

E assim se fez o quantum. . .

(*Let there be quantum*)

Bruno Feldens, Penha Maria Cardoso Dias e Wilma Machado Soares Santos¹

Instituto de Física, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, Brasil

Recebido em 14/9/2009; Aceito em 31/1/2010; Publicado em 17/1/2011

Neste trabalho, é apresentada a história do nascimento do conceito de *quantum* de energia, por Max Planck. A história pode ser entendida como clarificadora de um conceito, pois ela mostra os problemas que os cientistas tentavam resolver e como os conceitos apareceram no decurso das soluções. Assim sendo, neste trabalho ênfase é dada ao problema da interação da radiação com a matéria e à solução estabelecida por Planck. Em particular, o conceito de distribuição é ilustrado pelos modos de distribuir partículas (bolas coloridas) em estados microscópicos (caixas).

Palavras-chave: quantum de energia, distribuição de Planck, história da física.

In this paper it is presented the history of the creation of the energy *quantum* by Max Planck. The history of science is used to clarify concepts insofar it discloses problems that were proposed, and how concepts were introduced in the process of solving them. Therefore, in this paper we emphasize the problem of the interaction of the radiation with matter, and Planck's solution to it. In particular, the concept of distribution is illustrated by showing the ways to distribute particles (painted spheres) in microscopic states (boxes).

Keywords: quantum of energy, Planck's distribution, history of physics.

1. Introdução

A idéia de um *quantum* de energia foi introduzida por Max Karl Ernst Ludwig Planck, em 1900. Mas a idéia só ganhou credibilidade ao ser defendida por Albert Einstein, após Einstein tê-la usado com sucesso na explicação do efeito fotoelétrico. Neste artigo, apresentamos a história de como Planck introduziu a idéia de *quantum*.

Em geral, o trabalho de Max Planck é apresentado de forma pouco clara, na literatura; por exemplo, é comum a opinião de que Planck tentava conciliar a Lei de Wien com a de Rayleigh; ora, em seu trabalho Planck nem menciona a lei de Rayleigh e é óbvio, pelo caminho seguido por ele, que a lei de Rayleigh não entrou em suas considerações. Nem foi a idéia de *quantum* uma idéia isolada; ela surgiu no decurso de um cálculo, como condição de compatibilidade entre valores da entropia, obtidos por métodos diferentes, de um lado um cálculo macroscópico e, de outro, microscópico, o que será visto neste trabalho. Um outro ponto confuso nos livros é a ênfase ao conceito de “corpo negro”, em detrimento da ênfase no problema que Planck, realmente, tentava resolver, o da interação da radiação com a matéria. Em geral, também, o conceito de “distribuição” não é elaborado.

A ênfase deste artigo encontra-se nas motivações dos problemas em cada etapa do processo de descoberta, de Planck, e nas motivações das soluções. A parte histórica é baseada em Nelson Studart [1] e Martin Klein [2], mas suprimos detalhes de cálculo e complementamos com uma discussão sobre distribuição, fazendo uma aplicação à contagem de modos de se distribuir partículas em estados microscópicos.

O trabalho de Planck é um bom exemplo, na história da ciência, para ilustrar um processo de descoberta científica: De um lado, a lei de Wien, um resultado experimental bem estabelecido, e, de outro lado, o método de cálculo, que consiste em achar a entropia; combinados, levaram Planck à quantização. O artigo pode ser entendido como um “estudo de caso”, que exemplifica o caminho da descoberta científica.

2. Conceitos preliminares

As leis da termodinâmica foram enunciadas por Rudolf Julius Emmanuel Clausius, em 1850, no contexto das máquinas térmicas [3]. Como entendido por Clausius, as duas leis são condições de “recuperabilidade” ou capacidade de recuperar as condições iniciais do sistema [3]. A Primeira Lei diz respeito à recuperação

¹E-mail: wilma@if.ufrj.br.

do “conteúdo de calor” (terminologia de Clausius), U , da substância de trabalho (o gás da máquina térmica), após o término do ciclo: $\oint dU = 0$. A Segunda Lei diz respeito à possibilidade de recuperar as condições de operação da máquina, isto é, diz respeito à possibilidade da máquina quente retornar às condições iniciais de temperatura e de poder ceder a mesma quantidade de calor. Ora, Clausius raciocinou que a máquina tem duas operações, que ele chama de transporte de calor da fonte quente para a fria e consumo de calor (calor transformado em trabalho); a condição de “recuperabilidade” é que, ao final do ciclo, essas operações se “cancelem”; Clausius demonstra [3] que “cancelamento” é matematicamente descrito por $\Delta S = \oint \frac{dQ}{T} = 0$. É claro que, para retornar às condições do sistema formado pela substância de trabalho, a substância de trabalho tem de se livrar do calor recebido da fonte quente que não foi “consumido”, logo deve existir uma fonte fria, onde jogar o calor “não consumido”. Mais ainda, a demonstração de Clausius tem como premissa que, operando a máquina em sentido reverso, é possível devolver à fonte o calor retirado dela para operar a máquina. Nas condições do teorema (reversibilidade), a Segunda Lei é uma lei de conservação de S ; “cancelar” operações torna-se “zerar” ΔS , após o ciclo. Pode ser dito: A Primeira Lei é uma lei de conservação do conteúdo de calor da substância de trabalho, enquanto a Segunda Lei é uma lei da possibilidade de conservar o conteúdo de calor da fonte quente, ao reverter o ciclo. Clausius foi o primeiro a enunciar a Segunda Lei; sua formulação pode ser parafraseada: O calor transmite-se no sentido de equalizar temperaturas, portanto passa espontaneamente de um corpo para outro de temperatura mais baixa. William Thomson enunciou a lei de um modo diferente: Uma transformação, cujo único resultado final seja transformar em trabalho o calor extraído de uma fonte que está a uma única temperatura, é impossível. Os dois enunciados são equivalentes, como demonstrado na Ref. [4, p. 30].

James Clerk Maxwell argumentou que seria possível reverter a tendência de fluxo do calor. Para fazê-lo, imaginou um ser — hoje chamado Demônio de Maxwell — pequenino e muito ativo, o qual pode ver as moléculas individuais de um gás, por exemplo. O Demônio pode manipular uma pequena janela que separa duas câmaras, A e B , nas quais existe um gás a uma mesma temperatura. A abertura da janela é feita, por suposição, sem nenhuma fricção; o Demônio abre-a, quando vê uma molécula particularmente rápida, vindo na direção da abertura, passando-a para a câmara B ; ele a fecha, quando uma molécula lenta se aproxima, deixando-a em A . Assim, haveria em B um excesso de moléculas rápidas, enquanto as moléculas lentas estariam na câmara A : B torna-se mais quente e A , mais fria, pois temperatura, como demonstrado por Clau-

sus, em 1857, é a medida da energia cinética média das moléculas. Ora, o resultado da operação do Demônio é a separação de um gás, inicialmente a uma temperatura fixa, em duas temperaturas diferentes, em violação à Segunda Lei, cujo resultado, como enunciado por Clausius, é o de equalizar temperaturas.

Por que isso não poderia ser feito, não com a ajuda de um Demônio, mas pelo uso de algo pequenino, do tamanho molecular, que atuaria do mesmo jeito? A questão não tem uma resposta definitiva, mas é interessante apresentar a resposta de Erwin Schrödinger [5, p. 113-114] e a resposta de Leo Szilard, em 1929 [6], expandida por Leon Brillouin, nos anos 50 do século XX [7].

Schrödinger perguntou-se (*apud* [5, p. 113]): “Por que os átomos são tão pequenos?” George Gamow reverte a questão [5, p. 114]: “Por que nós somos tão grandes (quando comparados aos átomos)?” O próprio Gamow responde: “A resposta é, simplesmente, que um organismo tão complexo, como o de um ser humano, com seu cérebro, músculos, etc., não pode ser construído somente com uma dúzia de átomos, do mesmo jeito que não se pode construir uma catedral gótica com poucas pedras”. Qualquer dispositivo que funcionasse como um Demônio de Maxwell teria de ser construído com um pequeno número de átomos e não poderia desempenhar sua tarefa; pois resulta das leis da mecânica quântica que, quanto menor o número de partículas, maior a flutuação estatística em seu comportamento; Gamow exemplifica: Um automóvel, em que uma das rodas espontaneamente se transformasse em volante, em que o radiador se tornasse, de repente, um tanque de gasolina não seria confiável para dirigir! “Similarmente, um Demônio de Maxwell, real ou mecânico, cometerá tantos erros estatísticos ao manusear as moléculas, que o projeto inteiro falhará completamente”.

A resposta de Szilard-Brillouin é intrigante, pois faz uma ligação entre a então nascente Teoria da Informação com a física de sistemas microscópicos.² Eles partem da suposição de que a entropia não é uma grandeza física, mas é a medida da falta de informação sobre as posições e velocidades de cada molécula individualmente (no caso clássico) ou estado, genericamente falando. De acordo com a proposta, o Demônio pode ser construído, porém ele seria não-funcional: Para operar, o Demônio teria de enxergar as moléculas, isto é, obter informação sobre a posição de cada uma; para obter essa informação, o Demônio teria que iluminar o ambiente e a idéia de Szilard-Brillouin é que o processo de obter informação “usaria” mais ou, na melhor das hipóteses, “usaria” uma igual quantidade de entropia do que economizaria pela ação de um Demônio. Infelizmente, o argumento não é posto na forma de um teorema, válido para todo e qualquer sistema, mas o gasto de entropia, face a face a sua econo-

²A Teoria de Informação aqui envolvida é uma teoria sobre emissão e perda de sinais e não uma teoria jornalística. Ela foi inventada por C. Shannon, durante a Segunda Guerra, por razões militares.

mia, tem de ser verificado sistema a sistema.

No final do século XIX, Ludwig Boltzmann perguntou-se se haveria uma lei da mecânica que correspondesse à segunda lei da termodinâmica. Para responder a essa questão, criticando Boltzmann, Maxwell criou seu Demônio, ilustrando que a lei não é mecânica, mas é uma lei estatística: As moléculas de um gás estão sempre colidindo, mudando a velocidade e a direção do movimento; ora, um ser que tivesse acesso às moléculas individuais poderia reverter a lei, logo ela não pode ser mecânica, porém ela é uma lei estatística. Isso significa que é possível observar um fenômeno que desobedeça à Segunda Lei, por exemplo, que as moléculas de um gás se separem, as rápidas para um lado e as vagarosas para o outro, como na alegoria do Demônio; apenas o evento é altamente improvável, o que o torna quase impossível. Por exemplo, imagine que sejam colocadas cinquenta esferas verdes em um recipiente e, sobre elas, cinquenta esferas amarelas; o recipiente é fechado e sacudido; obviamente, as esferas ficarão misturadas. Se se continuar a agitar, não é impossível que se consiga obter a configuração inicial, com as esferas verdes em baixo e as amarelas em cima, porém a probabilidade que isso aconteça é tão pequena que se pode imaginar que o evento nunca será observado, mesmo que se espere a idade do Universo. A idéia contida nesse exemplo é dita de “ordem” e “desordem”. Esses são conceitos vagos, mas para estabelecer um vocabulário, pode-se dizer que as bolas estavam inicialmente, em um “estado de ordem” e, após serem misturadas, passaram a um “estado de desordem”.

“Ordem” significa que há menos possibilidades (ou estados, em física) acessíveis e “desordem”, que há mais. Na natureza, os fenômenos tendem a ocorrer no sentido em que a desordem aumente, sendo muito improváveis processos em que a ordem se restabeleça, sem interferência externa, isto é, colocando trabalho externo. Para que ocorra um processo em que o sistema passe de um estado menos organizado para um estado mais organizado é necessário gasto de energia. A quantidade que mede o “grau de ordem ou desordem” ou número de estados é a entropia: A desordem aumenta, a entropia cresce. Sempre que um sistema pode distribuir livremente sua energia, ele sempre o faz de maneira que a entropia cresça; do ponto de vista macroscópico, termodinâmico, isso diminui a energia do sistema disponível para a realização de trabalho.

A entropia de um sistema é, então, definida como proporcional ao número de estados em que o sistema pode estar. Para entender melhor essa afirmação, imagine o seguinte: Um cubo contendo gás é dividido em vários outros pequenos cubos; cada cubinho representa um estado; quanto mais cubinhos ocupados houver, mais desorganizado é o conjunto e maior a entropia,

pois ela é proporcional ao número de cubinhos. Um exemplo mais ao gosto da juventude seria o do quarto de um menino; dentro do quarto existe um guarda-roupa (que é menor que o quarto, obviamente); dentro do guarda-roupa existe uma pilha de camisas, bermudas e calças; se essa pilha de roupas for tirada do guarda-roupa e espalhada pelo quarto, tudo ficará mais espalhado e vai ser mais difícil achar a camisa do time de futebol, pois ela poderá estar em qualquer lugar do quarto e não confinada ao guarda-roupa: Ao tirar as roupas do guarda-roupa, aumenta o número de lugares (estados) em que a camisa pode estar (ocupar), ou seja, aumenta o número de estados, dessa forma aumenta a desordem e como a entropia está relacionada à desordem, aumenta a entropia também.

Em um gás perfeito, o número de estados, depende do volume.³ No exemplo, quando se passa do guarda-roupa para o quarto, aumenta-se o volume que pode ser ocupado pelas peças de roupa. Na analogia, cada peça de roupa é uma molécula de gás. A probabilidade de encontrar uma molécula de gás em um cubinho específico é inversamente proporcional ao volume, ou seja, quanto maior o volume é menor a probabilidade da molécula estar em um cubinho determinado ou mais difícil da molécula ser achada no tal cubinho.

Resumindo, do ponto de vista microscópico, a entropia é dada por $S = k \ln \Omega$, onde k é uma constante e Ω é o número de estados. No gás perfeito, $\Omega \propto V \propto \frac{1}{W}$, onde $W = \frac{1}{V}$ é a probabilidade de achar uma molécula no volume, V , do recipiente em que o gás está contido.

3. O problema da radiação em equilíbrio térmico

No dia-a-dia podemos notar que um metal aquecido torna-se luminoso; para percebê-lo, basta olhar uma torradeira de pão em funcionamento. É também conhecido que corpos tornam-se luminosos, quando aquecidos a temperaturas suficientemente elevadas [5, p. 117]. Alguns exemplos [5, p. 117]: Luz é produzida nos filamentos quentes das lâmpadas; uma lâmpada de filamento emite uma luz amarelada a cerca de 2000 °C. O Sol e as estrelas emitem luz porque suas superfícies têm temperaturas elevadíssimas; a superfície do Sol tem temperatura de cerca de 6000 °C e emite um espectro luminoso rico em raios azuis. A característica dessa emissão de luz a dadas temperaturas é que, à medida que a temperatura cresce, a radiação se torna mais intensa (pico mais alto, na Fig.1) e mais rica em raios de frequência maior. A distribuição de energia por unidade de volume em termos da frequência é dada pela curva na Fig. 1, chamada *espectro de emissão de radiação* [8]. A emissão de luz por corpos aquecidos depende de duas leis: A lei de Wien e a lei de Stefan-Boltzmann.

³O exemplo citado em muitos livros elementares de Física, de um gás que se difunde adiabaticamente entre dois compartimentos, ilustra que a entropia do gás é proporcional ao volume, pois a única transformação sofrida pelo gás, nesse processo, é o aumento do volume, com conseqüente aumento da entropia.

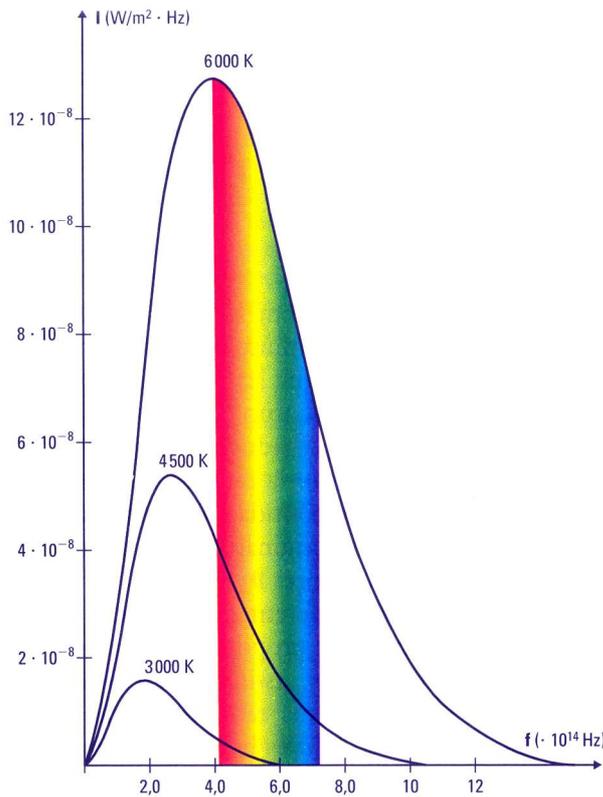


Figura 1 - A figura (Ref. [8], p. 337) mostra a densidade de energia (energia por unidade de volume) em função do comprimento de onda (λ) para quatro temperaturas diferentes. Observa-se que os picos estão sobre uma curva decrescente, da esquerda para a direita, de modo que λ é deslocado para a direita (lei do deslocamento de Wien, discutida abaixo).

A lei de Stefan-Boltzmann foi enunciada por Joseph Stefan em 1879. A lei diz que a energia total (área sob a curva) emitida pelo corpo é proporcional à quarta potência da temperatura: $u \propto T^4$. A variação da emissão com a temperatura foi notada por muitos cientistas, ao longo da história, embora não na mesma proporção notada por Stefan [9, p. 10]. Em 1864, Tyndall observou, experimentalmente, que a emissão total de um fio de platina, entre os limites 525 °C (brilho branco intenso) e 1200 °C (brilho vermelho fraco) aumenta de cerca de 11,7 vezes [1, p. 525; 9, p. 11]; no *Lehrbuch der Experimentalphysik* (1875), A. Wullner escreve [9, p. 11]: "... a quantidade de calor emitida aumenta mais rapidamente do que a temperatura, especialmente a altas temperaturas". Mas foi o experimento de Tyndall que teve impacto imediato no trabalho de Joseph Stefan; ele assim explica [9, p. 11]: "Essa observação levou-me, no início, a fazer o calor da radiação proporcional à quarta potência da temperatura absoluta" (pois $\frac{273+1200}{273+525} \approx 1,8$ e $1,8^4 \approx 11,6$). Stefan, então, mostrou que essa fórmula concordava com os resultados de medições em uma variedade de temperaturas [9, p. 11]. Porém, foi Ludwig Boltzmann quem demonstrou rigorosamente esse resultado, em 1884 ([10], apêndice XXXIII). Boltzmann baseou-se na existência de uma pressão de radiação e sujeitando

a radiação às leis da Termodinâmica, por considerá-la um sistema termodinâmico. A pressão de radiação é conhecida do Eletromagnetismo e é $p = \frac{u}{3}$, onde u é a densidade de energia. Daí, é possível mostrar que $u = \sigma T^4$ e que $S = \frac{4}{3}\sigma T^3$.

Das leis da termodinâmica: $TdS = dU + pdV$, onde $dQ = TdS$, $U = Vu$ e S é a entropia; logo

$$TdS = d(uV) + \frac{u}{3}dV = \frac{4}{3}udV + V\left(\frac{du}{dT}\right)dT \Rightarrow$$

$$dS = \left(\frac{4u}{3T}\right)dV + \left(\frac{V}{T}\frac{du}{dT}\right)dT \equiv \frac{\partial S}{\partial V}dV + \frac{\partial S}{\partial T}dT.$$

As derivadas de S são, pois: $\frac{\partial S}{\partial V} = \frac{4}{3}\frac{u}{T}$ e $\frac{\partial S}{\partial T} = \frac{V}{T}\frac{du}{dT}$. Como S é uma diferencial total

$$\frac{\partial^2 S}{\partial T \partial V} = -\frac{4}{3}\frac{u}{T^2} + \frac{4}{3}\frac{1}{T}\frac{du}{dT} = \frac{\partial^2 S}{\partial V \partial T} = \frac{1}{T}\frac{du}{dT} \Rightarrow$$

$$\frac{du}{u} = 4\frac{dT}{T} \Rightarrow \ln u = \ln T^4 + \ln \sigma = \ln \sigma T^4,$$

onde σ é uma constante de integração. Logo: $u = \sigma T^4$. Para obter a entropia, esse resultado é colocado na expressão de dS , acima

$$\frac{\partial S}{\partial V} = \frac{4u}{3T} = \frac{4\sigma T^4}{3T} = \frac{4}{3}\sigma T^3 \quad \text{e}$$

$$\frac{\partial S}{\partial T} = \frac{V}{T}\frac{du}{dT} = \frac{V}{T}4\sigma T^3;$$

integrando

$$S = \frac{4}{3}\sigma T^3 V + \Phi(T) \Rightarrow$$

$$\frac{\partial S}{\partial T} = 4\sigma T^2 + \frac{d\Phi}{dT} \equiv \frac{V}{T}4\sigma T^3 \Rightarrow \frac{d\Phi}{dT} = 0;$$

logo

$$S = \frac{4}{3}\sigma VT^3.$$

A lei de Wien foi enunciada por Wilhelm Carl Werner Otto Fritz Franz Wien, em 1896. A lei diz que o comprimento de onda correspondente à intensidade máxima no espectro é inversamente proporcional à temperatura absoluta do corpo: $\lambda_{\text{MAX}} \propto \frac{1}{T}$. Os valores do comprimento de onda λ_{MAX} para os quais a densidade de energia é um máximo (a uma temperatura fixa) formam a curva $\lambda_{\text{MAX}}T = \text{constante}$, decrescente da esquerda para a direita (Fig. 1), de modo que o valor de λ_{MAX} é deslocado para a direita (lei do deslocamento, de Wien).

Wien mostrou por considerações teóricas ([10, Apêndice XXXIII]), que a densidade de energia para a frequência ν é: $u_\nu = \nu^5 F\left(\frac{\nu}{T}\right)$. As etapas da dedução são enumeradas, sem o desenvolvimento dos cálculos matemáticos, que podem ser encontrados em [10] e em [11]:

1. É conceitualmente simples, mas trabalhoso, calcular a energia com frequência entre ν e $\nu + d\nu$, em um ângulo sólido $d\omega = \sin^2\theta d\theta d\phi$, incidente em uma área A (da superfície de um corpo), em um tempo dt . A resposta é: $\Delta E_{\text{inc}} = u_\nu \frac{c}{4\pi} A \cos\theta dt d\omega d\nu$.
2. O passo, agora, é calcular a energia reenviada (da superfície do corpo), através da mesma área A , para a gama de frequências entre ν e $\nu + d\nu$. Como não se conhece a densidade das frequências entre $\nu + d\nu$ entre as frequências que estão sendo emitidas pela superfície (em última instância, é o que se quer achar pelo cálculo de u_ν), não se pode calcular a frequência emitida entre $\nu + d\nu$ como uma onda incidente em A , vinda da direção oposta da do item 1. Wien deu uma solução elegante: Considerou a onda que sai do corpo por A como uma onda incidente em A , por reflexão de uma onda com frequência entre $\nu' + d\nu'$, por um espelho que se move com velocidade v , na direção de propagação da onda; então, aplicação do efeito Doppler fornece a frequência ν' : $\nu' = \nu \left(1 - \frac{2v}{c} \cos\theta\right)$. Então: $\Delta E_{\text{emitida}} = u_{\nu'} \frac{c}{4\pi} A \cos\theta dt d\omega d\nu'$.
3. Usando série de Taylor

$$u_{\nu'} = u_{\nu(1 - \frac{2v}{c} \cos\theta)} \approx u_\nu + \nu \frac{\partial u_\nu}{\partial \nu} 2 \frac{v}{c} \cos\theta + \dots \Rightarrow$$

$$\Delta E_{\text{emitida}} \approx \left(u_\nu + \nu \frac{\partial u_\nu}{\partial \nu} 2 \frac{v}{c} \cos\theta \right) \times$$

$$\frac{c}{4\pi} A \cos\theta dt d\omega d\nu'.$$

4. A diferença de energia entre as ondas que deixam a gama de frequências entre ν e $\nu + d\nu$ e as que entram nessa gama é a energia que permanece na superfície (onde $A v dt \equiv dV$ é o elemento de volume do corpo)

$$d(V u_\nu) \equiv \Delta E_{\text{emitida}} - \Delta E_{\text{inc}} =$$

$$\nu \frac{\partial u_\nu}{\partial \nu} 2 \frac{v}{c} \cos\theta \frac{c}{4\pi} A \cos\theta dt d\omega d\nu' =$$

$$\frac{1}{2\pi} \nu \frac{\partial u_\nu}{\partial \nu} \cos^2\theta d\omega d\nu' dV.$$

Integrando sobre todos os ângulos sólidos no hemisfério, a diferença é $d(u_\nu V) = \frac{1}{3} \nu \frac{\partial u_\nu}{\partial \nu} dV$, onde u_ν é a densidade de energia com frequência entre ν e $\nu + d\nu$, $u_\nu V$ a energia com frequência entre ν e $\nu + d\nu$.

5. É trivial verificar que essa equação é satisfeita por $u_\nu = \nu^3 \phi(\nu^3 V)$, onde ϕ é uma função desconhecida.

6. Lembrando que, pela lei de Stefan, $S \propto VT^3$ e que S é constante (equilíbrio termodinâmico), $V \propto \frac{1}{T^3}$, logo a lei de Wien é: $u_\nu = \nu^3 f\left(\frac{\nu}{T}\right)$.

A lei de Wien pode ser escrita em função do comprimento de onda, ao invés da frequência. Lembrando que $\lambda = \frac{c}{\nu}$ e que $d\lambda = -c \frac{d\nu}{\nu^2}$: $u_\lambda d\lambda = \frac{c^4}{\lambda^5} f\left(\frac{c}{T\lambda}\right) = \frac{1}{\lambda^5} F(\lambda T) d\lambda$. Calculando o comprimento de onda para o qual u_λ é um máximo, acha-se: $\lambda_{\text{MAX}} T = b$, onde b é uma constante, hoje chamada de constante de Wien e vale $2,898 \times 10^{-3}$ mK. Essa lei foi verificada experimentalmente, de maneira bem cuidadosa, por Friedrich Pascher e o valor da constante foi verificado por Otto Lummer e Ernst Pringsheim, em Berlim.

Em junho de 1896, Wien publicou uma expressão para a distribuição $u_\lambda = C \frac{1}{\lambda^5} e^{-\frac{c}{\lambda T}}$ onde C e c são constantes [12, p. 339]; portanto, $F(\lambda T) = C e^{-\frac{c}{\lambda T}}$. Essa expressão foi obtida a partir de hipóteses *ad hoc* plausíveis. Paschen já havia comunicado a Wien a distribuição experimentalmente achada [12, p. 339] $u_\lambda = C \frac{1}{\lambda^{5,67}} e^{-\frac{c}{\lambda T}}$.

No início de 1900, duas equipes, a de Lummer-Pringsheim e a de Rubens-Kurlbaum mediram independentemente a radiação em regiões de grande comprimento de onda (baixa frequência) [1, p. 528]: a primeira equipe mediu na região $12 \mu\text{m} < \lambda < 18 \mu\text{m}$, nas temperaturas $300 \text{ K} < T < 1650 \text{ K}$; a outra equipe varreu a região $30 \mu\text{m} < \lambda < 60 \mu\text{m}$, nas temperaturas $200 \text{ K} < T < 1500 \text{ K}$. A Fig. 2 mostra os resultados experimentais do comportamento da lei de Wien para altas e baixas frequências, obtidos na época de Planck; é a “versão histórica” da Fig. 1.

4. A solução de Planck ao problema da radiação (a distribuição)

Em 1897, Planck colocou o problema de deduzir o espectro da radiação, usando as leis de radiação do Eletromagnetismo e as leis da Termodinâmica, mostrando como radiação e matéria interagem para alcançar o equilíbrio termodinâmico.

Planck supôs que a radiação eletromagnética interagisse com um conjunto de osciladores harmônicos, chamados por ele de *ressonadores*. Os ressonadores representam um modelo simplificado da matéria, o que faz sentido, pois já havia sido mostrado por Gustav Robert Kirchhoff que há uma independência da emissão de radiação em relação à composição da matéria [6, p. 527]. A radiação e esses ressonadores formam um sistema em equilíbrio térmico, de modo que radiação e matéria oscilam com a mesma frequência.

Em 1899, Planck deduziu a relação entre a densidade de energia ($u(\nu, T)$) da radiação e a energia média ($\bar{\rho}(\nu, T)$) do conjunto de osciladores que representam os átomos na superfície de um corpo

$$u(\nu, T) = \frac{8\pi}{c^3} \nu^2 \bar{\rho}(\nu, T).$$

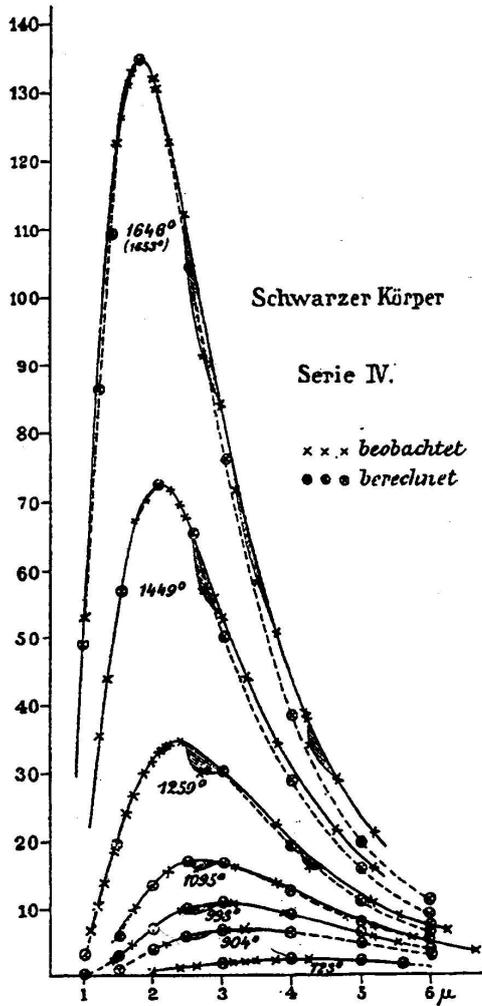


Figura 2 - A figura mostra os valores calculados (berechnet) e obtidos experimentalmente (beobachtet) por Lummer e Pringsheim ([1, p. 526]).

Os detalhes do cálculo se encontram no livro clássico de Born [10, apêndice XXXIV]:

1. É um resultado conhecido, no eletromagnetismo, que a densidade da radiação eletromagnética é proporcional ao quadrado da amplitude da onda: $u_\nu = \frac{3}{2\pi\tau} |f(\nu)|^2$, onde τ é o período e f , a amplitude. Um outro resultado do Eletromagnetismo é a expansão do campo em ondas planas ($e^{2\pi i\nu t}$): $E_x = \int_{-\infty}^{+\infty} d\nu f(\nu) e^{2\pi i\nu t}$
2. Se um ressonador de massa m está sujeito a um campo elétrico E_x , na direção x , a equação do movimento é $m\ddot{x} + k\dot{x} = qE_x$, onde q é a carga e k , a constante elástica. Pode ser verificado que a solução particular correspondendo às condições iniciais $x(0) = \dot{x}(0) = 0$ é

$$x(t) = \frac{q}{2\pi\nu_0 m} \int dt' E_x(t') \sin[2\pi\nu_0(t-t')],$$

$$\nu_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}}.$$

3. O trabalho por unidade de tempo (potência) do campo sobre um ressonador é, por definição: $\delta P_\nu = \frac{q}{\tau} \int dt \dot{x} E_x$. O problema é relacionar essa expressão com u_ν , acima. O problema envolve, apenas, virtuosismo matemático e a definição de E_x em ondas planas. A solução é $\delta P_\nu = \frac{\pi}{3} \frac{q^2}{m} u_\nu$ ou, para todos os ressonadores, $P_{\text{ress}} = \frac{\pi}{3} \frac{q^2}{m} u$.

4. Por outro lado, os ressonadores oscilam. A potência da radiação de dipolo é um resultado conhecido no eletromagnetismo: $P = \frac{2}{3} \frac{q^2}{c^3} a^2$, onde a é a aceleração da oscilação da carga, $a = -(2\pi\nu)^2 x$. A potência média, durante um período, é: $P = \frac{2}{3} \frac{q^2}{c^3} (2\pi\nu)^4 \overline{x^2}$. A energia média dos osciladores é dada por $\bar{\rho} = m (2\pi\nu)^2 \overline{x^2}$, logo: $P_{\text{rad}} = \frac{2}{3} \frac{q^2}{c^3} (2\pi\nu)^2 \bar{\rho}$

5. Finalmente, igualando a potência da radiação à dos ressonadores, obtém-se a expressão de Planck, $u(\nu, T) = \frac{8\pi}{c^3} \nu^2 \bar{\rho}(\nu, T)$.

Ora, a distribuição de Wien é $u_\nu = \alpha \nu^3 e^{-\beta \frac{\nu}{T}}$; por outro lado, Planck deduziu uma relação entre a densidade de energia dos ressonadores e da radiação com a qual estão em equilíbrio: $u(\nu, T) = \frac{8\pi}{c^3} \nu^2 \bar{\rho}(\nu, T)$. Igualando as duas expressões e tirando $\frac{1}{T}$: $\frac{1}{T} = -\frac{1}{\beta\nu} \ln\left(\frac{8\pi}{c^3\alpha} \nu \bar{\rho}\right)$. Porém, da termodinâmica: $\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial \bar{\rho}}$. Logo

$$\frac{\partial S}{\partial \bar{\rho}} = -\frac{1}{\beta\nu} \ln\left(\frac{8\pi}{c^3\alpha} \nu \bar{\rho}\right) \Rightarrow S = -\frac{1}{\beta\nu} \int d\bar{\rho} \ln\left(\frac{8\pi}{c^3\alpha} \nu \bar{\rho}\right);$$

chamando $A' = \frac{\alpha c^3}{8\pi}$ e sendo e a base de logaritmos neperianos, o resultado da integral é

$$S = -\frac{\bar{\rho}}{\beta\nu} \ln\left(\frac{\bar{\rho}}{A'e\nu}\right) \quad \text{ou} \quad S = -\frac{A'}{\beta c^3} \frac{u_\nu}{\nu^3} \ln\left(\frac{u_\nu}{e\nu^3 c^3}\right);$$

essa é a entropia do sistema formado pela radiação em equilíbrio com os ressonadores. Além disso, S obedece ao requisito de ser não decrescente: $\frac{\partial^2 S}{\partial u_\nu^2} = -\frac{1}{u_\nu} \neq 0$.

Planck já havia sido alertado por Paschen da não universalidade da lei de Wien. Em 7 de outubro de 1900, Rubens visitou Planck e lhe informou que a lei de Wien não é válida para baixas frequências (Kangro, *apud* [1, p. 528]). No mesmo dia, à noite, Planck mandou um cartão a Rubens, com uma nova solução para u_ν (Kangro, *apud* [1, p. 528]). Essa solução foi apresentada na Academia Alemã de Física, na sessão de 19 de outubro de 1900. Na mesma sessão, Kurlbaum apresentou seus resultados experimentais [1, p. 528].

Planck, então, pôs-se a procurar ([13, p. 536]) “expressões completamente arbitrárias para a entropia que, embora mais complicadas do que a expressão de Wien,

ainda parecem satisfazer completamente todos os requisitos da [T]ermodinâmica e da [T]eoria [E]letromagnética”.

A lei de Wien leva ao resultado $\frac{\partial^2 S}{\partial u_\nu^2} = -\frac{1}{u_\nu}$. Então, Planck generaliza a entropia

$$\frac{\partial^2 S}{\partial u_\nu^2} = -\frac{\alpha_\nu}{u_\nu(\beta_\nu + u_\nu)},$$

onde α_ν e β_ν são constantes em relação a u_ν , mas dependem de ν . A justificativa é a seguinte [13, p. 536]: “Esta é, de longe, a mais simples de todas as expressões que levam S a ser uma uma função logarítmica de u [...] e que, mais ainda, reduz-se à lei de Wien, mencionada acima, para pequenos valores de u ”.

Integrando essa função e sendo $\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial u_\nu}$, segue-se $\frac{1}{T} = \frac{\alpha}{\beta_\nu} \ln \frac{u_\nu + \beta_\nu}{u_\nu}$, resolvendo para u_ν

$$u_\nu = \frac{\beta_\nu}{\frac{\beta_\nu}{e^{\alpha_\nu T}} - 1}$$

Essa expressão tem de coincidir com a lei de Wien para $\nu \rightarrow \infty$; nesse limite, a exponencial é muito maior que 1, de modo que

$$u_\nu \approx \frac{\beta_\nu}{e^{\alpha_\nu T} - 1} \xrightarrow{\nu \rightarrow \infty} \frac{\beta_\nu}{e^{\alpha_\nu T}}$$

Comparando com a lei de Wien na forma $u_\nu = \nu^3 f\left(\frac{\nu}{T}\right)$

$$f\left(\frac{\nu}{T}\right) \equiv e^{-\frac{\beta_\nu}{\alpha_\nu T}} \quad e \quad \frac{\beta_\nu}{\alpha_\nu} = B\nu; \quad \beta_\nu = A\nu^3,$$

onde A e B são constantes, independentes de u , ν e T ; logo a distribuição de Planck é

$$u_\nu = \frac{A\nu^3}{e^{\frac{B\nu}{T}} - 1}$$

(Distribuição da densidade de energia, de Planck).

Anos depois, Planck rememora essa descoberta (Planck, *apud* [2, p. 465]):

Já na manhã seguinte, recebi a visita de meu colega Rubens. Ele veio me dizer que, após o término do encontro, na mesma noite, ele comparou minha fórmula com as medidas e achou uma concordância satisfatória em cada ponto...

5. A quantização da energia

A entropia apresentada à Sociedade Alemã de Física, em 19 de outubro de 1900 pede fundamentação. Ela

é macroscópica, mas do ponto de vista microscópico, entropia é (proporcional ao) o número de estados (frequências) acessíveis a cada ressonador (Planck, *apud* [2, p. 459]):

Mas mesmo que a validade absolutamente precisa da fórmula da radiação seja assumida, na medida em que ela tenha meramente o status de uma lei revelada por uma sorte da intuição, ela não poderia esperar possuir mais do que um significado formal. Por essa razão, no próprio dia em que formulei a lei, comecei a devotar-me à tarefa de de investi-la com um real sentido físico. Essa procura automaticamente levou-me a estudar a interrelação de entropia com probabilidade — em outras palavras, a perseguir a linha de pensamento inaugurada por Boltzmann.

A fundamentação da entropia de 19 de outubro de 1900 foi apresentada por Planck à Sociedade Alemã de Física em 14 de dezembro de 1900.

Na primeira parte do cálculo, Planck obtém a entropia de um ressonador, considerado, ele mesmo, um sistema termodinâmico em equilíbrio com a radiação. Essa entropia deve ser igual à entropia obtida pelo método de Boltzmann, isto é, contando o número de possíveis modos de distribuir a energia total por N ressonadores.

5.1. Entropia do ressonador

Escrevendo a energia no volume V

$$u_\nu V = \frac{A\nu^3}{e^{\frac{B\nu}{T}} - 1} V \equiv \frac{\frac{Ac^3}{8\pi} \nu}{e^{\frac{B\nu}{T}} - 1} \left(\frac{8\pi}{c^3} V \nu^2 \right).$$

Ora, $N(\nu) = \left(\frac{8\pi}{c^3} V \nu^2\right)$ é o número de ressonadores de frequência ν que cabem em um cubo de volume V ; o cálculo de $N(\nu)$ pode ser encontrado nos livros usuais de física moderna [14, 15]. Portanto, a energia média de um ressonador com frequência entre ν e $\nu + d\nu$ é

$$U_\nu = \frac{\frac{Ac^3}{8\pi} \nu}{e^{\frac{B\nu}{T}} - 1}$$

Agora é possível achar a entropia (s_ν) do ressonador. Como ele está em equilíbrio térmico com a radiação, à temperatura T : $\frac{1}{T} = \frac{\partial s_\nu}{\partial U_\nu}$. Resolvendo a expressão de U_ν para $\frac{1}{T}$: $\frac{1}{T} = \frac{1}{B\nu} \ln\left(1 + \frac{U_\nu}{A'\nu}\right) - \frac{1}{B\nu} \ln\left(\frac{U_\nu}{A'\nu}\right) = \frac{\partial s_\nu}{\partial U_\nu}$, onde $A' = \frac{Ac^3}{8\pi}$; integrando,

$$s_\nu = \frac{1}{B\nu} \left\{ \int dU_\nu \ln\left(1 + \frac{U_\nu}{A'\nu}\right) - \int dU_\nu \ln\left(\frac{U_\nu}{A'\nu}\right) \right\},$$

lembrando que $\int dy ye^y = e^y (y - 1)$ e notando que as duas integrais podem ser reduzidas a essa integral por mudança de variáveis, segue-se

$$s_\nu = \frac{A'}{B} \left\{ \left(1 + \frac{U_\nu}{A'\nu} \right) \left[\ln \left(1 + \frac{U_\nu}{A'\nu} \right) - 1 \right] - \frac{U_\nu}{A'\nu} \left(\ln \frac{U_\nu}{A'\nu} - 1 \right) \right\},$$

$$s_\nu = \frac{A'}{B} \left[\left(1 + \frac{U_\nu}{A'\nu} \right) \ln \left(1 + \frac{U_\nu}{A'\nu} \right) - \frac{U_\nu}{A'\nu} \ln \frac{U_\nu}{A'\nu} \right] - \frac{A'}{B}$$

5.2. Contando estados

Planck considera N ressonadores, cada um com energia u . A energia total é $U_N = Nu$ e a entropia é $S_N = NS$, pois são quantidades aditivas. Continua Planck ([16, p. 539]):

Importa agora encontrar a probabilidade W , de modo que os N ressonadores possuam em conjunto a energia total uN . Para isto, será necessário que uN não seja uma quantidade contínua, infinitamente divisível, mas antes uma grandeza discreta, composta de um número inteiro de partes infinitas iguais. Denominemos ϵ a tal parte elementar de energia; teremos, portanto

$$U_N = P\epsilon,$$

onde P representa um número inteiro, em geral grande. Deixaremos, no momento, indeterminado o valor de ϵ .

A definição microscópica de S é: $S = k_B \ln \Omega$, onde Ω é o número de possíveis estados; um ‘estado’ significa um possível modo de repartir a energia U_N entre os N ressonadores; calcular Ω consiste em contar o número de maneiras como isso pode ser feito. Ora, para levar a termo essa contagem, a energia total dos ressonadores (U_N) é “discretizada” em quanta (ϵ) de energia. A quantização, nesse ponto, é, apenas um artifício de contagem que permite distribuir um número inteiro, P , de “pedaços de energia” iguais a ϵ por N indivíduos (ressonadores); ou, o que é o mesmo, de colocar N bolas em P caixas de “volume” ϵ . Esse é um problema conhecido de análise combinatória e, não havendo restrição ao número de indivíduos que podem ser colocados em uma mesma caixa, a solução é

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

A expressão vai ser ilustrada na seção 5.3. No momento, para não perder a continuidade do raciocínio de Planck, o importante é como um artifício de contagem veio a se tornar uma lei da natureza.

De acordo com a teoria microscópica, $S = k_B \ln \left[\frac{(N+P+1)!}{N!(P-1)!} \right]$. De acordo com a fórmula de Stirling, para N muito grande, $N! \approx N^N$. Logo, usando $P =$ número de pedaços de tamanho $\epsilon = \frac{U_N}{\epsilon} = \frac{NU}{\epsilon}$

$$\begin{aligned} S_N &\Rightarrow \ln \frac{(N + P)^{N+P}}{N^N P^P} = k_B \{ (N + P) \ln (N + P) - N \ln N - P \ln P \} \\ &= k_B N \left\{ \left(1 + \frac{P}{N} \right) \ln \left(1 + \frac{P}{N} \right) - \frac{P}{N} \ln \frac{P}{N} \right\} \\ &= k_B N \left\{ \left(1 + \frac{U}{\epsilon} \right) \ln \left(1 + \frac{U}{\epsilon} \right) - \frac{U}{\epsilon} \ln \frac{U}{\epsilon} \right\}. \end{aligned}$$

A entropia de um ressonador é (escevendo U_ν em vez de U para lembrar que o ressonador tem uma frequência)

$$s_\nu = k_B \left\{ \left(1 + \frac{U_\nu}{\epsilon} \right) \ln \left(1 + \frac{U_\nu}{\epsilon} \right) - \frac{U_\nu}{\epsilon} \ln \frac{U_\nu}{\epsilon} \right\};$$

essa expressão tem de ser comparada com a entropia de um ressonador anteriormente achada

$$s_\nu = \frac{A'}{B} \left[\left(1 + \frac{U_\nu}{A'\nu} \right) \ln \left(1 + \frac{U_\nu}{A'\nu} \right) - \frac{U_\nu}{A'\nu} \ln \frac{U_\nu}{A'\nu} \right] - \frac{A'}{B}.$$

Claro que coincidem, se $\epsilon \equiv A'\nu$!! Agora a quantização é algo preocupante, pois o resultado significa que a entropia obtida do espectro da densidade de energia, uma lei corroborada, obedece à definição conceitual de entropia, só se a energia do sistema for composta de pacotes ou quanta $\epsilon_\nu = A'\nu$.

5.3. Ilustração da contagem de estados

Nesta seção, vamos ilustrar como a fórmula usada por Planck, $\Omega = \ln \left[\frac{(N+P+1)!}{N!(P-1)!} \right]$, resulta de um problema de análise combinatória. O problema consiste em contar o número de modos de distribuir N bolinhas em k caixas.

Inicialmente, é preciso saber o que contar. Por exemplo, pode-se contar o número de frutas em um cesto ou o número de maçãs no cesto. No primeiro caso, considera-se as frutas no cesto como formando um pacote único, portanto são ditas indistinguíveis; no segundo caso, as maçãs são consideradas distinguíveis das outras frutas no cesto. Assim, a distinção a ser feita para se saber o que contar é se as bolinhas são iguais (indistinguíveis) ou se são diferentes (distinguíveis).

No exemplo a seguir, as bolas serão distinguidas pela cor: Azul (A), verde (V) e preta (P). Mas se se contar as bolas de uma única cor, elas serão denotadas por X, por serem indistinguíveis. As bolas idênticas, por sua vez, podem ser colocadas na caixa de dois modos diferentes: Sem restrição ao número de bolas que se coloca em uma caixa ou restringindo a, apenas, uma bola por caixa; aqui, só o primeiro caso será considerado. O exemplo consiste em distribuir $N = 3$ bolas (ressonadores) em $k = 3$ caixas.

Na Tabela 1, considera-se bolas indistinguíveis, sem restrição ao número de bolas em cada caixa.

Tabela 1 - Indistinguíveis sem restrição ao número de bolas na caixa. $N = 3$ ressonadores, $k = 3$ estados (P da fórmula de Planck).

#	caixa 1	caixa 2	caixa 3	distribuição		
				n_1	n_2	n_3
1	XXX			3	0	0
2		XXX		0	3	0
3			XXX	0	0	3
4	XX	X		2	1	0
5	XX		X	2	0	1
6	X	XX		1	2	0
7	X	X	X	1	1	1
8	X		XX	1	0	2
9		X	XX	0	1	2
10		XX	X	0	2	1

Tabela 3 - Descrição dos resultados da Tabela 2.

Distribuição	Número de vezes que ocorre	Linha
$(n_1 = 3, n_2 = 0, n_3 = 0)$	$\Omega_{3,0,0} = \frac{3!}{3!0!0!} = 1$	1
$(n_1 = 0, n_2 = 3, n_3 = 0)$	$\Omega_{0,3,0} = \frac{3!}{0!3!0!} = 1$	2
$(n_1 = 0, n_2 = 0, n_3 = 3)$	$\Omega_{0,0,3} = \frac{3!}{0!0!3!} = 1$	3
$(n_1 = 1, n_2 = 2, n_3 = 0)$	$\Omega_{1,2,0} = \frac{3!}{1!2!0!} = 3$	4, 12, 20
$(n_1 = 1, n_2 = 0, n_3 = 2)$	$\Omega_{1,0,2} = \frac{3!}{1!0!2!} = 3$	5, 13, 21
$(n_1 = 0, n_2 = 2, n_3 = 1)$	$\Omega_{0,2,1} = \frac{3!}{0!2!1!} = 3$	8, 18, 25
$(n_1 = 2, n_2 = 1, n_3 = 0)$	$\Omega_{2,1,0} = \frac{3!}{2!1!0!} = 3$	15, 22, 27
$(n_1 = 0, n_2 = 1, n_3 = 2)$	$\Omega_{0,1,2} = \frac{3!}{0!1!2!} = 3$	16, 23, 26
$(n_1 = 2, n_2 = 0, n_3 = 1)$	$\Omega_{2,0,1} = \frac{3!}{2!0!1!} = 3$	9, 17, 24
$(n_1 = 1, n_2 = 1, n_3 = 1)$	$\Omega_{1,1,1} = \frac{3!}{1!1!1!} = 6$	6, 7, 10, 11, 14, 19

A analogia com o problema de Planck é:

1. Nos exemplo, N indivíduos (bolas, ressonadores) são colocados em k estados individuais (caixas). Esses estados individuais podem ser, em mecânica clássica, a posição e o momentum ou um valor da energia; em mecânica quântica, podem ser valores da energia (dis-

A tabela tem $\Omega = \frac{(N+k-1)!}{N!(k-1)!} = \frac{(3+3-1)!}{3!(3-1)!} = \frac{5!}{3!2!} = 10$ trincas (linhas). Cada trinca ocorre uma vez. Na Tabela 2, considera-se bolas distinguíveis.

Tabela 2 - Distinguíveis. $N = 3, k = 3$.

#	caixa 1	caixa 2	caixa 3	distribuição		
				n_1	n_2	n_3
1	AVP			3	0	0
2		AVP		0	3	0
3			AVP	0	0	3
4	A	VP		1	2	0
5	A		VP	1	0	2
6	A	V	P	1	1	1
7	A	P	V	1	1	1
8		VP	A	0	2	1
9	VP		A	2	0	1
10	P	V	A	1	1	1
11	V	P	A	1	1	1
12	V	AP		1	2	0
13	V		AP	1	0	2
14	V	A	P	1	1	1
15	AP	V		2	1	0
16		V	AP	0	1	2
17	AP		V	2	0	1
18		AP	V	0	2	1
19	P	A	V	1	1	1
20	P	AV		1	2	0
21	P		AV	1	0	2
22	AV	P		2	1	0
23		P	AV	0	1	2
24	AV		P	2	0	1
25		AV	P	0	2	1
26		A	VP	0	1	2
27	VP	A		2	1	0

A tabela tem $k^N = 3^3 = 27$ trincas (linhas). O número de vezes que cada trinca ocorre é $\Omega = \frac{N!}{n_1!n_2!n_3!}$; a Tabela 3 resume o resultado da Tabela 2.

creta) ou do spin ou etc.

2. Cada trinca ou linha é um “estado” microscópico do conjunto de N bolas. Portanto, o estado microscópico é caracterizado pelo conjunto de k números (k -tupla) $\{n_1, n_2, \dots, n_k\}$, chamado “distribuição”.

3. No caso dos indivíduos indistinguíveis, as linhas têm

de ter diferente distribuição: Duas linhas com mesma distribuição só podem diferir pelos indivíduos nas caixas, mas como eles são indistinguíveis, as distribuições contam uma única vez; o número de “estados” coincide, então, com o número de “distribuições”. No caso em que não há restrição sobre o número de indivíduos (bolas) que podem ser colocados em um mesmo “estado” individual (caixas), o número de “estados” do conjunto de N indivíduos é $\frac{(N+k-1)!}{N!(k-1)!}$. A entropia é, correspondentemente, definida como $S \propto \ln \Omega \propto \ln \frac{(N+k-1)!}{N!(k-1)!}$.

4. No caso dos indivíduos distinguíveis, o número total de “estados” de N indivíduos é k^N . Porém, pode haver “estados” com igual “distribuição”, pois desde que dois indivíduos permutem de caixa, mantendo a distribuição, as duas distribuições contam como estados diferentes; o número de vezes que uma “distribuição” ocorre é: $\Omega = \frac{N!}{n_1!n_2!n_3!\dots n_k!}$. A entropia é definida como $S \propto \ln \Omega \propto \ln \frac{N!}{n_1!n_2!n_3!\dots n_k!}$.

5. O caso indistinguível em que não há limite (exceto pelo número N) para o número de “bolas” em cada “caixa” corresponde aos possíveis “estados” dos ressonadores. O número de estados é, na contagem de Planck: $\Omega_{\text{Planck}} = \frac{(N+P-1)!}{N!(P-1)!}$ ($P = k$).

O caso distinguível corresponde aos possíveis “estados” das moléculas de um gás perfeito. Ludwig Boltzmann supôs que, na situação de equilíbrio termodinâmico, as moléculas do gás se distribuem em uma certa k -tupla do conjunto total de ênuplas; essa seria aquela em que $\Omega = \frac{N!}{n_1!n_2!n_3!\dots n_k!}$ fosse um máximo. No exemplo, é a trinca $\{n_1 = 1, n_2 = 1, n_3 = 1\}$, que ocorre 6 vezes. Do ponto de vista da interpretação estatística, essa trinca é o estado em que as moléculas (bolas) têm mais probabilidade de serem achadas (supondo que o valor de $E = n_1\epsilon_1 + n_2\epsilon_2 + n_3\epsilon_3$ seja fixado) por ocorrer mais vezes. Note que a trinca $\{n_1 = 1, n_2 = 1, n_3 = 1\}$ tem seus indivíduos igualmente distribuídos pelas três “caixas”.

6. Para completar o exemplo, se houvesse restrição ao número de indivíduos indistinguíveis em uma caixa, a contagem de trincas seria diferente. Por exemplo, restringindo a um único indivíduo em cada caixa, só há um estado: $\{n_1 = 1, n_2 = 1, n_3 = 1\}$. Esse caso refere-se à contagem de partículas quânticas que são constituintes da matéria, v.g. elétrons, prótons, etc. (chamadas *fermions*), enquanto a distribuição é chamada de *estatística de Fermi-Dirac*. O caso de Planck refere-se à contagem de partículas quânticas que são constituintes de campos de interação (chamadas *bosons*), enquanto a distribuição é chamada de *estatística de Bose-Einstein*.

6. Amarrando as pontas: quantização

O fato da energia ter sido quantizada no problema resolvido por Planck não necessariamente significa que o resultado foi entendido em toda sua dimensão. Somente após a explicação do efeito fotoelétrico por Al-

bert Einstein, a hipótese foi adquirindo significado. Mesmo que uma hipótese resolva um problema, não necessariamente ela tem validade universal e Planck sabia disso. Apenas em 1908, em uma carta a Lorentz, Planck refere-se à quantização da energia e à necessidade de postular descontinuidades (6, p.532).

A mecânica quântica não se reduz, apenas, à quantização da energia; por exemplo, outras quantidades podem ser quantizadas, como o momentum angular, no modelo atômico de Bohr. Uma outra diferença profunda entre a mecânica clássica e a quântica está na diferença da natureza entre as partículas clássicas e as quânticas: No gás perfeito, que obedece à mecânica clássica (chamado gás de Boltzmann) as moléculas são distinguíveis e, no caso dos ressonadores quânticos, de Planck, eles são indistinguíveis; o fato de indivíduos serem distinguíveis ou não distinguíveis altera a contagem de estados ocupados pelos indivíduos. Não é, pois, de se admirar que Planck só tenha obtido a quantização após introduzir a contagem de estados.

Referências

- [1] N. Studart, Revista Brasileira de Ensino de Física **22**, 523 (2001).
- [2] M. Klein, Archives for History of Exact Sciences **1**, 399 (1961).
- [3] P.M. Cardoso Dias, Revista Brasileira de Ensino de Física **23**, 226 (2001).
- [4] E. Fermi, *Thermodynamics* (Dover, Nova York, 1956).
- [5] G. Gamow, *The Great Physicists from Galileo to Einstein* (Dover, 1961).
- [6] L. Szilard, in: *Entropy, Information, Computing*, editado por Harvey Leff e Andrew Fox (Princeton University Press, Princeton, 1990).
- [7] L. Brillouin, *Science and Information Theory* (Academic Press, 1956).
- [8] A. Gaspar, *Física (Eletromagnetismo, Física Moderna)* (Ática, São Paulo, 2000).
- [9] W. Böhm, in: *Dictionary of Scientific Biography*, edited by C.C. Gillispie (Charles Scribner's Sons, Nova York, 1981).
- [10] M. Born, *Física Atômica* (Calouste Gulbenkian, Lisboa, 1962).
- [11] F. Caruso e V. Oguri *Física Moderna. Origens Clássicas e Fundamentos Quânticos* (Editora Campus, Rio de Janeiro, 2006).
- [12] H. Kangro, in: *Dictionary of Scientific Biography*, edited by C.C. Gillispie (Charles Scribner's Sons, Nova York, 1981).
- [13] M. Planck, “Sobre um Aperfeiçoamento da Equação de Wien para o Espectro”, lida na reunião de 19 de outubro de 1900, da Sociedade Alemã de Física; publicado originalmente em *Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft*, **2**, 202 (1900), traduzido para o Português em Revista Brasileira de Ensino de Física **22**, 536 (2000).

- [14] R.M. Eisberg, *Fundamentals of Modern Physics* (John Wiley & Sons, Nova York, 1961).
- [15] R.M. Eisberg and R. Resnick *Física Quântica* (Editora Campus, Rio de Janeiro, 1979).
- [16] M. Planck, “Sobre a Lei de Distribuição de Energia no Espectro Normal”, publicado originalmente em *Annalen der Physik* **4**, 553 (1901); traduzido para o Português em *Revista Brasileira de Ensino de Física* **22**, 538 (2000).