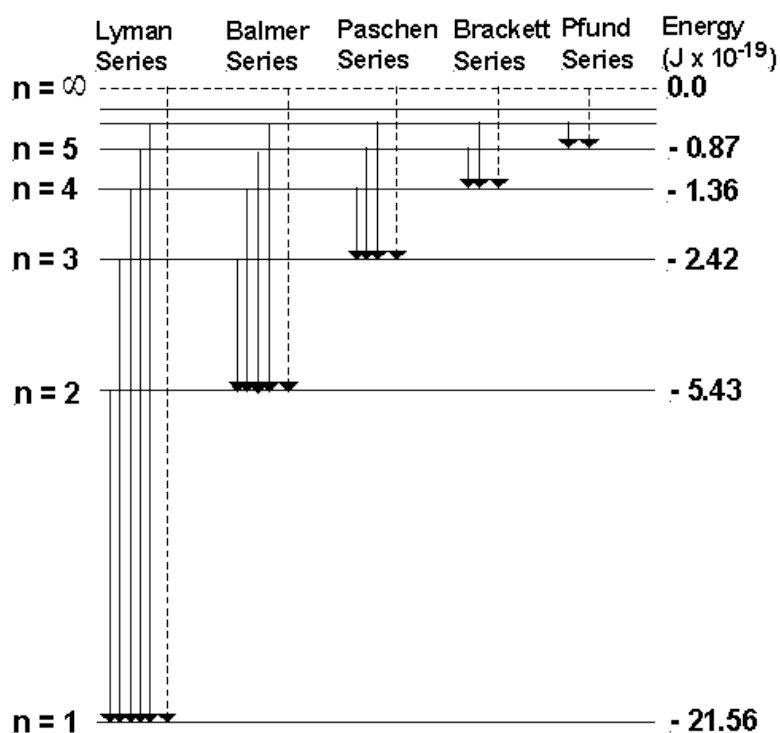


Fig. 5.11 - Níveis de energia do átomo de hidrogênio.²⁷

5.8 O princípio da correspondência

No domínio de velocidades muito pequenas em relação à velocidade da luz ($v/c \ll 1$), e de campos gravitacionais fracos, os *resultados* da mecânica relativística e da mecânica newtoniana são, essencialmente, idênticos. Isso não significa, necessariamente, que a mecânica newtoniana seja um caso particular da mecânica relativística. As respostas antagônicas que as filosofias da ciência de Karl R. Popper (1902-1994) e Thomas S. Kuhn (1922-1996) dão a esta questão²⁸, e que reúne partidários de uma e de outra convicção teórica, mostram que o assunto nada tem de trivial.

²⁷ http://webs.mn.catholic.edu.au/physics/emery/hsc_quanta_quarks.htm#Bohr

²⁸ Peduzzi, 2006.

Uma situação análoga ocorre em relação à física atômica (física de Bohr) e à física clássica para números quânticos muito grandes ($n \rightarrow \infty$), onde os resultados proporcionados pelas duas teorias são iguais. De fato, em um domínio em que níveis adjacentes de energia se encontram tão próximos um do outro que, para todos os efeitos, são indistinguíveis, a energia adquire o *status* de grandeza contínua e não discreta.

Assim, a física clássica, com suas grandezas contínuas, tende a ser considerada como uma aproximação de uma teoria mais abrangente, de grandezas físicas descontínuas. Contudo, quando se examina a estrutura conceitual dessas duas teorias, que implicam em visões de mundo inteiramente distintas, já não se fica com essa mesma impressão.

De qualquer modo, a discussão a seguir ilustra o *princípio da correspondência*, enunciado por Bohr, em 1923: “as predições da teoria quântica acerca do comportamento de qualquer sistema físico devem corresponder às predições da física clássica no limite, quando os números quânticos que especificam o estado do sistema se tornam muito grandes”²⁹.

No espaço interestelar, a distância entre dois átomos de hidrogênio chega a um centímetro. Considerando um átomo de hidrogênio com essa dimensão e a massa reduzida do sistema ion de hidrogênio-elétron, $\mu = m_p m_e / (m_p + m_e)$, pode-se, a partir da teoria de Bohr, calcular o número quântico do nível de energia ocupado pelo corpúsculo μ à distância de um centímetro do centro de força. A partir da relação (74), com $z = 1$, segue que

$$r_n = \frac{\varepsilon_0 h^2 n^2}{\pi \mu e^2}, \quad (82)$$

$$n = \sqrt{\frac{\pi \mu r_n}{\varepsilon_0}} \frac{e}{h}, \quad (83)$$

$$n = \sqrt{\frac{\pi (9,11 \times 10^{-31}) (10^{-2})}{8,85 \times 10^{-12}}} \frac{1,6 \times 10^{-19}}{6,63 \times 10^{-34}},$$

$$n = 13.724. \quad (84)$$

Embora não existam átomos de hidrogênio com as dimensões equivalentes a esse número quântico, eles não são teoricamente proibidos.³⁰ Desse modo, pode-se testar o princípio da correspondência examinando as frequências clássica e quântica (quando o corpúsculo μ sofre uma transição de estado) da radiação emitida.

Para uma órbita de raio r , a força centrípeta é a força elétrica coulombiana,

$$\frac{\mu v^2}{r} = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \frac{e^2}{r^2}. \quad (85)$$

²⁹ Eisberg, 1979, p. 120.

³⁰ Beiser, 1969, p. 133.

A relação entre a velocidade e a frequência de revolução é

$$v = 2 \pi r f. \quad (86)$$

Segundo a eletrodinâmica clássica, a frequência radiada por uma partícula em movimento periódico é igual à frequência do movimento (ou de múltiplos inteiros dessa frequência, isto é, de seus harmônicos). Então, de (86) em (85), resulta

$$\begin{aligned} \mu 4 \pi^2 r^2 f^2 &= \frac{1}{4 \pi \epsilon_0} \frac{e^2}{r}, \\ f^2 &= \frac{e^2}{16 \pi^3 \epsilon_0 \mu r^3}. \end{aligned} \quad (87)$$

De acordo com a teoria de Bohr, apenas determinadas órbitas são permitidas para o movimento do corpúsculo μ , ou seja,

$$r_n = \frac{\epsilon_0 h^2 n^2}{\pi \mu e^2}, \quad n = 1, 2, \dots \quad (88)$$

De (88) em (87), obtém-se

$$\begin{aligned} f_n^2 &= \frac{e^2}{16 \pi^3 \epsilon_0 \mu} \frac{\pi^3 \mu^3 e^6}{\epsilon_0^3 h^6 n^6}, \\ f_n^2 &= \frac{\mu^2 e^8}{16 \epsilon_0^4 h^6 n^6}, \\ f_n &= \frac{\mu e^4}{8 \epsilon_0^2 h^3} \frac{2}{n^3}. \end{aligned} \quad (89)$$

A presença da constante de Planck e do número quântico em uma equação clássica não é problemática. Elas decorrem da quantização do momento angular, da qual resulta a eq.(88). Apesar de não se constituírem em uma exigência da física clássica, elas certamente não são proibidas.³¹

Por outro lado, quando o corpúsculo μ sofre uma transição de um nível de energia E_{n_i} para outro de menor energia E_{n_f} , é emitida radiação de frequência

$$\nu = \frac{\mu e^4}{8 \epsilon_0^2 h^3} \left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right). \quad (90)$$

³¹ McGervey, 1973, p. 81.

Sendo $n_i = n$ e $n_f = n - m$, onde m é um número natural menor do que n ,

$$\begin{aligned} \nu &= \frac{\mu e^4}{8 \varepsilon_0^2 h^3} \left[\frac{1}{(n-m)^2} - \frac{1}{n^2} \right], \\ \nu &= \frac{\mu e^4}{8 \varepsilon_0^2 h^3} \left[\frac{2nm - m^2}{n^2 (n-m)^2} \right]. \end{aligned} \quad (91)$$

Quando n_i e n_f são muito grandes, $n \gg m$ e a relação (91) se reduz a

$$\nu = \frac{\mu e^4}{8 \varepsilon_0^2 h^3} \left(\frac{2m}{n^3} \right). \quad (92)$$

Como se observa, para $m = 1$, as equações (89) e (92) são idênticas. Isto é, a frequência (clássica) do movimento periódico é igual à frequência da radiação emitida pelo elétron de massa reduzida μ no salto quântico de n para $n-1$ (harmônicos dessa frequência são irradiados quando $m = 2, 3, 4, \dots$), o que corrobora o princípio da correspondência.³²

Em geral, a frequência predita por Bohr em uma transição do estado de número quântico $n_i = n$ para o estado com $n_f = n-1$ situa-se entre as frequências clássicas de revolução dessas duas órbitas³³,

$$\frac{\mu e^4}{8 \varepsilon_0^2 h^3} \frac{2}{n^3} < \frac{\mu e^4}{8 \varepsilon_0^2 h^3} \frac{(2n-1)}{n^2 (n-1)^2} < \frac{\mu e^4}{8 \varepsilon_0^2 h^3} \frac{2}{(n-1)^3}. \quad (93)$$

Esse resultado, escrito a partir das relações (89) e (91), é facilmente verificado. Assim,

$$\begin{aligned} \frac{2}{n^3} &< \frac{2n-1}{n^2 (n-1)^2} < \frac{2}{(n-1)^3}, \\ \frac{1}{n^3} &< \frac{2n-1}{2n^2 (n-1)^2} < \frac{1}{(n-1)^3}, \\ n^3 &> \frac{2n^2 (n-1)^2}{2n-1} > (n-1)^3. \end{aligned} \quad (94)$$

De fato,

$$\begin{aligned} \frac{2n^2 (n-1)^2}{2n-1} &> (n-1)^3, \\ \frac{2n^2}{2n-1} &> (n-1), \end{aligned} \quad (95)$$

³² Beiser, 1969, p. 134.

³³ McGervey, 1973, p. 81.

$$2n^2 \succ 2n^2 - 3n + 1,$$

$$n \succ 1/3 \quad (96)$$

e

$$n^3 \succ \frac{2n^2(n-1)^2}{2n-1}, \quad (97)$$

$$n \succ \frac{2(n-1)^2}{2n-1},$$

$$2n^2 - n \succ 2n^2 - 4n + 2,$$

$$n \succ 2/3, \quad (98)$$

confirmando a validade de (93), já que n é um número inteiro positivo.

Do ponto de vista da física clássica, o elétron de massa reduzida μ emite radiação cuja frequência aumenta continuamente de $\frac{\mu e^4}{8 \varepsilon_0^2 h^3} \frac{2}{n^3}$ para $\frac{\mu e^4}{8 \varepsilon_0^2 h^3} \frac{2}{(n-1)^3}$, quando passa da órbita n para a órbita $n-1$, espiralando. Na teoria de Bohr, a órbita muda repentinamente na transição de n para $n-1$ e a frequência da radiação emitida tem um valor bem definido.

5.9 À guisa de conclusão, provisória...

Mesmo erigida sobre bases inconsistentes, a teoria atômica de Bohr lançou novas luzes sobre a espectroscopia, como referencial teórico para a interpretação das linhas espectrais. Ela também ensejou explicações sobre certas propriedades dos elementos na tabela periódica. Conforme Einstein:

Que esse fundamento inseguro e contraditório foi suficiente para permitir, a um homem dotado do instinto e da capacidade de percepção singulares como os de Bohr, a descoberta das grandes leis das linhas espectrais e das camadas de elétrons do átomo, bem como seu significado para a química, pareceu-me um milagre e ainda hoje me parece um milagre. Essa é a mais elevada forma de musicalidade na esfera do pensamento.³⁴

A existência de estados estacionários para os elétrons em um átomo, postulada por Bohr, foi verificada experimentalmente pelos experimentos realizados por James Franck (1882-1964) e Gustav L. Hertz (1887-1975) em 1914. Estudando a passagem de um feixe de elétrons através de vapor de mercúrio, eles constataram que não era com qualquer energia que os elétrons podiam transferir energia para os átomos de mercúrio. Sendo exatamente isso o que se deveria esperar

³⁴ Segrè, 1987, p. 127-128.

caso a energia dos átomos de mercúrio fosse quantizada, a experiência de Franck-Hertz proporcionou uma notável corroboração das previsões teóricas de Bohr.

Em 1916, Arnold J. Sommerfeld (1868-1951) explica o desdobramento das linhas espectrais do hidrogênio em presença de um campo magnético – um fenômeno conhecido desde 1897, e denominado de efeito Zeeman, em homenagem ao seu descobridor, o físico Pieter Zeeman (1865-1943) – substituindo as órbitas circulares de Bohr por órbitas elípticas e aplicando considerações relativísticas à energia total do elétron, devido à variação relativística de sua massa.

A identificação da estrutura fina dos espectros atômicos, em geral, é fruto de um constante aperfeiçoamento da técnica experimental e da sempre crescente capacidade de resolução dos equipamentos desenvolvidos. Mas agora teoria e experiência caminham juntas e o referencial bohriano (em sua essência, ao menos) enseja uma explicação inicial: o que se imaginava fosse uma energia relativa a um comprimento de onda específico do espectro deve ser reinterpretado, admitindo-se que os níveis de energia são eles próprios constituídos por diferentes subníveis ou órbitas com distintas energias.

Analogamente, a inovadora proposta da quantização do (módulo do) momento angular precisa ser ampliada, pois, como mostram os experimentos realizados por Otto Stern (1888-1969) e Walter Gerlach (1889-1979) em 1921, em presença de um campo magnético um átomo pode ter apenas determinadas orientações.

No âmbito da química, como bem ressalta Segrè³⁵, Bohr sempre se esforçou para explicar o sistema periódico atribuindo órbitas para os elétrons atômicos.

Em 1922, já tinha intuitivamente especificado órbitas que eram essencialmente corretas, mas usara argumentos que, com certa percepção, não se mostravam muito firmes. Em particular, justificou o número e a posição na tabela periódica das terras raras³⁶. Tratava-se de um problema difícil, e cujo êxito o deixou bastante orgulhoso.

E prossegue, referindo-se ao que Bohr disse em sua Conferência Nobel de 1922: “Na realidade, se não se tivesse estabelecido a existência das terras raras por meio de pesquisas experimentais objetivas, a ocorrência de uma família de elementos dessa natureza no âmbito dos elementos poderia ter sido prevista teoricamente.”

Ainda segundo Segrè:

Seguiu-se uma dramática confirmação da exatidão das determinações de órbitas de Bohr. Segundo ele, o elemento 72 não devia ter sido uma terra rara, mas um metal semelhante ao zircônio. Tinham surgido

³⁵ Segrè, 1987, p. 146-147.

³⁶ Lantânio (La⁵⁷), Cério (Ce⁵⁸), Praseodímio (Pr⁵⁹), Neodímio (Nd⁶⁰), Promécio (Pm⁶¹), Samário (Sm⁶²), Európio (Eu⁶³), Gadolínio (Gd⁶⁴), Térió (Tb⁶⁵), Disprósio (Dy⁶⁶), Hólmio (Ho⁶⁷), Érbio (Er⁶⁸), Túlio (Tm⁶⁹), Itérió (Yb⁷⁰), Lutécio (Lu⁷¹).

diversos relatórios sobre descobertas de uma terra rara de número atômico 72 (...). Ali estava uma oportunidade para confirmar ou rejeitar as idéias de Bohr. Comprovou-se ser surpreendentemente fácil achar o elemento 72 em minérios de zircônio: tinha as propriedades de um homólogo do zircônio e não de uma terra rara.

Apesar dos avanços suscitados pela teoria de Bohr, Wolfgang Pauli (1900-1958) reluta, como Werner Heisenberg (1901-1976), em aceitar a existência de órbitas eletrônicas no interior do átomo. A transcrição a seguir, extraída de uma conversa que ambos tiveram no começo da década de 20, ilustra isso, mostrando as incertezas de um conhecimento em fase de elaboração, que utiliza conceitos clássicos para descrever um mundo que não é uma miniatura do universo macroscópico dos fenômenos conhecidos.

Heisenberg: Para começar, podemos observar a trajetória de um elétron numa câmara de nuvem: ele deixa uma trilha clara de névoa por onde passa. Já que nesse caso existe uma trajetória do elétron, podemos presumir que ela também exista no átomo. Mas tenho algumas reservas quanto a isso. É que embora determinemos a trajetória em si através de métodos newtonianos clássicos, usamos as condições quânticas para explicar a sua estabilidade, assim contrariando abertamente a mecânica newtoniana... Tudo isso me faz pensar que há algo de radicalmente errado em toda essa idéia de órbita de elétrons. Mas qual é a alternativa?

Pauli: A coisa toda parece um mito. Se realmente existisse isso de órbita de elétron, é óbvio que o elétron teria de girar periodicamente, com uma dada frequência. Ora, a partir da eletrodinâmica sabemos que, quando uma carga elétrica é colocada em movimento periódico ela tem que emitir vibrações elétricas, ou seja, radiar luz dotada de uma frequência característica. Mas não se supõe que isso aconteça com o elétron; ao contrário, dizem que a frequência de vibração da luz emitida situa-se em algum ponto entre a frequência orbital anterior ao misterioso salto e a frequência orbital posterior ao salto. Tudo isso, na verdade, é pura loucura.³⁷

Com essa última observação, Pauli toca em um ponto crítico da teoria de Bohr, pois em uma transição do estado n para o estado $n - 1$, no átomo de hidrogênio, a frequência da radiação emitida realmente se situa entre as frequências de revolução destas duas órbitas,

$$\frac{\mu e^4}{8 \varepsilon_0^2 h^3} \frac{2}{n^3} < \frac{\mu e^4}{8 \varepsilon_0^2 h^3} \frac{(2n - 1)}{n^2 (n - 1)^2} < \frac{\mu e^4}{8 \varepsilon_0^2 h^3} \frac{2}{(n - 1)^3},$$

só ocorrendo a convergência para números quânticos muito grandes, de acordo com o princípio da correspondência. Assim, não estaria isto indicando a não existência de órbitas eletrônicas (no sentido clássico) no interior do átomo?

³⁷ Heisenberg, 1996, p. 48-49.

Por outro lado, as trajetórias observadas de elétrons em uma câmara de Wilson constituem um fato experimental concreto (Fig. 5.12).

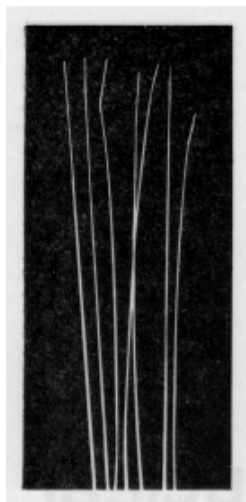


Fig. 5.12 - Em uma câmara de Wilson atravessada por um fluxo de partículas (elétrons, partículas alfa etc.), estas atuam como centros de condensação. Em decorrência disso, suas trajetórias se fazem visíveis através das linhas de vapores condensados que deixam. A identificação das partículas é feita pela forma e espessura das linhas.³⁸

Estas (e outras) constatações apenas ressaltam que a teoria de Bohr não tem respostas a todas as questões. Seus méritos, contudo, são imensos e ressaltados por Heisenberg:

Acho fascinante a física de Bohr, mesmo com suas dificuldades. Com certeza, Bohr deve saber que está partindo de pressupostos que contêm contradições e, por isso, não podem corresponder à realidade. Mas ele tem um instinto infalível e usa esses mesmos pressupostos para construir modelos bastante convincentes dos processos atômicos. Bohr usa a mecânica clássica e a teoria quântica como um pintor usa os pincéis e as cores. Os pincéis não determinam o quadro, e a cor nunca é a realidade completa; mas, se conservar o quadro na mente, o artista pode usar o pincel para transmitir aos outros, não importa de quão inadequada forma, sua imagem mental. Bohr sabe exatamente como se portam os átomos na emissão da luz, nos processos químicos e em muitos outros fenômenos. Isso o ajudou a criar uma imagem intuitiva da estrutura dos diferentes átomos, uma imagem que ele só consegue transmitir aos outros físicos por meios inadequados, como as órbitas dos elétrons e as condições quânticas. Não é certo que ele próprio acredite que os elétrons giram dentro do átomo. Mas está convencido da exatidão de sua imagem. O fato de ele ainda não conseguir expressá-la por meios linguísticos ou técnicas matemáticas adequados não é um desastre. Ao contrário, aponta para uma tarefa extremamente sedutora.³⁹

Novas e revolucionárias idéias estão por emergir. A ciência não abre mão disso.

³⁸ Jdánov; Jdánov, 1985, p. 612.

³⁹ Heisenberg, 1996, p. 49-50.

5.10 Referências Bibliográficas

- ABDALLA, M. C. B. **Bohr – O arquiteto do átomo**. São Paulo: Odysseus, 2002.
- BEISER, A. **Conceitos de física moderna**. São Paulo: Polígono, 1969.
- BOHR, N. **Física atômica e conhecimento humano: ensaios 1932-1957**. Rio de Janeiro: Contra-ponto, 1995.
- BOHR, N. **Sobre a constituição de átomos e moléculas**. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1989.
- CORBISIMAGES, 2015: www.corbisimages.com
- DUQUESNE, M. **Matéria e antimatéria**. Lisboa: Edições 70, 1986.
- EISBERG, R. M. **Fundamentos da física moderna**. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1979.
- HEILBRON, J. L. Rutherford-Bohr atom. **American Journal of Physics**, v. 49, n. 3, p. 223-231, 1981.
- HEISENBERG, W. **A parte e o todo: encontros e conversas sobre física, filosofia, religião e política**. Rio de Janeiro: Contra-ponto, 1996.
- JDÁNOV, L. S.; JDÁNOV, G. L. **Física para o ensino técnico especializado**. Moscou: Mir, 1985.
- LAKATOS, I. **Falsificação e metodologia dos programs de investigação científica**. Lisboa: Edições 70, 1999.
- McGERVEY, J. D. **Introduction to modern physics**. New York: Academic Press, 1973.
- PEDUZZI, L. O. Q. Sobre continuidades e discontinuidades no conhecimento científico: uma discussão centrada na perspectiva kuhniana. In: SILVA, C. C. (Org.) **Estudos de história e filosofia das ciências: subsídios para aplicação no ensino**. São Paulo: Editora Livraria da Física, 2006.
- PULLMAN, B. **The atom in the history of human thought**. Oxford: Oxford University Press, 1998.
- SEGRÈ, E. **Dos raios X aos quarks: físicos modernos e suas descobertas**. Brasília: Universidade de Brasília, 1987.
- SILVEIRA, F. L.; PEDUZZI, L. O. Q. Três episódios da descoberta científica: da caricatura empirista a uma *outra* história. **Caderno Brasileiro de Ensino de Física**, v. 23, n. 1, p. 26-52, 2006.

ROSENFELD, L. Introdução. In: BOHR, N. **Sobre a constituição de átomos e moléculas.** Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1989.

