



# CURIOSIDADES DA FÍSICA

José Maria Filardo Bassalo

[www.bassalo.com.br](http://www.bassalo.com.br)

## A Teoria do Calor Específico de Einstein.

Em 1819 (*Annales de Chimie et de Physique* **10**, p. 395), os franceses, o químico Pierre-Louis Dulong (1785-1838) e o físico Aléxis-Thérèse Petit (1791-1820) mostraram que a dilatação de um corpo não é uma função uniforme da temperatura. Com essa informação, começaram a estudar o **calor específico** (a volume constante) ( $c_V$ ) dos corpos. Então, usando um método de resfriamento que eles haviam desenvolvido, mediram o  $c_V$  de vários sólidos [bismuto (Bi), chumbo (Pb), cobalto (Co), cobre (Cu), enxofre (S), estanho (Sn), ferro (Fe), níquel (Ni), ouro (Au), platina (Pt), prata (Ag), telúrio (Te), e zinco (Zn)], tomando como base o da água. Por outro lado, ao tomarem como base o peso atômico do oxigênio (O) e considerando-o como unitário, eles descobriram que o produto do  $c_V$  de cada sólido considerado pelo seu respectivo peso atômico, é sempre constante e aproximadamente igual a 0,38. Em vista deste resultado enunciaram a hoje famosa **Lei de Dulong-Petit** (LD-P): - *Os átomos de todos os corpos simples têm exatamente a mesma capacidade para o calor.* Mais tarde, em 1826, quando o químico sueco Jöns Jakob Berzelius (1779-1848) mostrou que o peso atômico do O valia 16, a LD-P passou a ser conhecida como:  $c_V \approx 6 \text{ calorias}/(\text{mol.grau}) = 3 R$ , onde a constante  $R (= k_B N_0$ , sendo  $k_B$  a **constante de Boltzmann** e  $N_0$  é a densidade atômica ou **número de Avogadro**) é a chamada **constante dos gases perfeitos**. Observe-se que essa expressão foi demonstrada pelo físico austríaco Ludwig Edward Boltzmann (1844-1906), em 1871 [*Sitzungsberichte der Kaiserlichen Akademie der Wissenschaften (Wien)* **63**, p. 712]. Registre-se que, em 1829, Dulong calculou os valores de  $C_p$  e  $C_V$ , respectivamente, as capacidades caloríficas ( $C = c V$ ) à pressão (P) e volume (V) constantes, para o ar; e, em 1842 (*Annalen der Chemie und Pharmacie* **42**, p. 233), o médico alemão Julius Robert Mayer (1814-1878) demonstrou que:  $C_p - C_V = R$ , a famosa **relação de Mayer**.

É interessante destacar que uma primeira evidência da **quantização de energia** decorreu do modelo dinâmico dos gases proposto, em 1857 (*Annalen der Physik* **100**, p. 497; *Philosophical Magazine* **14**, p. 108), pelo físico alemão Rudolf Julius Emmanuel Clausius (1822-1888). Com efeito, supondo que todas as moléculas tinham energia proporcional à temperatura, ele afirmou: - *A energia de uma molécula era igualmente repartida segundo os seus graus de liberdade internos.* Com essa hipótese, mais tarde denominada de **Lei da Equipartição da Energia**, Clausius demonstrou que a relação entre  $C_p$  e  $C_V$ , ou seja:  $C_p/C_V = \gamma$ , valia 5/3 para os gases monoatômicos e 7/5 para os diatômicos, por exemplo, como a molécula do hidrogênio ( $H_2$ ) e a do oxigênio ( $O_2$ ), números esses foram mais tarde confirmados experimentalmente.

A LD-P teve uma primeira explicação teórica realizada por intermédio do **Modelo Eletrônico dos Metais** (MEM) e, também, uma primeira ideia sobre o papel dos **elétrons** na

condução térmica e elétrica dos **metais** foi desenvolvida nas duas últimas décadas do Século 19. Com efeito, em 1888 [**Applications of Dynamics to Physics and Chemistry** (MacMillan, London)], o físico inglês Sir Joseph John Thomson (1856-1940; PNF, 1906) formulou a hipótese de que a **condução elétrica** nos **metais** era semelhante à condução de **íons** (partículas carregadas positivamente ou negativamente) nos eletrólitos. No entanto, advertiu que enquanto nos eletrodos os portadores de carga eram sais, que se dispersavam na massa inerte do solvente, nos **metais** a corrente elétrica era composta de uma série de portadores de carga elétrica negativa, causada pelo rearranjo dos constituintes moleculares. Quase dez anos depois, em 1897 (*Philosophical Magazine* **44**, p. 295), Thomson descobriu que tais portadores de carga elétrica negativa (posteriormente denominados de **elétrons**) eram os raios emitidos pelo catodo de uma **ampola de Crookes** {construída pelo físico inglês William Crookes (1832-1919), em 1875 [Sir Edmund Taylor Whittaker, **A History of the Theories of Aether and Electricity** (Thomas Nelson and Sons Ltd., 1951)]}. Um ano depois, em 1898 (*Annalen der Physik* **66**, p. 353; 545; 1199), o físico alemão Carl Victor Eduard Riecke (1845-1915) demonstrou que a **condutividade elétrica** ( $\sigma$ ) poderia ser calculada por intermédio de uma teoria envolvendo **elétrons livres**. Dois anos depois, em 1900 (*Rapportes Présentées au Congrès du Physique* **3**, p. 138), Thomson formulou pela primeira vez a hipótese de que as eletricidades **vítrea** (+) e **resinosa** (-) [propostas pelo físico francês Charles François de Cisternay Du Fay (1698-1739), entre 1733 e 1734 (vide verbete nesta série)] representavam diferentes papéis no processo da condução elétrica. Assim, a **carga resinosa (elétrons)** poderia se mover livremente entre os átomos do **metal**. Por outro lado, a **carga vítrea** permanecia mais ou menos fixa nos **átomos metálicos** (no Século 20 foram denominadas de **prótons**).

Ainda em 1900, o físico alemão Paul Karl Ludwig Drude (1863-1906) esboçou um primeiro modelo para estudar as propriedades: térmica e elétrica dos **metais**. Inicialmente (*Physikalische Zeitschrift* **1**, p. 161), considerou o **metal** como sendo um gás de íons móveis, caracterizados por suas cargas ( $e_i$ ), massas ( $m_i$ ), densidades ( $N_i$ ), livre-caminhos médios ( $\ell_i$ ) e velocidades médias ( $v_i$ ). Ainda em 1900 (*Annalen der Physik* **1**, p. 566; **3**, p. 369), Drude simplificou seu modelo assumindo que somente os **elétrons** (de carga  $e$  e massa  $m$ ) eram móveis.

O MEM desenvolvido por Thomson, Riecke e Drude foi retomado pelo físico holandês Hendrik Antoon Lorentz (1853-1928; PNF, 1902) em uma série de artigos escritos em 1905 (*Proceedings of the Royal Academy of Sciences, Amsterdam* **7**, p. 438; 585; 684) e 1907 (*Jahrbuch der Radioaktivität und Elektronik* **4**, p. 125). Nesses trabalhos, Lorentz assumiu que os átomos de um **metal** eram fixos e que os **elétrons** se deslocavam rapidamente entre seus interstícios. Além do mais, desprezou suas colisões com os átomos fixos considerados por ele como esferas elásticas e fixas. Esse modelo de Lorentz foi generalizado pelo físico dinamarquês Niels Henrik David Bohr (1885-1962; PNF, 1922), em suas Teses de Mestrado, em 1909, e de doutorado, em 1911, ambas defendidas na *Universidade de Copenhague*, ao considerar as forças entre os **elétrons** e os átomos como dependendo inversamente de uma potência  $n$ -ésima de suas distâncias relativas ( $d$ ) ( $F \propto d^{-n}$ ). [L. H. Hoddeson and G. Baym, *Proceedings of the Royal Society of London* **A371**, p. 8 (1980); Abraham Pais, **Niels Bohr Times, in Physics, Philosophy and Polity** (Clarendon Press, London, 1991)].

Apesar do relativo sucesso do MEM de Drude-Lorentz-Bohr (MEM/D-L-B), principalmente na dedução da **Lei de Wiedemann-Franz** [essa lei empírica foi anunciada em 1853 (*Annalen der Physik und Chemie* **89**, p. 457), pelos químicos alemães Gustav Heinrich Wiedemann (1826-1899) e Johann Carl Rudolph Franz (1826-1902) ao descobrirem que para um intervalo de temperaturas absolutas (T) não muito baixas, a **condutividade elétrica** ( $\sigma$ ) dos **metais** era aproximadamente proporcional a sua **condutividade térmica** ( $\kappa$ ); tal lei foi confirmada, em 1881, pelo físico dinamarquês Ludwig Valentin Lorenz (1829-1891):  $(\kappa/\sigma) \propto T$ ]; esse modelo, contudo, apresentava outras dificuldades. Por exemplo, o MEM/D-L-B não permitia calcular separadamente  $\kappa$  e  $\sigma$ , devido à dificuldade na determinação da densidade eletrônica ( $N_e$ ) e do livre-caminho médio ( $\ell_e$ ). Contudo, o maior embaraço enfrentado por esse modelo, relacionava-se com o cálculo do **calor específico a volume constante** ( $c_V$ ) dos sólidos, por unidade de volume (V), dado pela expressão:  $c_V/V = 3 k_B (N_0 + N_e)$ , enquanto que, experimentalmente, era observado ser do tipo:  $3 k_B N_0 \cong 6$  cal/(mol.grau), conforme vimos acima. Além do mais, a hipótese de **elétrons livres** do MEM/D-L-B também não foi necessária na explicação do que foi posteriormente observado: a dependência de  $c_V$  com a temperatura (T):  $c_V(T)$ .

A dependência assinalada acima foi demonstrada por Einstein, em 1907 (*Annalen der Physik* **22**, p. 180) ao considerar que a energia média ( $\bar{E}$ ) dos osciladores harmônicos poderia ser obtida usando a **quantização planckiana** (ver verbete nesta série). Desse modo, Einstein demonstrou que:

$$\bar{E} = 3RT \left[ \frac{\beta}{\exp(\beta) - 1} \right],$$

onde  $\beta = (hv)/(k_B T)$ , h sendo a **constante de Planck**, e v é a frequência correspondente à **radiação térmica** decorrente da temperatura absoluta (T). Ora, sendo  $c_V = d\bar{E} / dT$ , então Einstein obteve que:

$$c_V = \frac{d\bar{E}}{dT} = 3R \times \frac{\beta^2 \exp(\beta)}{[\exp(\beta) - 1]^2},$$

expressão essa que mostra ser  $c_V(T)$ .

Note-se que para o caso em que  $T \sim 300$  K (temperatura ambiente), então  $c_V \sim 3R$ , reproduzindo a **Lei de Dulong-Petit-Boltzmann**. Contudo, para temperaturas extremamente baixas ( $T \rightarrow 0$ ), tem-se:  $c_V \sim \exp(-\beta)$ , o que contradiz o valor experimental:  $c_V \sim T^3$ .

A dependência teórica de  $c_V$  com  $T^3$  foi encontrada, em 1912 [*Archives des Sciences Physique et Naturelles (Genève)* **33**, p. 256; *Annales de Physique (Leipzig)* **39**, p. 789] pelo físico e químico Petrus Joseph Wilhelm Debye (1884-1966; PNQ, 1936) ao propor um modelo no qual um sólido (não-metálico) é considerado como um contínuo elástico, cujos osciladores harmônicos que o constituem vibram em diferentes frequências. Estas decorrem naturalmente desse modelo, já que o movimento dos átomos em um sólido provoca ondas sonoras que viajam para frente e para trás, entre as fronteiras do sólido,

resultando ondas estacionárias com modos independentes de vibração, isto é, com várias frequências. Desse modo, considerando a **quantização planckiana** e a **Lei de Distribuição de Maxwell-Boltzman** (ver verbetes nesta série), Debye demonstrou que quando  $T \rightarrow 0$ , tem-se:

$$c_V = (12/5) \pi^4 R (T/\theta_D)^3,$$

onde  $\theta_D = hv/k_B$ , é a **temperatura de Debye**. É oportuno destacar que, ainda em 1912 (*Physikalische Zeitschrift* **13**, p. 297), o físico alemão Max Born (1882-1970; PNF, 1954) e o engenheiro húngaro Theodore von Kármán (1881-1963) estudaram o problema do  $c_V$  dos sólidos considerando ondas progressivas deslocando em uma estrutura reticular (*lattice*) cristalina, sob condições de periodicidade na fronteira do cristal. Logo depois, em 1913 (*Physikalische Zeitschrift* **14**, p. 15; 65), Born e von Kármán mostraram que o resultado que haviam encontrado no trabalho de 1912 reproduzia os resultados de Einstein (1907) e Debye (1912).

Concluindo este verbete, é oportuno registrar que a estrutura espacial de um cristal foi descoberta, em 1912 (*Sitzungsberichte der Bayerischen Akademie der Wissenschaften zu München*, p. 303), pelos físicos alemães Walther Friedrich (1883-1968), Paul Knipping (1883-1935) e Max Felix Theodor von Laue (1879-1960; PNF, 1914) ao realizarem experiências sobre a difração de raios-X por cristais (vide verbete nesta série).



[ANTERIOR](#)

[SEGUINTE](#)