

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA - UNESP
FACULDADE DE CIÊNCIAS
Campus de Bauru
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM EDUCAÇÃO PARA A CIÊNCIA
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: ENSINO DE CIÊNCIAS

Pedro Sérgio Rosa

**FUNDAMENTAÇÃO TERMODINÂMICA DA TEORIA QUÂNTICA:
SUBSÍDIOS HISTÓRICOS, DE BOLTZMANN A POINCARÉ, E
COMPUTACIONAIS PARA O ENSINO DE CIÊNCIAS**

Bauru
2019

Pedro Sérgio Rosa

FUNDAMENTAÇÃO TERMODINÂMICA DA TEORIA QUÂNTICA:
SUBSÍDIOS HISTÓRICOS, DE BOLTZMANN A POINCARÉ, E
COMPUTACIONAIS PARA O ENSINO DE CIÊNCIAS

Tese apresentada à Faculdade de Ciências da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Campus de Bauru, como um dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Educação para a Ciência - Área de concentração: Ensino de Ciências, sob a orientação do Prof. Dr. Aguinaldo Robinson de Souza.

Bauru
2019

R788f Rosa, Pedro Sérgio
Fundamentação termodinâmica da teoria quântica: subsídios
históricos, de Boltzmann a Poincaré, e computacionais para o ensino
de ciências / Pedro Sérgio Rosa. -- Bauru, 2019
303 p. + 1 CD-ROM

Tese (doutorado) - Universidade Estadual Paulista (Unesp),
Faculdade de Ciências, Bauru
Orientador: Aguinaldo Robinson de Souza

1. Ensino de física. 2. Éter. 3. Termodinâmica estatística. 4.
Mecânica quântica. 5. Modelagem matemática. I. Título.



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

Câmpus de Bauru



ATA DA DEFESA PÚBLICA DA TESE DE DOUTORADO DE PEDRO SERGIO ROSA, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM EDUCAÇÃO PARA A CIÊNCIA, DA FACULDADE DE CIÊNCIAS - CÂMPUS DE BAURU.

Aos 22 dias do mês de novembro do ano de 2019, às 14:00 horas, no(a) Laboratório Didático III do Departamento de Educação, da Faculdade de Ciências, da UNESP campus de Bauru, reuniu-se a Comissão Examinadora da Defesa Pública, composta pelos seguintes membros: Prof. Dr. AGUINALDO ROBINSON DE SOUZA - Orientador(a) do(a) Departamento de Química / Faculdade de Ciências - UNESP/Bauru, Prof. Dr. OLIVAL FREIRE JUNIOR do(a) Física Geral / Universidade Federal da Bahia - UFBA, Prof. Dr. NELSON HENRIQUE MORGON do(a) Departamento de Físico Química - Instituto de Química / Universidade Estadual de Campinas, Prof. Dr. ROBERTO NARDI do(a) Departamento de Educação / Faculdade de Ciências - UNESP/Bauru, Prof. Dr. MOACIR PEREIRA DE SOUZA FILHO do(a) Departamento de Física / Faculdade de Ciências e Tecnologia de Presidente Prudente, sob a presidência do primeiro, a fim de proceder a arguição pública da TESE DE DOUTORADO de PEDRO SERGIO ROSA, intitulada **Fundamentação Termodinâmica da Teoria Quântica: subsídios históricos, de Boltzmann a Poincaré, e computacionais para o ensino de ciências..** Após a exposição, o discente foi arguido oralmente pelos membros da Comissão Examinadora, tendo recebido o conceito final: APROVADO. Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que após lida e aprovada, foi assinada pelos membros da Comissão Examinadora.

Prof. Dr. AGUINALDO ROBINSON DE SOUZA

Prof. Dr. OLIVAL FREIRE JUNIOR

Prof. Dr. NELSON HENRIQUE MORGON

Prof. Dr. ROBERTO NARDI

Prof. Dr. MOACIR PEREIRA DE SOUZA FILHO

Pedro Sérgio Rosa

**FUNDAMENTAÇÃO TERMODINÂMICA DA TEORIA QUÂNTICA:
SUBSÍDIOS HISTÓRICOS, DE BOLTZMANN A POINCARÉ, E
COMPUTACIONAIS PARA O ENSINO DE CIÊNCIAS**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Educação para a Ciência, Área de Concentração em Ensino de Ciências, Faculdade de Ciências, da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Campus de Bauru, como requisito à obtenção do título de Doutor em Educação para a Ciência, sob a orientação do Prof. Dr. Aguinaldo Robinson de Souza.

Banca Examinadora:

Presidente: Prof. Dr. Aguinaldo Robinson de Souza - Orientador

Instituição: Faculdade de Ciências - UNESP/Campus Bauru

Titular: Prof. Dr. Roberto Nardi

Instituição: Faculdade de Ciências - UNESP/Campus Bauru

Titular: Prof. Dr. Olival Freire Junior

Instituição: Universidade Federal da Bahia - UFBA

Titular: Prof. Dr. Nelson Henrique Morgon

Instituição: Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP/Campinas

Titular: Prof. Dr. Moacir Pereira de Souza Filho

Instituição: Faculdade de Ciências - UNESP/Campus Bauru

Bauru, 22 de novembro 2019.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente ao Grande Construtor deste maravilhoso Universo, que muitos de nós reconhece por Deus; pela saúde que nos dá segurança para o trabalho e pela natureza rica que nos alimenta para seguir caminhando. Agradeço aos meus pais Nerina Luiza Bachiega Rosa e Antonio Aparecido Rosa (*in memoriam*), espíritos bondosos que me acolheram nesta vida e ensinaram a educação necessária para viver com dignidade e respeito próprio e ao próximo. Agradeço à minha amada esposa Marta C. Paladini e a seus pais Vilma Montanari Paladini e Paulo Gozaga Paladini que compartilharam comigo momentos de alegria e dificuldade, a eles meu coração jamais esquecerá. Agradeço ao meu orientador Dr. Aguinaldo Robinson de Souza que teve a paciência, a dedicação e o respeito pelo meu tempo de aprendizagem. Agradeço aos pesquisadores que consultei com minhas dúvidas e que muito gentilmente me responderam. Enfim, agradeço aos pensadores (físicos, químicos, matemáticos, filósofos, historiadores da ciência,...) que escreveram obras de inestimável valor, com as quais sempre estamos aprendendo, e também aos professores que generosamente contribuíram com a minha formação. Dedico este trabalho a Antonio Fernando Prado de Andrade e Antonio Braz de Pádua, inspiração como professores (UEL-PR).

Aos meus irmãos que já não convivem mais comigo.

QUANDO A VIDA ERA PLENA NÃO EXISTIA A HISTÓRIA

Chuang Tzu

Na época em que a vida na Terra era plena, ninguém dava nenhuma atenção aos homens dignos, nem selecionava os homens capazes. Os soberanos eram apenas galhos mais altos das árvores, e o povo era como cervos na floresta. Eram honestos e corretos, sem imaginar que “estavam cumprindo com o seu dever”. Amavam-se mutuamente, e não sabiam que isto se chamava “amor ao próximo”. Não enganavam a ninguém, e, no entanto, não sabiam ser “homens de confiança”. Podia-se contar com eles, e ignoravam que isto fosse a “boa fé”. Viviam juntos livremente, dando e recebendo, e não sabiam que eram homens de bom coração. Por este motivo, seus feitos não foram narrados. Não se constituíram em história. (MERTON, p. 102, 1996).

RESUMO

Este estudo procura contribuir, primeiramente com a historiografia da ciência, mostrando quais foram os fundamentos teóricos que proporcionaram à física construir um novo modelo matemático para explicar os fenômenos microfísicos. Em seguida, observamos que os recursos computacionais de modelagem matemática aplicada à física podem contribuir estreitando as relações entre o ensino e a aprendizagem da física. Partindo da análise histórica dos artigos originais (fontes primárias) procuramos narrar, com o rigor natural que a história da ciência exige, a origem da Mecânica Quântica a partir dos fundamentos da termodinâmica. Identificamos quais foram as motivações que fizeram com que dois grandes pensadores da ciência, Boltzmann e Poincaré nos legassem um arcabouço de ideias originais que promoveram o avanço e a modificação completa da Mecânica Clássica, transformando-a em Mecânica Quântica “a partir” de Planck. Investigando a história da teoria ondulatória do calor mostramos que o éter exerceu um papel fundamental na óptica, mas não o fez na termodinâmica, embora Poincaré o quisesse presente ainda em 1912, mesmo que experimentos fundamentais tivessem mostrado a sua ausência. Este texto pode contribuir também como suporte e auxílio no ensino da termodinâmica e seus fundamentos no nível superior, permitindo a estudantes e professores obterem uma visão mais clara sobre a origem da Mecânica Quântica.

Palavras-Chave: Ensino de Física, Éter, Termodinâmica Estatística, Mecânica Quântica, Modelagem Matemática.

ABSTRACT

This study seeks to contribute, firstly with the historiography of science, showing what were the theoretical foundations that enabled physics to construct a new mathematical model to explain the microphysical phenomena. We then, observe that the computational resources of mathematical modeling applied to physics can contribute to narrow the relations between teaching and learning of physics. Starting from the historical analysis of the original articles (primary sources) we seek to narrate with the natural rigor that the history of science demands, the origin of the Quantum Mechanics from the foundations of the thermodynamics. We identified the motivations that lead two great thinkers of science, Boltzmann and Poincaré, to give us a framework of original ideas that promoted the advance and complete modification of Classical Mechanics, transforming it into Quantum Mechanics “from” Planck. Investigating the history of the wave theory of heat we have shown that the ether played a fundamental role in optics, but didn’t do it in thermodynamics, although Poincaré wanted to present it still in 1912, even though fundamental experiments had shown its absence. This text can also contribute as support and aid in the teaching of thermodynamics and its fundamentals at the higher level, allowing students and teachers to get a clearer view on the origin of Quantum Mechanics.

Key-Words: Physics Teaching, Ether, Statistical Thermodynamics, Quantum Mechanics, Mathematical Modeling.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Esquema de três partículas em estado de repouso.....	039
Figura 2 - Esquema do deslocamento relativo das partículas	039
Figura 3 - Esquema explicativo do ar ocupando cavidades.....	039
Figura 4 - Imagem do livro de Robert Boyle.....	042
Figura 5 - Imagem do livro de Robert Boyle.....	043
Figura 6 - Um modelo esquemático de termopilha.....	059
Figura 7 - Protótipo de termopilha inventada por Nobili	060
Figura 8 - Termopilha de calor radiante no padrão Nobili-Melloni (1880).....	060
Figura 9 - Representação gráfica de distribuição de velocidades.....	124
Figura 10 - Árvore Genealógica de Ludwig Boltzmann.....	148
Figura 11 - Gráfico representando o comportamento do calor específico.....	197
Figura 12 - Imagem da modelagem em gesso.....	213
Figura 13 - Fonte de radiação com termômetros de Leslie.....	214
Figura 14 - Telescópio pirométrico de Féry.....	215
Figura 15 - Esquema do galvanômetro de Féry(a).....	215
Figura 16 - Esquema do galvanômetro de Féry(b).....	215
Figura 17 - Simulação 1 - $[F(d)]$ para a interação Terra-Lua em coordenadas esféricas.....	245
Figura 18 - Simulação 2 - Velocidade em função da densidade do gás	248
Figura 19 - Simulação 3 - Aceleração em função da densidade do gás.....	249
Figura 20 - Simulação 4 - Lei de Gay-Lussac para um gás ideal.....	253
Figura 21 - Gráfico mostrando o comportamento linear da lei de Gay-Lussac para um gás ideal....	253
Figura 22 - Simulação 5 - Lei de distribuição de velocidades de Maxwell.....	258
Figura 23 - Simulação 6 - Gás ideal de Boltzmann.....	261
Figura 24 - Simulação 7 - O Teorema de Sturm-Liouville para o OHU.....	264
Figura 25 - Simulação 8 - O Teorema da Recorrência de Poincaré para dois estados.....	267
Figura 26 - O Teorema da Recorrência de Poincaré para dois estados - 1 elemento e 2 iterações..	268
Figura 27 - O Teorema da Recorrência de Poincaré para dois estados - 2 elementos e 4 iterações.	269
Figura 28 - Simulação 9 - Sombra e Penumbra.....	284
Figura 29 - Aplicativo on-line WolframAlpha.....	285
Figura 30 - Calculadora-aplicativo para celular.....	285

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Tabela de medidas de Gay-Lussac no experimento com ar.....	077
Tabela 2 - Tabela de medidas de Gay-Lussac no experimento com gás hidrogênio.....	080
Tabela 3 - Tabela de medidas de Gay-Lussac no experimento com gás de ácido carbônico.....	082
Tabela 4 - Tabela de medidas de Gay-Lussac no experimento com gás oxigênio.....	083
Tabela 5 - Tabela de medidas dos calores específicos da água.....	091
Tabela 6 - Tabela de cálculos corretos da Tabela 5.....	093

Tabela 7 - Artigos do debate Zermelo/Boltzmann (1896-1897).....	123
Tabela 8 - Quadro de Orientações de Michel Paty em 1992.....	143
Tabela 9 - Valores das quantidades de respostas por turma e por questão.....	290
Tabela 10 - Percentual das respostas.....	290

LISTA DE SIMULAÇÕES

Simulação 1 - $[F_{xd}]$ para a interação Terra-Lua em coordenadas esféricas.....	245
Simulação 2 - Velocidade em função da densidade do gás.....	248
Simulação 3 - Aceleração em função da densidade do gás.....	249
Simulação 4 - Lei de Gay-Lussac para um gás ideal.....	253
Simulação 5 - Lei de distribuição de velocidades de Maxwell.....	258
Simulação 6 - Gás ideal de Boltzmann.....	261
Simulação 7 - O Teorema de Sturm-Liouville aplicado ao OHU.....	264
Simulação 8 - O Teorema da Recorrência de Poincaré para dois estados.....	267
Simulação 9 - Sombra e Penumbra.....	284

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1 - Força em função da distância $[F(d)]$	243
Gráfico 2 - Força em função da distância para a interação Terra-Lua - $[F(d)]$	244
Gráfico 3 - Velocidade em função da densidade do gás $[v(\rho)]$	246
Gráfico 4 - Velocidade em função da densidade do gás $[v(\rho)]$	247
Gráfico 5 - Aceleração em função da densidade do gás $[a(\rho)]$	247
Gráfico 6 - Curva característica da função exponencial e a constante de Planck.....	255
Gráfico 7 - Curva característica da função derivada e a constante de Planck.....	255
Gráfico 8 - Curva que representaria a função obtida por Boissoudy.....	271
Gráfico 9 - Curva que representaria a função transcendente.....	272
Gráfico 10 - Curva que representaria a integral da função exponencial.....	272
Gráfico 11 - Distribuição percentual das respostas.....	291

LISTA DE APÊNDICES

Apêndice A - Tutorial para o download do software: Wolfram CDF Player.....	280
Apêndice B - Simulação criada em conjunto com estudante da Fatec-Tatuí/SP.....	282
Apêndice C - Proposta de Avaliação utilizando o aplicativo WolframAlpha.....	285

SUMÁRIO

Introdução.....	014
------------------------	------------

Capítulo 1

1 - O éter e a transmissão de energia na termodinâmica.....	025
1.1 - Introdução.....	025
1.2 - O calor como propagação ondulatória.....	025
1.2.1 - O Artigo de Brush de 1970 - The Wave Theory of Heat.....	026
1.2.2 - Newton e a propagação do calor e da luz no éter-Q. 18 e 28 do Livro de Óptica.....	029
1.2.3 - De aere et aethere - As percepções de Newton sobre o ar e o éter (Capítulo 1 - Do Ar).....	035
1.2.4 - De aere et aethere - As percepções de Newton sobre o ar e o éter (Capítulo 2 - Do éter)....	040
1.2.5 - Os experimentos de Robert Boyle - O ar e o éter.....	045
1.2.6 - As qualidades ocultas da matéria e a influência da teoria de Boyle sobre Newton.....	047
1.3 - O calor radiante e a diminuição da aceitação do calórico.....	058
1.3.1 - Contribuições de Macedonio Melloni e Leopoldo Nobili ao calor radiante.....	059
1.3.2 - As objeções de Young à teoria corpuscular de Newton e a lei de Dulong-Petit.....	066
1.4 - Gay-Lussac e o calórico du vide - (1806, 1819, 1820).....	068
1.4.1 - Sobre um novo método de produzir calor e luz.....	068
1.4.2 - Sobre o calórico no vácuo.....	069
1.4.3 - Primeiro Ensaio de Gay-Lussac.....	072
1.5 - Dulong-Petit e o artigo de 12/04/1919.....	085
1.5.1 - Objeções à teoria do calórico e enfraquecimento da teoria ondulatória do calor.....	094
1.5.2 - Robert Fox e as implicações da descoberta de Dulong-Petit.....	100

Capítulo 2

2 - A teoria de Boltzmann e sua influência sobre Planck.....	103
2.1 - Introdução.....	103
2.2 - As críticas de Zermelo ao teorema da recorrência de Poincaré.....	104
2.2.1 - Um breve histórico de Zermelo.....	104
2.2.2 - A controvérsia com Boltzmann e seu contexto histórico.....	106
2.2.3 - Sobre o teorema da dinâmica e a teoria mecânica do calor - crítica à Poincaré.....	107
2.2.4 - As objeções à interpretação estatística de Boltzmann - crítica ao atomismo.....	115
2.2.5 - A resposta de Boltzmann a Zermelo sobre a Teoria do Calor.....	117
2.2.6 - O artigo de Boltzmann de 1897 e a resposta ao teorema de Poincaré.....	124
2.2.6.1 - Über einen mechanischen Staz Poincaré's.....	125
2.2.6.2 - Sobre um teorema mecânico de Poincaré.....	131
2.2.6.3 - Considerações sobre o artigo do Boltzmann.....	136
2.3 - Boltzmann como precursor da mecânica quântica!.....	137
2.3.1 - Introdução.....	137

2.3.2 - Os artigos de Boltzmann de 1871 e 1884.....	139
2.3.3 - As teses sobre o programa de pesquisa do Boltzmann	142
2.4 - A influência de Boltzmann sobre Planck.....	144
2.5 - As consequências do princípio de Boltzmann segundo Einstein.....	148

Capítulo 3

3 - O teorema de Poincaré da Termodinâmica e a teoria quântica.....	151
3.1 - Introdução.....	151
3.2 - O artigo de Poincaré - Sur la théorie des quanta.....	152
3.2.1 - Considerações sobre o artigo de Poincaré.....	184
3.3 - Marcel Brillouin e a justificativa ao éter de Poincaré.....	186
3.3.1 - Sobre a teoria da radiação negra - O artigo de 13/01/1913.....	186
3.3.2 - Sobre a teoria da radiação negra - O artigo de 27/01/1913.....	189
3.3.3 - Ações mecânicas com hereditariedade descontínua.....	192
3.4 - A teoria quântica e os calor específico dos sólidos.....	196
3.4.1 - Sobre a radiação do corpo negro e a teoria dos quanta.....	196
3.4.2 - Sobre uma nova forma da lei da radiação do corpo negro e a hipótese dos quanta.....	200
3.4.3 - A hipótese de Jean de Boissoudy e a continuidade da radiação.....	202
3.4.4 - O teorema de Sturm-Liouville para um OHU e a hipótese dos quanta.....	203
3.4.5 - Boissoudy e a continuidade da radiação - crítica ao artigo de Poincaré.....	210
3.5 - Edmound Bauer - Defesa de Poincaré e a crítica a Boissoudy.....	218
3.6 - R. H. Fowler - O artigo de 1921 complementa a solução de Poincaré!.....	232

Capítulo 4

4 - Simulação Computacional como objeto de aprendizagem.....	242
4.1 - Introdução.....	242
4.2 - Aplicações do <i>Mathematica</i> como objetos de aprendizagem no ensino de física.....	243
4.3 - A distribuição de velocidades de Maxwell.....	256
4.4 - O gás de Boltzmann.....	259
4.5 - O Teorema de Sturm-Liouville aplicado a um oscilador harmônico unidimensional.....	262
4.6 - O Teorema da Recorrência de Poincaré para dois estados.....	265
4.7 - Aplicações das equações de Boissoudy.....	270

Considerações finais.....	274
Apêndices.....	280
Referências.....	292

INTRODUÇÃO

1 O valor heurístico da História da Ciência no ensino e na aprendizagem das ciências

Neste tópico dedicamos parte do pensamento teórico na elaboração desta tese para encontrar uma justificativa plausível à formação científica, social e cultural do indivíduo inserido na sociedade civilizada. Sempre num processo constante de formação, o indivíduo confronta-se com vários “estágios” em sua aprendizagem, desde a aprendizagem informal até a aprendizagem dirigida ou formal. Sob esta óptica procuramos trabalhar com objetos de aprendizagem do ponto de vista histórico, comparando o pensamento teórico e a análise experimental de vários cientistas ao longo da evolução da ciência, especificamente a física. Também procuramos enfatizar a necessidade do modelo matemático na elaboração de teorias que quando em competição produzem, a priori, desenvolvimento social da ciência. A compreensão da linguagem simbólica associada à filosofia e a epistemologia do pensamento permitiu avanços enormes na fundamentação teórica, levando à aplicação técnica na construção das “máquinas de pensar”. Partindo do princípio de que podemos nos apropriar dessas “máquinas de pensar”, ou computar, procuramos demonstrar a utilidade delas no processo de aprendizagem, descrevendo a História da Ciência, como contribuição para a Historiografia da Ciência e a Modelagem Matemática como premissa da Simulação Computacional. Neste sentido, Monteiro (2010) em sua tese de doutorado, mostra a importância e as dificuldades que os professores de física apresentam ao introduzir as Físicas Moderna e Contemporânea em suas aulas. O estudo foi realizado com dez professores com menos de cinco anos de formação e partindo-se da análise do discurso da escola francesa e da teoria educacional crítica.

Na análise histórica, partimos da tese de Thomas Kuhn (1978) sobre Planck e a descontinuidade dos osciladores harmônicos, de que a condição adequada para uma melhor compreensão epistemológica de um dado conceito científico, fruto do pensamento do cientista, passa por um estudo analítico de sua produção científica. Esta atitude de pesquisa permite confrontar a essência do programa de pesquisa dos vários cientistas e confrontar os modelos teóricos concorrentes. Neste mesma trilha segue o físico e historiador da ciência Stephen G. Brush (1965, 2003) que na esteira kuhniana traduziu para o inglês vários artigos fundamentais, do alemão, de cientistas que fundamentaram a termodinâmica, tais como Clausius, Boltzmann, Mach; publicando textos fundamentais de Robert Boyle, Maxwell, Van der Waals, etc, obviamente com o intuito de produzir uma sequência histórica lógica e uma análise crítica ao pensamento científico, na tentativa de elucidar o modelo teórico para explicar o fenômeno observado na natureza.

O controle do processo de aprendizagem, a cargo do professor em sala de aula, requer sutileza de análise. No atual quadro pedagógico em que se encontra o ensino e a aprendizagem da Física no Brasil, as dificuldades passam pelas mais variadas características, desde a diminuição na perspectiva de progresso do professor em sua

carreira profissional, até a ausência parcial e muitas vezes total de recursos didáticos para uma boa relação entre o ensino e para a aprendizagem. Tentando contrariar este aspecto negativo da educação de uma maneira geral, o que é muitas vezes de grande dificuldade, propomos neste estudo associar o elemento historiográfico com o elemento computacional agregando um novo valor ao processo de aprendizagem no nível superior do ensino de física. Nesta perspectiva, defendemos que a formação do espírito científico como deseja Bachelard é um processo que se constrói com a ajuda do grupo social, assumindo a dialética de Paulo Freire de que a lógica da construção do conhecimento situa-se na identificação do indivíduo com o coletivo humano. Em seu livro, *Pedagogia da Autonomia - Saberes Necessários à Prática Educativa* (FREIRE, 2011), fica clara a dimensão de liberdade de pensamento com que Freire estabelece em seu diálogo de formador. Há a necessidade de construção de indivíduos críticos e identificados com o processo de pensamento. No tópico *Primeiras Palavras*, Freire faz uma argumentação coerente com aquilo que desejamos como professores de uma disciplina específica e como educadores no processo de formação professor-estudante: “A questão da formação docente ao lado da reflexão sobre a prática educativo-progressiva em favor da autonomia do ser dos educandos é a temática central em torno de que gira este texto. Temática a que se incorpora a análise de saberes fundamentais àquela prática e aos quais espero que o leitor crítico acrescente alguns que me tenham escapado ou cuja importância não tenha percebido”. (Freire, 2011, p. 14). Esta autonomia só pode surgir do espírito crítico a que cada indivíduo tem como direito e não de uma imposição mitigadora da prática docente, portanto, só podemos formar indivíduos autônomos e conscientes do seu próprio nível de conhecimento se a educação também for autônoma e tiver liberdade na construção da análise crítica durante o processo de formação social.

2 Bachelard e o espírito científico

Gaston Bachelard (1884-1962) tornou-se filósofo tardiamente após ter lecionado Física e Química no *collège (faculdade)* de sua cidade natal. Entre 1927-1928, Bachelard publicou: *Essai sur la connaissance approchée (Ensaio sobre o conhecimento aproximado)*, mergulhando no cerne da nova física matemática numa tentativa de simplificar seus métodos de medida (o que seria um cálculo de erros), experimentação e generalização. Num outro estudo, *Étude sur l'évolution d'un problème de physique (Estudo sobre a evolução de um problema de física)*, Bachelard procurou mostrar de que maneira a Termodinâmica havia se estabelecido e se libertado de suas precárias intuições iniciais, ou seja, a ideia de que uma barra de metal aquecida torna-se mais longa. Esta parte da física que aparece nos livros didáticos ainda é transposta didaticamente como uma verdade teórica, sem ser possível em muitos casos que o professor verifique este fenômeno experimentalmente; há um questionamento em Bachelard sobre os fundamentos da condução térmica nos materiais sólidos, como metais, e sua interpretação teórica ou medida experimental se contrapõem ao processo de como se ensina este conteúdo dentro

da Física. A História da Ciência como metodologia de ensino e de aprendizagem pode contribuir para a compreensão conceitual deste conceito, sendo assim, para se entender melhor o modelo teórico de um cientista ou de um grupo de pesquisa (hoje a ciência é mais bem padronizada e a linha de pesquisa é definida por grupos), recorremos à literatura primária, capaz de fornecer melhor informação em relação à leitura interpretativa da literatura secundária. Empreendemos aqui esta metodologia pois acreditamos como (GOBARA, ERROBIDART e LIMA, in CARNEIRO, CALUZI e ROTHEBERG, 2014) que a manutenção dos textos originais possa auxiliar na decifração dos códigos conceituais e simbólicos utilizados pelos cientistas. Neste caso, (Gobara, Errobidart e Lima, p. 107, in Carneiro, Caluzi e Rotheberg, 2014) defendem que a utilização dos textos originais pode contribuir para a contextualização histórica no ensino de ciências. Observamos que o título do trabalho: *Textos originais traduzidos como recurso para a contextualização histórica no ensino de ciências: o caso da velocidade de propagação do som*, já define muito bem a relação entre o objeto de aprendizagem e o objetivo para o ensino de ciências. Assim como a ciência pura e a aplicada exigem a pesquisa nos campos teórico e experimental, a literatura em pesquisa em ensino de ciências tem apresentado avanços significativos na implementação de novas metodologias em ensino e aprendizagem, contribuindo para a melhora na formação científica no nível básico e superior de ensino.

Bachelard também estudou os processos de condutibilidade térmica em meios anisotrópicos, meios em que as propriedades físicas podem ser modificadas em função da direção da propagação. Sob o ponto de vista matemático, Bachelard estudou e aplicou as teorias matemáticas de Poisson e Fourier na termodinâmica e isto pode, sem dúvida, tê-lo ajudado a compreender a natureza ondulatória da propagação do calor. A ideia central era compreender a interação entre a mecânica e a termodinâmica, e a fundamentação estatística apresentada por Boltzmann e seus antecessores, Maxwell, Clausius e Gibbs. Bachelard procurou tratar o calor não como uma molécula isolada, mas, numa visão quantitativa inseriu-as num volume muito grande. No texto, *Étude sur l'évolution d'un problème de physique - La propagation thermique dans les solides*, Bachelard (1928) sintetizou seu argumento histórico e matemático - experimental da seguinte maneira:

La formation des concepts scientifiques qui se développe à partir du XVIII siècle atteste d'un déploiement parallèle des mathématiques et de l'expérience. Nos observations ne sauraient en effet se traduire en termes de sensations immédiates; les phénomènes thermiques soulignent combien la sensation est impropre à évaluer la température; celle-ci n'est qu'une des variables d'un complexe offrant bien peu de prise à l'analyse et par conséquent à l'abstraction. La physique, qui était d'abord une science des "agents", devient alors une science des "milieux". Plus encore que la pensée commune, la pensée scientifique vit de rapports et elle ne peut connaître un phénomène qu'en l'incorporant à un système, ou du moins en le pliant aux principes d'une méthode. L'étude de la propagation thermique devait, à quelque moment que ce fut de l'évolution scientifique, suggérer des principes philosophiques, et le problème de la physique mathématique rejoindre alors le problème traditionnel de la philosophie: comment la réalité peut-elle être analysée par la raison? (BACHELARD, 1928-1973).

A formação de conceitos científicos do século XVIII demonstra um desenvolvimento paralelo da matemática e da experiência. Nossas observações de fato não resultam por meio de sensações imediatas; os fenômenos térmicos evidenciam que somente as sensações são inadequadas para avaliar a temperatura; ela é tão somente uma variável de algo mais complexo que oferece muito pouco para análise e, portanto, é abstrata. A física, que foi principalmente uma ciência de princípios torna-se uma ciência de meios. Além do pensamento comum, o pensamento científico subsiste das relações e não se pode conhecer um fenômeno que está incorporado a um sistema, ou pelo menos adaptando os princípios de um método. O estudo da propagação térmica deve, em algum momento da evolução científica, sugerir princípios filosóficos, e o problema da física matemática, em seguida, junta-se ao problema tradicional da filosofia: como a realidade pode ser analisada pela razão? (BACHELARD, 1928-1973).

A partir de 1930, Bachelard diversificou seu programa de pesquisa, caminhando para a fundamentação pedagógica com o intuito de despertar a mente dos estudantes para que pudessem participar da formulação dos conceitos científicos. De certa forma, continuamos com o projeto de Bachelard, discutindo a importância dos objetos de aprendizagem no ensino de Física Moderna, para que o estudante e o professor de educação superior, em processo contínuo de aprendizagem, possam ser inseridos neste universo abstrato da formulação matemática da Mecânica Quântica. Esta nova característica em Bachelard, a preocupação com a aprendizagem, levou-o à publicação de um novo texto, *La formation de l'esprit scientifique - A formação do espírito científico*. Neste trabalho, Bachelard examinou as resistências e preconceitos mentais de caráter epistemológico e metodológico, a fim de verificar, a partir de seus estudos, sobre a aplicação do método psicanalítico do conhecimento objetivo à epistemologia e à própria ciência, quais complexos podem levar à paralização da inteligência. Bachelard acredita que devemos modelar o cérebro com a verdade e que o amor pela ciência deve ser um dinamismo psíquico autôgeno, isto levaria a um estado de pureza alcançado por uma psicanálise do conhecimento objetivo: a ciência é a estética da inteligência (BACHELARD, 1996, p. 13).

Neste espaço introdutório não pretendemos descrever e analisar completamente toda a obra filosófica, científica e pedagógica publicada por Bachelard, apenas abordar em linhas gerais o tema central da formação do *espírito científico* no indivíduo, sua pré-concepção do mundo fenomenológico (percepção intuitiva, heurística ou gedankenexperiment - experimento mental) e a imersão no mundo da metodologia científica, sua linguagem formal e os modelos teóricos que buscam uma explicação e representam a natureza dos fenômenos. Neste trabalho, Bachelard aborda a questão do obstáculo epistemológico. Inicialmente ele afirma que:

Rendre géométrique la représentation, c'est-à-dire dessiner les phénomènes et ordonner en série les événements décisifs d'une expérience, voilà la tâche première où s'affirme l'esprit scientifique. C'est en effet de cette manière qu'on arrive à la quantité figurée, à mi-chemin entre le concret et l'abstrait, dans une zone intermédiaire où l'esprit prétend concilier les mathématiques et l'expérience, les lois et les faits. (BACHELARD, 1973, p. 5).

Tornar geométrica a representação, isto é, delinear os fenômenos e ordenar em série os acontecimentos decisivos de uma experiência, eis a tarefa primordial em que se firma o espírito

científico. De fato, é desse modo que se chega à quantidade representada, a meio caminho entre o concreto e o abstrato, numa zona intermediária em que o espírito busca conciliar matemática e experiência, leis e fatos. (BACHELARD, 1973, p. 5).

Bachelard segue sua linha de raciocínio criticando a concepção do realismo ingênuo das propriedades espaciais, sendo forçado o pensamento a conceber relações mais ocultas, ou seja, leis topológicas menos nitidamente solidárias com as relações métricas imediatamente aparentes. Isto faz crer que o intuicionismo e o empirismo necessitam de um certo grau de unificação epistemológica para se chegar a um realismo científico capaz de romper com os obstáculos epistemológicos na compreensão do conhecimento científico.

No capítulo III - *La connaissance générale comme obstacle à la connaissance scientifique* - *O conhecimento geral como obstáculo ao conhecimento científico*, Bachelard critica a doutrina do geral como responsável por prejudicar o desenvolvimento do conhecimento científico; tal doutrina perdurou durante um grande espaço de tempo desde Aristóteles até Francis Bacon. Bachelard tenta mostrar, segundo suas próprias palavras que: “[...] cette science du général est toujours un arrêt de l'expérience, un échec de l'empirisme inventif” (BACHELARD, 1973, p. 55). - “[...] a ciência do geral sempre é uma suspensão da experiência, um fracasso do empirismo inventivo” (BACHELARD, 1973, p. 55). O argumento do abuso da facilidade na garantia de uma epistemologia segura assemelha-se à tese que pretendemos aqui, a criação do objeto de aprendizagem histórico e a criação da simulação através da modelagem matemática. Não é sempre que podemos trabalhar no processo de ensino e de aprendizagem com o lúdico, e às vezes o colocamos no ostracismo sempre que necessitamos de uma imagem alegórica do mundo onde nascem os fenômenos físicos. Bachelard foi feliz ao observar que.

Il y a en effet une jouissance intellectuelle dangereuse dans une généralisation hâtive et facile. Une psychanalyse de la connaissance objective doit examiner soigneusement toutes les séductions de la facilité. C'est à cette condition qu'on aboutira à une théorie de l'abstraction scientifique vraiment saine, vraiment dynamique. (ibid., p. 55).

Há de fato um perigoso prazer intelectual na generalização apressada e fácil. A psicanálise do conhecimento objetivo deve examinar com cuidado todas as sedução da *facilidade*. Só com essa condição pode-se chegar a uma teoria da abstração científica verdadeiramente sadia e dinâmica. (ibid., p. 55).

Esta redução extremada na tentativa de compreensão da ciência pode coibir de forma exagerada as percepções sensoriais da realidade objetiva e Bachelard parece utilizar o argumento Aristotélico da lógica experimental aplicada à generalização. Ele narra o seguinte exemplo para mostrar a imobilidade dos resumos gerais na epistemologia da ciência:

Bien souvent, afin d'indiquer d'une manière simple comment le raisonnement inductif, fondé sur une collection de faits particuliers, conduit à la loi scientifique générale, les professeurs de philosophie décrivent rapidement la chute de divers corps et concluent: tous les corps tombent. Pour s'excuser de cette banalité, ils prétendent montrer qu'avec un tel exemple, ils ont tout ce qu'il faut pour marquer un progrès décisif de la pensée scientifique. En effet, sur ce point, la pensée moderne se présente vis-à-vis de la pensée aristotélicienne comme une généralité rectifiée, comme une généralité amplifiée. Aristote enseignait que les corps légers, fumées et vapeurs, feu et flamme, rejoignaient à l'empyrée leur lieu naturel, tandis que les *graves* cherchaient *naturellement* la terre. Au contraire, nos professeurs de philosophie enseignent que tous les corps tombent *sans exception*. Et voilà fondée, croient-ils, la saine doctrine de la gravitation. (ibid., p. 55).

Quase sempre, a fim de indicar de modo simples como o raciocínio indutivo, baseado numa série de fatos particulares, leva à lei científica geral, os professores de filosofia descrevem rapidamente a queda de vários corpos e concluem: todos os corpos caem. Para se desculparem de tal banalidade, pretendem mostrar que, com esse exemplo, têm o indispensável para marcar um progresso decisivo do pensamento científico. De fato, nesse ponto, o pensamento moderno apresenta-se em relação ao pensamento aristotélico como generalidade retificada, como generalidade ampliada. Aristóteles ensinava que os corpos leves, fumaça e vapor, fogo e chama, encontravam no empíreo seu lugar natural, ao passo que os *graves* procuravam *naturalmente* a terra. Ao inverso, nossos professores de filosofia ensinam que todos os corpos, *sem exceção*, caem. E assim fica estabelecida, acham eles, a sadia doutrina da gravitação. (ibid., p. 55).

Este episódio histórico, se aplicado à ciência e ao seu ensino poderia mostrar os limites da relação entre o ensino e a aprendizagem na transposição didática, onde a historiografia da ciência poderia e deveria contribuir para ampliar a narrativa dos novos horizontes conceituais desta relação. Poderíamos dirimir o que consideramos senso comum ou concepção prévia entre os professores de física nos cursos de graduação, a máxima de que História da Física não é Física. Estamos falando de programas de pesquisa bem diferentes, com estruturas diferentes na sua essência, mas que podem convergir para um ponto em comum se puderem cooperar-se mutuamente, pois o cientista, pesquisador hoje, em muitos casos acaba tornando-se um docente, como no caso de Rudolf Clausius (1822-1888) que como um *Privatdozent* (Professor Universitário) na Universidade de Berlim iniciou uma nova ciência ao introduzir a ideia de entropia (do grego τροπή - transformação); esta viria a se tornar um novo conceito na física graças a Boltzmann. Do ponto de vista da transposição didática e da relação entre o ensino e a aprendizagem, a pesquisa em História da Ciência poderia verificar como Clausius tratou este novo conceito com seus alunos, já que ele não era um historiador da ciência, mas sim físico e professor. Então, qual é a contribuição que este trabalho de pesquisa que empreendemos aqui pode levar para a educação superior no ensino de física ou química, além é claro, de contribuir com a historiografia da ciência? Mostrar que há uma interação simultânea e constante entre estes dois ramos da pesquisa do conhecimento humano, a ciência propriamente dita, com

suas estruturas próprias e a história da ciência e sua epistemologia bem definida. Este aspecto pode contribuir com a visão esperada por Paulo Freire, a de um indivíduo autônomo em sua própria relação com a aprendizagem e não um indivíduo autômato, que reproduz um conhecimento herdado sem se responsabilizar pela crítica necessária, ou adepto da aceitação conceitual fria. Isto denigre a essência da pesquisa e da busca pela autocompreensão consciente.

Por outro lado não podemos esperar que cientistas exerçam o papel de historiadores da ciência; eles podem inconscientemente cometer erros ao tratar de um determinado assunto em seus livros de *ciência para todos*, como é o caso já estudado em (ROSA, 2002; ROSA&MARTINS, 2006; MARTINS&ROSA, 2014) em que o físico italiano Emilio Gino Segrè (1905-1989), prêmio Nobel de física em 1959, narra a história das descobertas científicas em *From X-Rays to Quarks: Modern Physicists and Their Discoveries - Dos raios X aos quarks - Físicos modernos e suas descobertas*. Segrè (1987) atribui a Einstein o conceito e demonstração do dualismo onda-partícula para a luz, quando na verdade esta prova coube ao físico francês Louis de Broglie a partir da construção de sua mecânica ondulatória a demonstração teórica das ondas de matéria (ondas de elétrons). Com os dados experimentais obtidos através de estudos com raios X do laboratório de seu irmão Maurice de Broglie, Louis conseguiu construir uma teoria dualística para a matéria, estendendo depois para a luz. Esta comprovação experimental das ondas de matéria foi obtida por Clinton Joseph Davisson (1881-1958) e Lester Halbert Germer (1896-1971) em 1927. Este mesmo equívoco foi cometido pelo filósofo da ciência Karl Raimund Popper (1902-1994) em (POPPER, 1956). O caminho percorrido por Louis de Broglie foi extremamente valioso para o início da nova física quântica, pois introduzia pela primeira vez a Teoria Especial da Relatividade, algo que Einstein não havia feito e, portanto, não poderia ter estabelecido o dualismo para a luz, nem mesmo para a matéria (elétron). David Bohm retomaria a hipótese de Louis de Broglie da causalidade na física na década de 1950 e, novamente colocaria em disputa a questão do dualismo onda-partícula. O seu livro *Quantum Theory* de 1951 é um excelente texto para a compreensão da teoria quântica tanto do ponto de vista matemático quanto do ponto de vista das principais ideias da física teórica. David Bohm foi perseguido pelo Macartismo nos Estados Unidos, sendo obrigado a se exilar; Einstein enviou carta a Getúlio Vargas pedindo que ele fosse recebido aqui no Brasil, indo lecionar na Universidade de São Paulo (USP). Os trabalhos de Olival Freire Jr. são excelentes indicações para a compreensão do pensamento do físico estadunidense, cujas ideias são pouco discutidas nos cursos de graduação em física (FREIRE Jr., 1999).

Um outro caso importante é a descoberta empírica da lei de Dulong-Petit, que trata dos calores específicos dos sólidos. Esta lei é tão importante que foi discutida em um artigo publicado por Boltzmann em 1866 (BOLTZMANN, 2012) e, também por Einstein em 1907, tendo este último chamado a atenção dos cientistas da época, pois, aplicava a hipótese de Planck do quantum de energia para explicar esta lei empírica. De acordo com (FOX, 1968), em seu artigo - *The Background to the Discovery of Dulong and Petit's Law*, a lei atribuída a Pierre Louis Dulong (1785-1838) e Alexis Thérèse Petit (1791-1820) pode na verdade, ter sido determinada por François Jean Dominique Arago (1786-1853), que era cunhado de Petit. Ambos trabalharam em experimentos sobre a refração da luz em gases.

Este episódio será discutido no final do capítulo 1 desta tese e sua controvérsia é importante para as relações entre a termodinâmica e a física quântica, embora a lei de Dulong-Petit sequer apareça nos textos dos livros didáticos de nível médio e talvez seja pouco discutida nos cursos de graduação em física na disciplina de Termodinâmica.

Mas não podemos abrir mão do livro texto utilizado como material didático nos cursos de graduação em física, química, biologia, etc., embora não tratem a evolução dos conceitos da física de forma histórica, talvez não seja esta a sua função, talvez o autor(a) esteja mais preocupado com a síntese do pensamento e com o resumo das equações do que com a evolução dos conceitos dentro da física. Estes livros, quando bem escritos, podem contribuir com a compreensão do método matemático aplicado a uma lei física e, a introdução das equações num contexto histórico podem ser mais bem aproveitadas pelo estudante em sua formação científica e cultural. Como desprezar os livros-texto dos físicos Herch Moysés Nussenzveig (1933-) que descreve de forma maravilhosa as principais questões dos conteúdos da física em seu livro - *Curso de Física Básica*, ou os três volumes do físico estadunidense Richard P. Feynman - *Lectures on Physics*, ou mesmo os 10 volumes do *Course of Theoretical Physics* dos físicos russos Lev Davidovich Landau (1908-1968) e Evgeny Mikhailovich Lifshitz (1915-1985). Há sempre a necessidade de conciliar os aspectos teóricos e experimentais da ciência na formação do espírito científico e, esta contribuição pode ser dada pela História da Ciência e pela Simulação Computacional.

3 Modelagem e formalismo

Neste tópico procuraremos explorar alguns aspectos importantes do pensamento teórico, filosófico e da epistemologia da ciência que podem contribuir para o entendimento da axiomatização da ciência (teorema, hipótese e tese) quando de sua implementação didática numa interação entre o professor e o aluno numa sala formal de aprendizagem. O *axioma* ($\alpha\chi\acute{\iota}\omega\mu\alpha$) tem diferentes conotações: Na lógica tradicional, um axioma ou postulado é uma sentença ou proposição que não é provada ou demonstrada e, é considerada como óbvia ou como um consenso inicial necessário para a construção ou aceitação de uma teoria. Por essa razão, é aceito como verdade e serve como ponto inicial para deduções e inferências de outras verdades (dependentes de teoria). Na Matemática, um axioma é uma hipótese inicial da qual outros enunciados são logicamente derivados. Pode ser uma sentença, uma proposição, um enunciado ou uma regra que permite a construção de um sistema formal. Diferentemente de teoremas, axiomas não podem ser derivados por princípios de dedução e nem são demonstráveis por derivações formais, simplesmente porque eles são hipóteses iniciais. Isto é, não há mais nada a partir do que eles seguem logicamente, caso contrário eles seriam chamados de teoremas. Em muitos contextos, axioma, postulado e hipótese são usados como sinônimos e, na área da ciência da computação, declarações explícitas de axiomas são uma condição necessária para a computabilidade de uma teoria, modelo ou método. Neste caso, o axioma pode ser visto como um conceito relativo dependente de domínio, por exemplo, em cada programa de software, declarações iniciais podem ser consideradas como seus axiomas locais.

Costa de Beauregard (1987) no primeiro capítulo do seu livro - *Time, The Physical Magnitude*, analisa a diferença que há entre o modelo matemático e o formalismo matemático, entre o paradoxo e o paradigma, além de discutir outros fundamentos na física que permitem a elaboração do modelo matemático.

Mathematical physics unites two contrasting natures. Therefore, in its progress, it oscillates between two opposite ideals: modelistic theories resembling engineers' toys and formalistic theories resembling mathematicians' games. It proceeds somewhat like a tightrope dancer, guarding himself on his left and on his right. (COSTA DE BEAUREGARD, 1987, p. 3).

A física matemática une duas naturezas contrastantes. Portanto, em seu progresso, ela oscila entre dois ideais opostos: teorias modelistas que recordam brinquedos de engenheiros e teorias formalistas semelhantes aos jogos de matemáticos. Seria um pouco como um dançarino de corda bamba, mantendo-se ora à sua esquerda ora à sua direita. (COSTA DE BEAUREGARD, 1987, p. 3).

Como um exemplo bem conhecido, Costa de Beauregard (1987) cita o modelo termodinâmico e o grupo de teorias estatísticas.

Phenomenological thermodynamics, as conceived by Carnot, Clausius, Kelvin and Planck, was a highly efficient, abstract and austere system of principles. In its later days, in the hands of such workers as Duhem and Ostwald, it developed an imperialistic tendency, pretending under the name of 'energetics' to rule over physics, rejecting as fantasies all concrete pictures, even the very concepts of atoms or molecules. (ibid., p. 3).

A termodinâmica fenomenológica, tal como concebida por Carnot, Clausius, Kelvin e Planck, era um sistema altamente eficiente, abstrato e um sistema austero de princípios. Posteriormente, nas mãos de trabalhadores como Duhem e Ostwald, desenvolveu uma tendência imperialista, camuflando-se sob o nome de 'energética' para dominar a física e, rejeitando como fantasias todas imagens concretas, até mesmo os próprios conceitos de átomos ou moléculas. (ibid., p. 3).

Ainda, de acordo com o físico francês, o atomismo, entretanto, desde os dias de Demócrito e Lucrécio, passou por um processo em ritmo lento. A ideia de que o calor poderia realmente ser a energia interna da agitação atômica foi diminuindo mais e mais, no pensamento de Daniel Bernoulli, Humphry Davy, Benjamin Thompson (Conde de Rumford), Antoine Lavoisier, Pierre-Simon Laplace e outros. Há um século Clausius, Maxwell e Boltzmann construíram, cada qual, sua teoria estatística dos gases, concebida como um jogo tridimensional de bilhar - típico de uma teoria modelista. O modelo foi bem-sucedido, explicando quantitativamente fenômenos como o valor da capacidade calorífica dos gases ou a sua viscosidade, que estavam completamente além da escopo da termodinâmica fenomenológica. Este foi um triunfo final do formalismo? De acordo com Costa de Beauregard, não passava de uma peripatéia (ibid., p. 3). Desta maneira, com os trabalhos de Gibbs, um esquema poderoso e abstrato da mecânica estatística fora criado, mas, não menos austero do que a teoria energética. Tal qual era, permaneceu até hoje, quando Edwin Thompson Jaynes (1922-1998) reduziu-a a um processo de axiomatização dentro da teoria da informação, trazendo-a de volta ao próprio espírito da teoria das

probabilidades. O que Jaynes (1989) fez, descartando partes não essenciais foi extrair os fundamentos matemáticos - revelando a estátua, por assim dizer - é uma reminiscência do que Einstein fez com a teoria da relatividade, como existia antes dele nas mentes de Lorentz e de Poincaré. Lorentz e Poincaré estavam ocupados com uma teoria da relatividade modelista implicando o conceito de éter. Mas o éter era meramente um obstáculo (epistêmico ou ontológico) que Einstein descartou, produzindo assim a Teoria da Relatividade - um triunfo do formalismo sobre o modelismo. Resta tentar convencer o professor de ciências, que não é necessariamente um cientista ou pesquisador profissional da ciência, a despeito de sua formação como bacharel ou licenciado, de que a ciência, a física propriamente dita ou a química, não é apenas um jogo lúdico de observações ou um xadrez tridimensional, mas, consiste de uma rede complexa de conceitos e significados que surgem de acordo com a evolução histórica da ciência. Para uma discussão profunda se exige do professor o completo domínio da linguagem formal da matemática e sua aplicação no ensino da ciência, caso contrário este jogo pouco terá contribuído para a formação científica do estudante e da formação de uma sociedade que se afaste cada vez mais do senso comum das explicações fenomênicas. Resta convencer o aluno sobre a dificuldade que o espera caso opte pela carreira científica; ela exige de quem a quer como alma gêmea, adesão incondicional e reverência à sua complexidade.

Quanto à diferença entre o paradoxo e o paradigma, Costa de Beauregard comenta que: a palavra paradoxo é definida pela maioria dos dicionários como algo parecido com uma declaração surpreendente, mas talvez verdadeira. De acordo com Abbagnano (2007), paradoxo pode ser definido como aquilo que é contrário à opinião da maioria e paradigma, pode ser definido como modelo ou exemplo (ABBAGNANO, 2007, p. 742). Por exemplo, o heliocentrismo de Copérnico era um paradoxo em seus dias. Quando o trabalho científico atinge um fato paradoxal, que não pode ser desenraizado e nem mudado, deve-se inventar um novo paradigma apropriado (na formulação de Kuhn (1970)), superá-lo. Primeiro, uma nova receita matemática deve ser encontrada, expressando os novos fatos descobertos. Assim, Copérnico, substituindo a Terra como referência por eixos centrados no Sol e penetrando a abóbada celeste em direções fixas, possibilitou que a cinemática celestial fosse simplificada, porém, somente depois que Lorentz e Poincaré definiram um novo grupo de coordenadas espaço-temporais, tendo como referência a velocidade da luz é que a cinemática de Copérnico, Galileu e Newton foi alterada, resolvendo muito das dificuldades dos referenciais. Porém, muitos cientistas observam que não há nenhuma explicação para um dado fenômeno, apenas uma espécie de jogo matemático. Isto tem sido dito tanto a respeito da teoria de Newton da ação a distância e da cinemática relativística de Einstein, de acordo com Nathaniel David Mermin (1981), como para a representação das correlações de Einstein, Podolsky e Rosen. Esses opositores sofrem de um desejo de modelismo. Max Jammer (2010, 2011), discute de forma um pouco mais histórica os fundamentos da física a partir dos conceitos de espaço e força, dois dos conceitos mais fundamentais e controversos.

Nesta tese, seguindo alguns autores (AL-OMARI, 2014; PIETROCOLA, 2002, UHLEN e POSPIECH, 2010) que pesquisam no ensino de física a utilização da modelagem matemática computacional, criando uma espécie de laboratório virtual da aprendizagem dos conceitos científicos, concordamos com suas visões de que há a

necessidade de inserção de recursos computacionais no ensino da física moderna e contemporânea. Porém, acreditamos ser necessário que o estudante opere a linguagem simbólica e *aprenda a construir* suas próprias concepções da observação real, transformando-a em percepção virtual. Por exemplo, ao utilizarmos o software *Mathematica*, como um recurso computacional para produzir uma simulação de um determinado fenômeno físico, colocamos o estudante em contato direto com a linguagem simbólica, isto permitirá que ele seja capaz de identificar o código da linguagem e aprender a resolver uma situação problema bem específica, adquirindo capacidade para controlar a dinâmica das modificações, que podemos denominar metodologia da ciência. No capítulo 4, apresentamos um exemplo em que o estudante, juntamente com o professor desenvolveram a partir de um exemplo teórico uma simulação computacional. Trata-se do fenômeno da formação da sombra e da penumbra a partir da propagação retilínea da luz. Hoje sabemos que, de acordo com a Teoria Geral da Relatividade proposta por Einstein em 1915, os raios de luz provenientes de uma estrela podem sofrer desvio em sua direção ao contornar corpos muito massivos. De acordo com os relatos oriundos da História da Ciência, este fenômeno foi comprovado experimentalmente pelas expedições de sir Arthur Stanley Eddington (1882-1944), para a África do Sul e para o Brasil, respectivamente. Em Sobral, no Ceará foram feitas as observações do fenômeno. (DYSON, EDDINGTON, DAVISON, 1920). Algumas observações também foram feitas na ilha do Príncipe. Estes resultados foram questionados e novas observações foram realizadas em 1922, na Austrália.

A simulação computacional, se utilizada como objeto de aprendizagem pelo professor durante uma exposição teórica, não pode ser somente observada pelo estudante, ela deve ser construída por este a partir de ferramentas algorítmicas ou programas. Neste sentido, entendemos que para uma compreensão mais profunda de um determinado conceito científico, o estudante deve aprender como a construção de um modelo matemático pode explicar o comportamento físico, químico ou biológico do fenômeno natural, criando a própria simulação. Concluimos que ao utilizar as metodologias de aprendizagem: História da Ciência, Simulação Computacional ou Construção Experimental, deve-se fazê-lo a partir do trabalho de pesquisa destes. Por exemplo, um professor que tenha feito pesquisas em História da Ciência terá uma quantidade maior de informações e argumentos num debate em sala de aula, embora, este fato possa não garantir a aprendizagem conceitual pelo aluno. Por outro lado, as construções: experimental e computacional, pelo estudante, podem garantir o controle das modificações do objeto de pesquisa e possibilitar com o tempo resolver o problema. No capítulo 4 deixaremos mais claro o que afirmamos aqui.

Como esta tese foi editada a partir do software *Mathematica*, cujo objetivo seria incorporar as simulações ao texto e, pela facilidade de se poder trabalhar com os estudantes em pontos da teoria envolvendo o cálculo matemático, colocamos no apêndice A o tutorial para baixar o CDF Player (Wolfram Player) - (Computable Document Format - Documento em Formato Computável) no site www.wolfram.com, que é livre e facilita a leitura da tese e a visualização das simulações.

CAPÍTULO 01

1 O ÉTER E A TRANSMISSÃO DE ENERGIA NA TERMODINÂMICA

1.1 Introdução

Neste capítulo vamos descrever como a ideia de um meio material transmissor de energia evoluiu do ponto de vista teórico em relação às formulações da física, particularmente na termodinâmica. Conhecido como éter (em latim aether, em grego $\alpha\iota\theta\eta\rho$), a origem não é recente e suas implicações na formulação das teorias físicas permaneceram até a demonstração experimental de Albert Michelson (1852-1931) e Edward Morley (1838-1923), quando, em tese foi concluído sobre a inexistência do vento de éter na tentativa de detecção do movimento do planeta Terra em relação ao éter (MARTINS, 2011, 2012,) e (Michelson, Morley, 1887). Este experimento teve como objetivo compreender os fenômenos relativos à propagação da luz e sua relação com o éter e o movimento relativo da Terra.

A necessidade de se ter um meio material para a transmissão da energia está intimamente ligada ao conceito de onda e sua propagação no espaço e nos meios materiais ordinários. De acordo com a definição aceita hoje, onda é qualquer sinal que se transmite de um ponto a outro de um meio com velocidade definida. (NUSSENZVEIG, 1981, p. 154). Esta transmissão pode ocorrer sem que haja transporte de matéria.

Como o objetivo essencial deste capítulo é compreender como o éter foi utilizado ou não na formulação e interpretação dos fenômenos térmicos, descreveremos este ente no contexto da teoria termodinâmica e não no contexto das teorias óptica e eletromagnética, que já são bem conhecidas, embora seja inevitável mencioná-la em algum momento ao longo do capítulo.

1.2 O calor como propagação ondulatória

De acordo com o artigo publicado por Stephen G. Brush em 1970, com o título - *The Wave Theory of Heat: A Forgotten Stage in the Transition from the Caloric Theory to Thermodynamics* (BRUSH, 1970), de 1830 a 1850, muitos físicos foram levados a aceitar uma teoria ondulatória do calor. Esta aceitação está no reconhecimento hoje pelos historiadores da física de que assim como as pesquisas sobre a radiação do corpo negro exerceram um papel fundamental na origem da teoria quântica, também, as pesquisas desenvolvidas sobre o calor radiante foram fundamentais, nos primeiros passos dados, para o desenvolvimento da física moderna, que é caracterizado por Brush como - a transição da teoria do calórico para a termodinâmica. Este artigo, publicado por Brush, é importante do

ponto de vista da conexão entre uma possível teoria ondulatória do calor e a sua propagação no éter, já que o calor poderia ser definido como uma onda. Brush apresenta o calor como movimento vibracional do fluído etéreo - “De acordo com a teoria ondulatória do calor, o calor é o movimento vibracional do fluido etéreo que preenche todo o espaço e, que transmite movimento vibratório de um átomo para outro.” (BRUSH, 1970, p. 145).

De acordo com Brush, esta concepção é similar ao pensamento depois de 1850, mas com algumas implicações; primeiro que ela nega que as vibrações atômicas sozinhas dariam conta de explicar os fenômenos térmicos, sendo essencial a presença do éter; segundo, ela não assumia que os átomos em um gás podem mover-se livremente através do espaço, como na moderna teoria cinética dos gases, estando ainda condicionados a vibrar em posições de equilíbrio fixas. (BRUSH, 1970, p.145). É claro que se uma construção teórica para a propagação ondulatória do calor é possível, então, também é necessário que o meio material seja o éter, já que a luz sendo interpretada como um fenômeno ondulatório necessite do mesmo meio material. Resta saber se houve adesão em número razoável de físicos ou mesmo matemáticos na teorização de um modelo ondulatório para a propagação do calor. Devemos analisar o artigo de Brush em sua totalidade para verificar que resultados suas pesquisas trouxeram em relação aos cientistas que defenderam ou construíram uma teoria ondulatória para a propagação do calor.

1.2.1 O artigo de Brush de 1970 - *The Wave Theory of Heat*

Logo no início do texto, Brush, para entender a importância de tratar o calor como um fenômeno puramente ondulatório, recorre ao verbete da oitava edição da Enciclopédia Britânica, publicada em 1856, tratando-se de uma das poucas evidências à época sobre o assunto e que segundo ele, erroneamente era utilizada como suporte para afirmar que os cientistas aceitaram a teoria do calórico até a metade do século XIX. Brush afirma ainda que deve-se notar que as partes principais já constavam da sétima edição e indica que esta visão era predominante antes de 1842. Então, como se pode explicar o equívoco na afirmação? Na edição de 1856 o verbete é reimpresso com o acréscimo de uma seção adicional, que faz referências aos trabalhos de James P. Joule (1818-1889), William J. M. Rankine (1820-1872) e William Thomson (1824-1907), sobre o equivalente mecânico do calor, que seriam os responsáveis por suportar a mecânica ou teoria dinâmica do calor formuladas por Benjamin Thompson (1753-1814) e Humphry Davy (1778-1829). Segundo Brush isto estaria em contradição com as observações feitas logo no início do artigo. (BRUSH, 1970).

Para Brush, o editor da oitava edição, Thomas Stewart Traill (1781 – 1862) cuja formação era em medicina, não estava convencido sobre a teoria do calórico para o calor, embora fosse verdade que no passado a teoria do calórico fosse relativamente aceita, mas,

criticando a teoria mecânica do calor, que se baseava nas vibrações dos átomos, considerando-a vaga e insatisfatória. Abaixo segue tradução do verbete de Traill citado por Brush.

É possível, no entanto, modificar esta teoria, supondo que o calor seja produzido não meramente pelos movimentos das partículas de substância aquecida, mas por vibrações e ondulações de uma matéria muito sutil existente em todos os corpos. Isto aproximará a teoria vibratória ao que tem sido geralmente considerada como sua antagonista, de acordo com os fatos descobertos recentemente e, poderemos aproximar as hipóteses vibratórias do calor com as ondulações geralmente aceitas como explicação para os fenômenos da luz, com a qual o calor tem tão íntima relação...Esta visão leva-nos à conclusão de que os fenômenos do calórico são devidos aos movimentos de um fluído sutil, cujas partículas que se repelem fortemente, possuem afinidade com outras dos demais corpos, cuja força atua de forma diferente dependendo do tipo de matéria (BRUSH, 1970, p. 146)

De acordo com as explicações de Brush o verbete acima fornece fortes indícios para uma construção histórica sobre as pesquisas desenvolvidas pelos cientistas à época em relação a uma teoria ondulatória do calor (século XIX). Por fazer parte de uma publicação da Enciclopédia Britânica seria inevitável não pensar desta forma, pois deveria haver publicações pouco exploradas e muitas vezes desconhecidas da historiografia. Apresentamos abaixo um trecho importante do artigo, que Brush considera como sendo os primeiros passos nos desenvolvimentos das ideias sobre o calor, no século XIX, na tentativa de contextualizá-la como uma teoria ondulatória.

(1) Algumas das ideias antes do século XIX são semelhantes à teoria ³ ondulatória [da luz], mas estas se encontram fora do escopo do que se está considerando aqui; começamos com a situação do início do século dezenove, quando, ambos calor e luz eram supostamente considerados como substâncias fluídas, provavelmente partículas. (2) Amplamente divulgados, e referidos com frequência na primeira metade do século dezenove, eram os experimentos de Rumford, Davy e outros, mostrando que o calor carece de peso e pode ser gerado em quantidades ilimitadas por processos mecânicos como a fricção. Mas estes experimentos não persuadiram a maioria dos cientistas a abandonar a teoria material do calor [calórico] desenvolvida por Black [Joseph Black (1728-1799)], Lavoisier [Antoine L. de Lavoisier (1743-1794)], Laplace [Pierre S. M. de Laplace (1749-1827)] e outros. (3) No período de 1800-35, experimentos sobre o calor radiante propostos por William Herschel [(1738-1822)], John Leslie [(1766-1832)], Macedonio Melloni [(1798-1854)], e outros, mostraram que o calor radiante possuía se não todas, pelo menos a maioria das propriedades da luz. Isto levou à generalização na crença de que calor e luz são essencialmente o mesmo fenômeno, isto é, manifestações superficialmente diferentes do mesmo agente físico. O adjetivo radiante foi facilmente descartado, de modo que o problema da natureza do calor foi reduzido ao problema da natureza da luz. (4) Entre 1815 e 1830 a teoria ondulatória da luz de Young e de Fresnel [Thomas Young (1773-1829)]-[Augustin Jean Fresnel (1788-1827)], cujo foco eram as propriedades de interferência e polarização, substituiu a teoria da emissão da partícula [corpuscular] de Newton. (5) Consequentemente, como uma conjunção lógica de (3) e (4), reforçada por (2), a teoria ondulatória do calor foi adotada depois de 1830. Isto não exigia uma ruptura drástica com a teoria do calórico. Poder-se-ia identificar o calórico com o éter, assumindo-se, então, que o calor consiste de vibrações mais do que de quantidade

deste fluido, porém, preservando muito dos aspectos da velha teoria, com somente modificações verbais. (6) Entre 1842 e 1850, o interesse nas máquinas a vapor e nos efeitos térmicos dos fenômenos eletromagnéticos levaram ao anúncio do princípio da conservação da energia e ao estabelecimento da moderna termodinâmica baseada na ideia do equivalente mecânico do calor, a esta altura, a teoria do calórico estava quase morta, e já parecia ser natural tratar o calor como uma forma de energia mecânica. Algumas das primeiras demonstrações da teoria mecânica do calor foram claramente inspiradas pela teoria ondulatória. (7) Com o renascimento da teoria cinética dos gases (1848-70), o papel essencial do éter na transmissão das vibrações de um átomo para outro foi eliminado quando comparado com as propriedades térmicas da matéria comum, calor sensível. A irrelevância da teoria ondulatória para a termodinâmica já se prenunciava por volta de 1850. (8) Apesar de (7), a teoria ondulatória do calor não morreu, uma vez que houve um interesse contínuo na ideia do calor radiante durante o final do século dezenove. E uma vez que os físicos ainda acreditavam na existência de um éter com propriedades mecânicas, a questão, por quê o éter não compartilha da energia vibracional correspondente ao estado de equilíbrio com a matéria?, permaneceu insolúvel até 1900. Esta questão era interpretada como uma crise na física clássica - a catástrofe do ultravioleta, posteriormente batizada por Paul Ehrenfest em 1910, embora como mostrou Martin Klein, ela não era vista como tal por Planck na época em que desenvolveu a teoria quântica. (9) A teoria eletromagnética de Maxwell (1866-73) indicava que o calor radiante poderia ser visto como um tipo especial de ondas eletromagnéticas, radiação infravermelha, que produz efeitos térmicos quando absorvida pela matéria. Isto levava a reinterpretação do item (3), fazendo com que o adjetivo qualitativo radiante se tornasse essencial; a natureza do calor não é necessariamente a mesma da natureza do calor radiante. (10) Boltzmann e Wien, nos anos de 1880, mostraram que o calor radiante poderia ser tratado com algum êxito combinando conceitos da termodinâmica com a relação energia-momento de Maxwell para a radiação eletromagnética e o princípio de Doppler. Foi seguindo esta abordagem fenomenológica, ao invés de se preocupar com os problemas da equipartição [da energia] envolvidos na teoria ondulatória do calor, que Planck foi conduzido à sua lei de distribuição em 1900. (BRUSH, 1970, pp. 146-147).

Estes 10 tópicos considerados por Brush como relevantes para entendermos o estado da teoria do calor de certa forma resume, historicamente, as dificuldades encontradas pelos físicos teóricos naquele período, em conceber um modelo que explicasse a presença do éter como entidade material transmissora de energia, principalmente em relação ao equilíbrio termodinâmico entre este e a matéria comum. Fica claro que se o éter for utilizado nos mecanismos de trocas térmicas, obviamente o calor necessita ser tratado como uma propagação ondulatória. Verifica-se que do ponto de vista teórico que há uma diferença fundamental entre o calor comum (como compreendido hoje) e o conceito de calor radiante, parecendo ser este o que fora considerado como objeto de uma possível teoria ondulatória pelos físicos.

Há dois aspectos importantes presentes nos itens 1 e 10, que consideraremos em nossa análise: 1) Na nota de rodapé 3 do item (1), Brush chama a atenção para a visão de Newton em relação à transmissão do calor através da matéria. Esta posição adotada por Newton em relação ao éter encontra-se na Querie 18, que descreveremos no próximo tópico e, pode ser considerada como uma forte defesa da proximidade entre as propriedades da luz e do calor radiante. Conforme Brush observa no item (3), o calor

radiante e a luz possuem se não todas, pelo menos a maioria das propriedades da luz. 2) O item (10) torna-se relevante pois, como um dos objetivos desta tese é compreender as concepções de Ludwig Boltzmann para a termodinâmica e para a mecânica estatística, saber se ele desenvolveu uma teoria ondulatória para o calor no equilíbrio termodinâmico entre a matéria e o éter é fundamental do ponto de vista da história da mecânica quântica.

1.2.2 Newton e a propagação do calor e da luz no éter - Q. 18 e 28 do Livro de Óptica

Abaixo, transcrevemos a questão 18 do livro Óptica publicado por Isaac Newton (1642-1727), que apresenta uma explicação interessante sobre a transferência de calor por meio do éter e, de acordo com Brush parece estar em contradição com a questão 28. Transcreveremos integralmente a questão 18, mais curta e as partes da questão 28, mais longa, indicando as contradições.

Querie 18

Se em dois recipientes cilíndricos altos e largos de vidro invertidos suspendermos dois pequenos termômetros de forma que não toquem os recipientes e retirarmos o ar de um desses recipientes e os levarmos, assim preparados, de um lugar frio para um lugar quente, o termômetro *in vacuo* se tornará tão quente, e quase no mesmo instante, quanto o termômetro que não está *in vacuo*. E, se levarmos os recipientes de volta para o lugar frio, o termômetro *in vacuo* se tornará frio quase que simultaneamente com o outro termômetro. Não é o calor do quarto quente transmitido através do vácuo pelas vibrações de um meio muito mais sutil do que o ar, o qual, depois de o ar ter sido retirado, [que] permaneceu no vácuo? E não é esse meio o mesmo que aquele pelo qual a luz é refratada e refletida e por cujas vibrações a luz comunica calor aos corpos e é colocada em estados de fácil reflexão e fácil transmissão? E não contribuem as vibrações desse meio em corpos quentes para a intensidade e duração de seu calor? E os corpos quentes não comunicam seu calor aos corpos frios contíguos pelas vibrações desse meio propagadas deles para os corpos frios? E não é esse meio extremamente mais rarefeito e sutil do que o ar e extremamente mais elástico e ativo? E não penetra ele prontamente em todos os corpos? E não é ele por sua força elástica expandido por todo o firmamento? (NEWTON, 1996, p. 257).

O trecho acima está de acordo com as observações de Brush quando afirma que Newton sugeriu que o calor é transmitido através do vácuo por vibrações do éter; isto pode ser visualizado na declaração dos trechos da terceira oração até o final da questão. A conexão com as propriedades da luz pode ser percebida de forma mais completa na Querie 19, onde Newton destaca a refração da luz como oriunda da diferença de densidade desse meio étéreo (NEWTON, 1996, p. 257) em diferentes lugares, afastando-se a luz sempre das partes mais densas do meio. Na sequência desta mesma questão, ele afirma que a densidade do éter é maior nos espaços livres e abertos [espaço sideral!], que são meios

considerados por Newton como sendo vazios de ar e de outros corpos mais sólidos, em relação à densidade do éter nos poros da água, do vidro, do cristal, das gemas ou de outros corpos compactos. A justificativa que Newton dá para esta diferença de densidade está no fato de ocorrer reflexão total da luz quando esta incide muito obliquamente no vidro ou no cristal; a luz ao sair do interior desses materiais sentiria maior densidade e maior vigor do lado de fora em relação ao meio material que está atravessando: “Pois quando a luz atravessa o vidro ou o cristal e, ao incidir muito obliquamente sobre sua superfície mais distante, é totalmente refletida, a reflexão total deve proceder mais da densidade e do vigor do meio do lado de fora e além do vidro do que de sua rarefação e fraqueza.” (ibid., p. 258).

A justificativa de Newton é coerente com a sua percepção sobre a existência do éter como meio propagador de luz e do calor, no entanto, ele não fala sobre propagação de energia. O trecho final - e além do vidro do que de sua rarefação e fraqueza - apesar de parecer um pouco confuso, deixa claro que Newton está se referindo à força aplicada pelo éter de fora para dentro do material, que impede que a luz tenha força suficiente para sofrer o fenômeno da refração. Esta discussão pode tornar-se promissora se levantarmos às seguintes questões: a existência de um vácuo, ou seja, a não existência de um meio material, o éter, ainda que mais sutil que o ar, por menor que ele seja, no espaço sideral provoca um certo desconforto para a ideia do equilíbrio de forças e prejudicaria a terceira lei, pois, como seria impulsionada a luz que deixa o sol se sobre ela, sendo constituída de partículas materiais, deixa de atuar o impulso inicial? O éter não é considerado um meio transmissor? Por outro lado, se existir um meio material muito denso, a luz ao sair do astro não seria totalmente refletida de volta? a não ser que ela seja interpretada como uma propagação ondulatória e somente certas partes dela, com frequência maior, tivessem a capacidade de atravessar o éter. Henri Poincaré (1854-1912), em seu artigo: *Les Rapports de la Matière et de L'éther* (POINCARÉ, 1912(b)) - *As relações entre a matéria e o éter*. Publicado no Journal de Physique em maio de 1912, discute algumas implicações fundamentais sobre o éter como transmissor de energia e as relações com a dinâmica de Newton. Os detalhes críticos que Poincaré faz à existência ou não do éter serão melhor analisados no capítulo 3. Neste capítulo mostraremos de forma mais específica como Poincaré justificou a hipótese de Planck (1858-1947) da radiação do corpo negro, dando a ela o estatus de teoria, provando não só que tal hipótese era *necessária* como *suficiente* (PRENTIS, 1995), para promover profundas modificações na mecânica de Newton. Outros aspectos também relevantes serão analisados no capítulo 3 a respeito de suas posições em relação ao éter e, principalmente às críticas ao teorema de Boltzmann sobre a termodinâmica. Por exemplo, no livro publicado por Gray (2013), *Henri Poincaré a Scientific Biography*, no tópico sobre termodinâmica, capítulo 10 - *Poincaré as a Professional Physicist: Thermodynamics and Probability*, aborda-se os estudos e publicações de Poincaré sobre Termodinâmica e Probabilidade, temas fundamentais para os desenvolvimentos posteriores em mecânica estatística e mecânica quântica (GRAY, 2013, pp. 513-524). Logo no começo do capítulo, Gray comenta sobre o curso de termodinâmica ministrado por Poincaré na Faculdade de Ciências da Universidade de Paris e publicado como *Cours de Physique Mathématique - Thermodynamique*; o curso é

interessante por causa de questões controversas propostas, embora, este não fosse avançado do ponto de vista matemático. Uma reedição deste curso foi publicada posteriormente em 1908 como uma segunda edição revista e corrigida do curso ministrado nos semestres de 1888-1889. Poincaré começa o curso - *La Principe de la Conservation de L'Énergie - O Princípio da Conservação da Energia*, descrevendo este princípio e suas relações com a impossibilidade do movimento perpétuo e, em seguida a indestrutibilidade do calórico, explicando que esta teoria era inteiramente falsa e vinha de um período onde existiam outros fluídos também indestrutíveis, como o fluído elétrico. Um tópico de igual importância, que não foi comentado por Gray, são as consequências da hipótese da indestrutibilidade do calórico (*conséquences de l'hypothèse de l'indestructibilité du calorique*), discutido por Poincaré no parágrafo 28 (POINCARÉ, 1892, pp. 25-26). Os detalhes sobre a termodinâmica de Henri Poincaré serão aprofundados no capítulo 3 desta tese e consequentemente as observações de Gray serão consideradas, no entanto, é importante observar neste ponto, que Poincaré aplica as ideias de Clausius da teoria das máquinas térmicas, uma lei que mostra que o calor não pode passar do corpo ou do sistema mais quente para o corpo ou sistema mais frio, estabelecendo com isso que “uma máquina térmica não pode funcionar com uma única fonte de calor” - “Il est impossible de faire fonctionner une machine thermique avec une seule source de chaleur.” (ibid., 1892, p. 120). Gray comenta que no final do livro, Poincaré concorda com a teoria dos fenômenos reversíveis e irreversíveis de Helmholtz (ibid., 1892, p. 392), mas, dedica somente um pequeno parágrafo às ideias de Boltzmann (ibid., 1892, p. 423). (GRAY, 2013, p. 514). Como veremos no capítulo 2, Boltzmann foi fundamental para a formulação de Planck da hipótese quântica.

Neste ponto, faremos apenas uma observação referente à sua crítica em relação ao éter e à terceira lei de Newton, com consequências para a lei da gravitação universal e a transmissão de energia por meio do éter, que parece necessária para esclarecer como esta lei pode ser prejudicada em caso da inexistência desse meio material. Poincaré estava disposto a aceitar que a gravidade podia ser transmitida milhões de vezes mais rápida do que a luz e com isso questionar com mais ênfase a validade da terceira lei de Newton, propondo até mesmo o fim da igualdade entre a ação e a reação mecânicas. Sua análise discursiva na época era um testemunho eloquente de como os físicos se sentiam perplexos com o fato dos elétrons possuírem altas velocidades, talvez maiores do que a da luz (GRAY, 2013, p. 105). Provavelmente neste ponto, Poincaré, mesmo sabendo dos resultados negativos da existência do éter das experiências de Michelson e Morley e, sua influência sobre a velocidade de propagação da luz, ainda quisesse mantê-lo vivo, pois, a ação à distância da lei da gravitação universal de Newton estaria comprometida e, em especial, a terceira lei, se tal meio material fosse extinto repentinamente. Mas, de acordo com um artigo publicado por Sir Oliver Lodge (1841-1940) na revista *Nature* (LODGE, 1909), Newton reconhecia a necessidade de um medium (meio) para explicar a teoria da gravitação e, este meio material era o éter. Este artigo é, na verdade um abstract de um discurso proferido na Royal Institution em 21 de fevereiro de 1908. O problema desta afirmação de Lodge é que ele não cita de forma precisa em que momento e, em que trabalho Newton defendeu a presença do éter como meio de propagação para explicar a teoria da gravitação, remetendo às suas famosas *Queries* da óptica. Muito provavelmente

são as Queries 18 e 28. De acordo com Lodge, Newton mostrou que se a pressão deste meio é menor nas vizinhanças de corpos densos do que à grandes distâncias, estes corpos densos dirigir-se-ão um em direção ao outro, e se a diminuição da pressão é inversamente proporcional à distância do corpo denso, a lei da gravitação estará correta (Lodge, 1909, p. 323). Na sequência, Lodge discute um aspecto interessante, que merece ser mais bem estudado, mas não aqui, que é o fato da gravidade ser explicada em termos de diminuição da pressão ou acréscimo de tensão causada pela formação de unidades de matéria, isto é, de um elétron ou corpúsculo. Embora, segundo Lodge, não se saiba ainda muito sobre a natureza da criação do elétron ou deste strain centre (centro de tensão), pode-se considerá-lo como uma espécie de singularidade no éter, não sendo difícil, nas palavras de Lodge, supor que uma leve, quase infinitesimal tensão ou tentativa de rarefação deva se produzir no éter, neste caso, um elétron passa a existir, até sofrer novo relaxamento e ser destruído. Uma investigação mais aprofundada seria necessária para verificarmos se não há uma mistura dos conceitos estabelecidos pelo próprio Newton e as opiniões de Lodge, mas, não faremos esta investigação aqui. Uma questão que deixaremos em aberto neste ponto diz respeito aos resultados positivos dos experimentos de Sagnac a respeito do éter. (SAGNAC, 1910, 1913). Poincaré conhecia estes resultados e, por isso, manteve-se reticente ou manteve a defesa do éter por outro motivo? Mostraremos, no capítulo 3, qual foi o caminho que Poincaré percorreu em relação ao éter. Mas, adiantamos que uma hipótese que explica a posição de Poincaré de defesa do éter seria a de que o *seu éter* pertencia somente à velocidade da luz, que necessitava de um meio material para a propagação, pelo próprio conceito da ondulatória, pois, no seu *Cours de Physique Mathématique - Thermodynamique* (1892 e 1908) não há menção ao éter nos efeitos térmicos e, talvez, Poincaré não admitisse uma propagação ondulatória do calor como concebida por Macedônio Melloni e Leopoldo Nobili (1835), que discutiremos no tópico 1.3.1. Poincaré poderia, então, ser considerado um atomista? Por outro lado, sabemos que neste período Boussinesq também publicou um curso teórico com o título: *Théorie analytique de la chaleur: mise en harmonie avec la thermodynamique et avec la théorie mécanique de la lumière - Teoria analítica do calor: conciliando a termodinâmica com a teoria mecânica da luz*. (BOUSSINESQ, 1901). Neste trabalho ele procurou unir a teoria analítica do calor com os processos mecânicos da luz, em relação ao éter.

Querie 28

Nesta Querie 28 vamos verificar o que está em contradição com a Querie 18 em relação à transmissão do calor por meio do éter, identificada por Brush na nota de rodapé do seu artigo (BRUSH, 1970). Segundo o autor, Newton parece defender o éter em uma das questões (Q. 18) e contradizer-se na outra (Q. 28). Logo no início da questão ele descreve a propagação da luz de forma a não movimentar-se no éter, mas ainda não faz referência ao calor. “Não são errôneas todas as hipóteses segundo as quais a luz consistiria em pressão ou movimento propagados através de um meio fluido? Pois em todas essas hipóteses os fenômenos da luz têm sido explicados até aqui supondo-se que eles resultam

de novas modificações dos raios, o que é uma suposição errônea.” (NEWTON, 1996, p. 265). Uma questão que podemos nos fazer é: Se a luz e o calor forem produzidos por um processo de atrito entre duas superfícies, ou no caso, por colisões de elétrons em sólidos e gases, como em lâmpadas incandescentes e fluorescentes, não são percebidos ambos os efeitos físicos? primeiramente o calor e logo em seguida a luz, ou o contrário?

De acordo com a indagação acima, quando chegamos no máximo da produção de ambos, luz e calor, as quantidades produzidas, tanto de uma como do outro são iguais? Se não são, que percentual será produzido de calor e, que percentual será produzido de luz? Neste caso deve ser válido o princípio da conservação da energia. Um aspecto mais filosófico da dúvida seria: A produção de luz, sempre será considerada um subproduto da criação do calor? Se for desta maneira, pensar o calor como uma propagação corpuscular, calórico, ou como um efeito ondulatório, calor radiante, não constitui um absurdo, já que a luz apresenta um aspecto dual de acordo com a física moderna, principalmente com a interpretação que conhecemos hoje dentro da mecânica quântica. Além do que, se hierarquicamente a luz é uma derivação do calor e, esta for considerada uma propagação ondulatória sem a necessidade de um meio material, o éter, para a sua propagação, então, o calor não pode ser medido no espaço sideral e não aqueceria a terra, pois, o calor propaga-se por indertemédio de agitações no meio material. Logo, o éter ou outro meio material existe e somente não conseguimos medir com os atuais instrumentos. Por outro lado, como a luz do sol atinge a superfície da Terra, seríamos levados a pensar que ela é um agente condutor de calor que está em constante estado de agitação, manifestando-se somente quando há um processo de interação com a matéria comum. No entanto, a produção de luz e calor numa lâmpada incandescente, ocorre no vácuo e, se utilizarmos um potenciômetro para regular a tensão fornecida para a lâmpada podemos medir inicialmente o calor e somente depois de algum tempo percebemos a luz. Esta discussão permite, talvez, imaginar que o universo de uma maneira geral sempre foi quente, ou que o calor sempre existiu e o que percebemos são variações de estados termodinâmicos, sendo a luz apenas originada quando estas variações atingem um máximo em sua produção. Esta hipótese é importante do ponto de vista da evolução do conceito do éter na física e da relação entre o ensino e a aprendizagem dos conceitos. Abaixo, discutiremos com mais detalhes este aspecto, baseando-nos em novos resultados experimentais. Dulong, numa carta enviada a Berzelius em 1820, afirma que todo fenômeno que não está ligado ao calórico radiante nada mais é do que movimento vibratório da própria matéria molecular e, que a própria propagação do calórico radiante consiste em vibrações do mesmo fluido, o éter, que com velocidade muito maior produz a sensação de luz. (BRUSH, 1970, p.152).

Newton, ao comentar sobre a tentativa de explicação por Huygens sobre a refração do cristal-da-islândia pela pressão ou movimentos propagados, teria suposto que:

“[...] as pulsações do éter ao atravessar o primeiro cristal pudessem receber novas modificações, que pudessem determiná-las a propagar-se neste ou naquele meio dentro do segundo cristal, de acordo com a posição desse cristal [...]. Para mim, pelo menos, isso pareceria inexplicável se a luz nada mais fosse do que pressão ou movimento propagado através do éter.” (NEWTON,

1996, p. 267).

No próximo parágrafo, Newton considera a hipótese de que pudesse existir em todo espaço, dois meios vibratórios etéreos, sendo que um deles constitui a luz e, o outro, com vibrações mais rápidas. No mesmo parágrafo, Newton questiona se realmente é possível que o firmamento seja preenchido com meios fluidos, a não ser que tais fluidos sejam extremamente rarefeitos por causa dos movimentos regulares e duradouros dos planetas e cometas em suas trajetórias.

Nos trechos citados acima, apenas descrevemos algumas hipóteses e explicações assumidas por Newton em relação ao éter e a luz. No entanto, a crítica que Brush faz à contradição de Newton em relação ao éter e ao calor, começa afirmando que o calor pode provocar muita fluidez ao diminuir a tenacidade dos corpos, mas Newton não descarta a existência do éter, ele apenas considera existir um éter muito mais sutil do que o que se pensa normalmente, no entanto, ele não explica de que natureza é esta matéria mais sutil. Em seguida, devemos concordar com a crítica de Brush, pois, Newton parece rejeitar em definitivo a presença deste meio material, tanto no espaço interestelar como nos *poros* dos corpos materiais.

Ele serve apenas para perturbar e retardar os movimentos desses grandes corpos e para definir a estrutura da natureza; e, nos poros dos corpos, serve apenas para deter os movimentos vibratórios de suas partes, nos quais consistem seu calor e sua atividade. E, sendo, inútil, impedindo as operações da natureza e fazendo-a definir, não há evidência de sua existência; portanto, deve-se rejeitá-lo. E, se o rejeitarmos, as hipóteses segundo as quais a luz consiste em pressão ou movimento propagados através de tal meio serão igualmente rejeitadas. (NEWTON, 1996, p. 270).

E para rejeitar esse meio contamos com a autoridade dos filósofos mais antigos e celebrados da Grécia e da Fenícia, que fizeram do vácuo dos átomos e da gravidade dos átomos os princípios basilares de sua filosofia, atribuindo tacitamente a gravidade a alguma outra causa que à matéria densa. (NEWTON, 1996, p. 270).

É possível concluir, juntamente com Brush, que há contradições evidentes nestas duas Queries propostas por Newton. Na questão 18 ele está firmemente convicto de que o éter é o meio material propagador não só da luz como do calor, já na questão 28, de acordo com os trechos citados acima, ele renuncia completamente à ideia do éter como meio transmissor da luz ou do calor, admitindo ao menos um éter mais sutil. Por outro lado, as razões de Newton em recusar a existência do éter do ponto de vista de sua dinâmica deve estar coerente com processos de perturbação no meio interplanetário ou interestelar tanto do ponto de vista acústico como termodinâmico. No caso de uma perturbação acústica proveniente de colisões entre corpos no espaço, esta afetaria outros corpos e outros sistemas, uma vez que o som sendo interpretado como uma onda mecânica propagar-se-ia ao longo do éter e, ouviríamos frequentemente sons diferentes vindos de várias distâncias;

obviamente em função do comprimento de onda do som, perceberíamos estes quando tal fenômeno ocorresse mais próximo ao planeta ou ao sistema solar. Em relação às trocas de calor, a interação do corpo em movimento, por exemplo, a rotação e translação da terra no meio etéreo provocaria um aquecimento na região de contato entre ambos, devido ao atrito. O calor gerado seria transmitido por meio do éter e o espaço de uma maneira geral estaria sempre aquecido, o que parece não ser detectado pelos instrumentos que medem diferenças de temperatura. Além do que, ao longo do tempo a terra deveria estar perdendo massa no processo de interação com o éter, pois esta deveria estar sendo transformada em energia, calor, por exemplo.

Mas, a ausência de matéria de interação, o éter, causaria problemas em relação à terceira lei de Newton e afetaria o equilíbrio das forças do sistema planetário e do universo como um todo. A ausência do éter implicaria um vácuo no espaço e, sabemos que ocorreria deslocamento de matéria para a região vazia em função da diferença de pressão, ou seja, o sistema de forças interagentes deve ser muito eficiente para que o equilíbrio não seja prejudicado. No próximo item destacaremos alguns pontos importantes de um artigo de Newton com o título “De Aere et Aethere”, publicado no livro, Newton - Textos, Antecedentes, Comentários, escolhidos e organizados por Ierome Bernard Cohen (1914-2003) e Richard Sam Westfall (1924-1996). (COHEN, WESTFALL, 2002).

1.2.3 De aere et aethere - As percepções de Newton sobre o ar e o éter (Capítulo 1 - Do Ar)

Newton começa o trabalho escrevendo sobre suas percepções a respeito dos corpos celestes, afirmando que o ar é, dentre os elementos materiais, o mais acessível para os sentidos, apresentando as propriedades de rarefação e condensação. Destes dois aspectos podem surgir, segundo Newton, três causas principais: a expansão, a compressão e o calor e a proximidade dos corpos. Segundo Newton, a primeira é mais geral e explicaria as demais e toda a natureza do ar. Um exemplo dado por Newton é a observação da água quando colocada em um tubo estreito contendo esta substância e depois inserida em outro recipiente com água parada. Após isso, ela é posta em um recipiente onde se retira o ar.

Primeiro, que a água, num tubo muito estreito cuja extremidade inferior esteja imersa em água parada, sobe a um nível mais alto do que o externo, e sobe mais em proporção à estreiteza do tubo, de modo que subirá várias polegadas nos tubos mais estreitos. Essa é uma coisa que não acontece quando a água e o tubo são colocados num recipiente de vidro esvaziado. (COHEN & WESTFALL, 2002, p. 55).

Numa segunda observação, Newton escreve o seguinte:

E segundo, que, quando um frasco de vidro repleto de cinzas comprimidas é colocado com a boca imersa em água parada, ele absorve boa parte da água, embora não haja nenhum escapeamento de ar. E também que a água sobe espontaneamente no papel ou na folha de que são feitos os filtros. Uma corda, mesmo quando esticada por um grande peso, incha-se a tal ponto pela força da absorção da água, que o peso é levantado. (ibid., 2002, p. 55).

A conclusão de Newton que analisaremos na sequência é importante porque está relacionada exatamente com o preenchimento do espaço vazio, ou seja, havendo um espaço completamente sem matéria alguma, como interpretaríamos o equilíbrio das forças? Newton considera que tais efeitos ocorrem porque o ar procura evitar os poros ou os intervalos entre as partes desses corpos, sendo assim exerceriam menor pressão sobre a superfície da água do que a atmosfera. Ao final, Newton considera que a rarefação do ar nas imediações dos corpos revela-se pela refração da luz. (ibid., 2002, p. 55). Não discutiremos os detalhes das contribuições à óptica geométrica dadas por Newton, há inúmeros trabalhos sobre esta parte da física de Newton que podem ser consultados, por exemplo, o artigo: *As pesquisas de Newton sobre a luz: Uma visão histórica - Newton's research on light: A historical overview*. (MARTINS & SILVA, 2015). Estamos interessados na posição de Newton em relação ao éter e sua conexão com a teoria do calor. Esta relação entre o éter como meio material propagador de energia será discutida no capítulo 3, onde mostraremos os detalhes da posição de Poincaré na demonstração da equação de Planck a partir da mecânica e, as objeções aos teoremas de Boltzmann, que será objeto de análise no capítulo 3. Adiantamos porém uma observação importante em Gray (2013) com relação à termodinâmica de Poincaré e suas objeções aos teoremas de Boltzmann da mecânica estatística. No livro, *Henry Poincaré - A Scientific Biography*, ele comenta acerca da visão de Henri Poincaré sobre a ideia de reversibilidade e irreversibilidade de Helmholtz.

[...], before concluding with Helmholtz's theory of reversible and irreversible phenomena and only a short paragraph about Boltzmann's ideas. When the lectures, as edited by Jules Blondin, were published in 1892 they were heavily criticized by Tait for conveying too much mathematics and not presenting the "true, (i.e. the statistical) basis" of second law of thermodynamics⁵. Poincaré replied that he had deliberately chosen to avoid all mechanical explanations, which he found most unsatisfactory, a point he alluded to briefly in a later essay. (GRAY, 2013, p. 514).

[...], antes de concluir com a teoria de Helmholtz dos fenômenos reversíveis e irreversíveis e, apenas um curto parágrafo sobre as ideias de Boltzmann. Quando as palestras, editadas por Jules Blondin, foram publicados em 1892, elas foram fortemente criticadas por Tait por transmitir muita matemática sem apresentar a "verdadeira, (ou seja, estatística) base" da segunda lei da termodinâmica⁵. Poincaré respondeu que tinha escolhido este caminho deliberadamente para evitar todas as explicações mecânicas, que achou em sua maioria insatisfatória, um ponto que ele aludiu brevemente em um ensaio posterior. (GRAY, 2013, p. 514).

No trecho acima, a nota 5 refere-se a um artigo publicado por Peter Guthrie Tait (1831-1901) na revista *Nature*. (TAIT, 1892a,b,c), que foi respondido posteriormente por

Poincaré em um artigo - *Le Mécanisme et L'Expérience*, publicado na revista: *Revue de métaphysique et de morale* em 1893 (POINCARÉ, 1893, pp. 534-537) e, que discutiremos os detalhes no capítulo 3. Ao que tudo indica, houve um debate entre eles por meio de cartas ao editor, publicados na revista durante o semestre. Creio que a análise desta discussão poderia esclarecer bastante as questões envolvendo a termodinâmica de Poincaré (POINCARÉ, 1892a,b). Colocamos este trecho de forma deliberada neste ponto por considerarmos conectado com a mecânica de Newton e sua visão do éter e também, por que Poincaré em seu artigo de 1912 - *Sur La Théorie des Quanta*, aceita ser possível que a transmissão de energia se dá também através do éter dentro do contexto da termodinâmica. Outro aspecto relevante; as ideias de Boltzmann da mecânica estatística, são contestadas por Poincaré, mas utilizados por Planck na construção da sua lei da radiação do corpo negro. Sendo assim, Poincaré faz um caminho totalmente novo, não aceitando totalmente a mecânica de Newton na explicação dos mecanismos de trocas de energia entre os corpos materiais e, nem tampouco aderindo completamente aos teoremas de Boltzmann e de Planck que parecem fundamentar a mecânica quântica.

De volta à concepção de Newton do ar e do éter observamos em Cohen & Westfall (2002), que Newton dá uma série de justificativas sobre o que ocorre ao ar quando este é submetido à diferenças de pressão se lentes semi-curvadas ou lâminas de vidro são justapostas, afirmando, por exemplo, que a força necessária para uni-las é extremamente elevada a ponto de ocorrer uma diferença de coloração como resultado da pressão entre as lentes e as lâminas. Newton faz uma interessante associação com a distribuição de cores entre as lâminas em função da pressão. Segue abaixo a descrição do efeito explicado por Newton.

Pois, se colocarmos sobre uma lente um pouco convexa e altamente polida, como a objetiva de um telescópio muito longo, uma segunda lente que seja menor, plana e igualmente bem polida, veremos que é preciso um certo esforço para colocá-las em contato e que, quando a pressão é retirada, elas se afastam espontaneamente, tanto mais quanto menos pesada é a lente superior; veremos vários círculos concêntricos coloridos aparecerem enquanto se aplica a pressão e, por fim, um ponto negro em seu centro, que é a indicação do contato completo naquele ponto, iniciado nesse momento; quando a pressão é retirada, esse ponto e as cores desaparecem na ordem inversa à de seu aparecimento. Quando se utilizam vidros planos, mesmo que não tenham mais de meia polegada de largura, podemos comprimi-los até que as cores apareçam, mas toda a força de um homem mal chega a ser suficiente para colocá-los em contato completo, de maneira a que o ponto negro apareça. Entretanto, o ar interveniente, em virtude da minúscula exiguidade do espaço, torna-se tão rarefeito que, nos lugares onde as cores apareceram, é impossível separar os vidros sem o emprego de uma força considerável. O ar externo exerce uma pressão maior que o ar interno é capaz de exercer, com sua força elástica reduzida pela rarefação. (COHEN & WESTFALL, 2002, p. 56).

Newton segue comparando os aspectos da rarefação do ar e as diferenças de pressão em outros materiais, como ferro, o chumbo e o estanho, e a força que pode ser

exercida em cada um quando colocados em contato. Por exemplo, Newton argumenta que quando o chumbo e o estanho são derretidos e colocados em um frasco de ferro, eles não atingem um contato tal que o material fundido seja capaz de aderir ao ferro. E, na sequência ele aborda a questão da adesão das partículas materiais em uma determinada superfície e a tensão superficial em líquidos por moscas. Newton, ao concluir sobre a repulsão causada pela interação entre os corpos materiais, julga ser possível o estabelecimento por Deus de uma certa natureza incorpórea, que seria capaz de repelir os corpos, tornando-os menos compactados. Vejamos a descrição completa feita por Newton desta natureza incorpórea.

Ou talvez Deus tenha criado uma certa natureza incorpórea que procura repelir os corpos e torná-los menos compactados. Ou talvez seja da natureza dos corpos não apenas eles terem um núcleo sólido e impenetrável, mas também terem uma certa esfera circundante de matéria sumamente fluida e tênue, que dificilmente admite outros corpos em seu interior. (COHEN & WESTFALL, 2002, p. 57).

Newton relaciona a rarefação e a condensação do ar com o grau de pressão exercida sobre ele e, cita os experimentos de Torricelli e Hooke como prova empírica de que com a duplicação ou triplicação do peso de um corpo, o ar será comprimido em $1/2$ ou $1/3$ do espaço ocupado por este. Por outro lado, se o peso do corpo é da ordem da centésima parte ou milésima parte do seu peso normal, o ar expandir-se-á até atingir duas ou três vezes, cem ou mil vezes o espaço ocupado, o que, de acordo com Newton seria difícil se as partículas estivessem em contato mútuo. Sendo assim, quando as distâncias entre seus centros é duplicada, por exemplo, a força de repulsão é reduzida à metade, quando esta é triplicada, a força se reduz a $1/3$, e assim por diante. Pode-se concluir então que a expansão do ar é inversamente proporcional à força de compressão.

Newton considera natural que haja expansão do ar em função do calor uma vez que:

“[...] se considerarmos que suas partes, ao serem agitadas pelo calor, devem vibrar e, vibrando, empurrar de um lado para outro as partes vizinhas. Suponhamos A, B e C, três partículas em estado de repouso; sendo B posto em movimento pelo calor em direção a A, até o ponto R, ele afasta A para uma distância maior e, pelo inverso da mesma ação, ao voltar para S, ele afasta C, e assim por diante; B repele alternadamente A e C com um movimento vibratório, e A e C repelem similarmente suas partículas vizinhas, de modo que todas se dispersam por um espaço mais amplo, proporcional à quantidade de movimento. Não é necessário, entretanto, que essa vibração (na qual suponho que consiste o calor) ocorra sempre em linha reta, pois as partículas podem girar em curvas.” (COHEN & WESTFALL, 2002, p. 58).

Abaixo seguem as figuras esquemáticas da explicação dada por Newton para o movimento de partículas materiais.

Figura 1 - Esquema de três partículas em estado de repouso

Fonte: Cohen & Westfall, 2002, p. 58

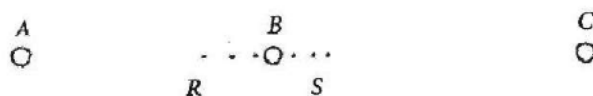
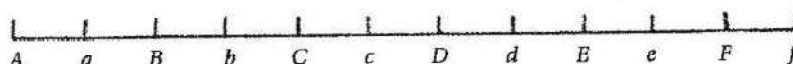


Figura 2 - Esquema do deslocamento relativo das partículas - analogia com a propagação do som

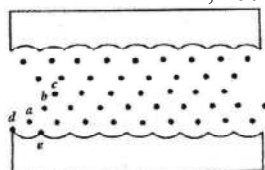
Fonte: Cohen & Westfall, 2002, p. 58



Na figura 2, Newton supõe ser o ponto A o centro da ondulação, de tal forma que as partículas A, B, C, D, E, F, em letras maiúsculas, possam vibrar ao longo das semi-retas Aa, Bb, Cc, Dd, Ee, Ff. Quando a partícula está em A, B estará no meio de Bb, C em c, D na metade Dd e E em E, sendo que as maiores expansões do ar dar-se-ão no meio de Bb e Ff, de forma que as maiores contrações ocorrerão nos pontos intermediários. Ao estabelecer este modelo de vibração para o ar, Newton parece estar utilizando um processo de deslocamento em rede, onde cada partícula transfere uma determinada quantidade de movimento para a partícula circunvizinha. Numa outra figura, Newton mostra de que maneira se dá o comportamento do ar ao penetrar em determinadas cavidades.

Figura 3 - Esquema explicativo do ar ocupando cavidades

Fonte: Cohen & Westfall, 2002, p. 59



A ideia geral de Newton é a seguinte:

“[...] se a partícula *a*, situada numa cavidade imperceptível *e*, não puder mover-se para fora, a menos que se aproxime mais dos lados da cavidade, e se *b* não puder sair senão aproximando-se de *a*, nem tampouco de *c*, a menos que se aproxime mais de *b* do que permite sua força recíproca de repulsão, será necessário que elas adiram e mantenham encerradas no interior todas as demais, a menos que sejam expulsas como pulverizações pelo movimento deslizante do mármore superior para o inferior. É por isso que corpos sólidos dificilmente são postos em pleno contato, a não ser por fusão, e que as partículas de pó raramente o são, exceto por infusão na água e evaporação; no entanto, quando enfim são postas em contato, elas aderem com extrema

firmeza, comprimidas pelo ar circundante, para não falar, neste momento, na força similar do éter.” (COHEN & WESTFALL, 2002, p. 59).

Na próxima parte, serão apresentadas as percepções de Newton sobre o éter, embora percebamos nas citações acima que Newton concebe o calor como um movimento vibratório e ondulatório, presente na construção de outros físicos ao longo da história da física. Esta característica do calor sendo interpretado como um modelo ondulatório irá se repetir ao longo do texto, pois há uma confrontação entre a propagação estritamente ondulatória do calor versus uma concepção corpuscular, o calórico.

1.2.4 De aere et aethere - As percepções de Newton sobre o ar e o éter (Capítulo 2 - Do éter)

Newton caracteriza a atmosfera como sendo composta de muitos tipos de ar, que podem ser divididos em três tipos principais: os vapores, que ao subirem dos líquidos, parecem ser os menos permanentes e mais leves; as exalações, provenientes de substâncias mais densas e mais fixas, especialmente no reino vegetal, que são de natureza intermediária; e o ar propriamente dito, cuja permanência e gravidade são indicações de que ele não é nada além de uma coleção de partículas metálicas que as corrosões subterrâneas dispersam diariamente umas das outras. (COHEN & WESTFALL, 2002, p. 60).

O capítulo 2 inicia-se com a observação de que o ar, composto por pequenas partículas pode ser dividido cada vez mais através de forças extremas, obtendo-se um ar ainda mais sutil, de maneira que sendo tão sutil pode penetrar nos póros do vidro, do cristal e de outros corpos terrestres, sendo denominado de espírito de ar ou éter. Newton cita os experimentos de Robert Boyle (1627-1691) para justificar a existência deste espírito de ar ou éter, mas não indica com precisão em que experimento Boyle demonstrou empiricamente esta realidade sutil. De acordo com esses experimentos, metais fundidos num vidro hermeticamente fechado durante um certo tempo tem parte convertida em cal, tornando-se mais pesados. Não temos como saber se Newton está se referindo a um livro publicado por Boyle em 1661 com o título atual em inglês - *The Sceptical Chymist - The Classic Text 1661*. (BOYLE, 2003). Talvez seja alguma publicação em latim, pois de acordo com a nota 7 ao final, Newton, teria escrito estes dois títulos de dois capítulos de um manuscrito, originalmente em latim e sem data, por volta de 1679, deixando o ensaio inacabado. (COHEN & WESTFALL, 2002, p. 55). Mas, sabemos que há várias publicações de Boyle em latim, por exemplo: *Tractatus - 1) Mira aeris (Etiam citra Calorem) - Rarefactio detecta*, que traduzindo pode significar, *Tratado - O Maravilhoso ar (Mesmo sem Calor) - Observação da rarefação*. Este tratado foi publicado em 1671, portanto, oito anos antes da publicação de Newton e é composto de outras três partes: 2) *Observata Nova - Circa Durationem Virtutis Elasticae Aeris Expanfi*; 3) *Experimenta Nova - De Condensatione Aeris per folum Frigus; Ejùfque Compreffione, abfque*

Machinis Mechanicis; 4) *De Ejusdem Quantitatis Aeris - Rarefacti & Compreffi - Extensione mirè Differenti* - 2) *Nova Observação - Acerca da Duração da Virtude Elástica do Ar Expandido*; 3) *Novo Experimento - Condensação do Ar somente pelo Frio; Métodos de Compressão, sem Máquinas Mecânicas*; 4) *A Mesma Quantidade de Ar - Rarefação e Compressão - Obtenção de um resultado diferente*. Faremos duas observações: a) Grafamos a letra *f* nas palavras acima *f* que parecem indicar *s* ou *f*, dependendo do que o Boyle quer dizer nos títulos, no original o símbolo é diferente; b) Discutiremos abaixo, com um pouco mais de detalhes os experimentos do Boyle aos quais Newton se refere e, citaremos mais alguns trabalhos que podem nos dar indícios da fonte que Newton utilizou para o conceito de espírito de ar ou éter. Outra hipótese da citação de Newton seria a publicação de Boyle com o título *Nova Experimenta - Physico Mechanica de VI Aëres Elastica*, sendo que os dois últimos termos significam pressão atmosférica. É difícil localizar com precisão esta citação de Newton, mas, o *Tractatus* foi publicado em 1677, o *Nova Experimenta* foi publicado em 1677 e o *Opera Omnia (Toda Obra)* foi publicado entre 1696-1697). Peter R. Anstey (2000, p. xii), traz informações importantes sobre os trabalhos publicados por Boyle, no entanto, é como localizar uma agulha num palheiro, embora, tenhamos que verificar qual é o significado e a tradução do termo espírito de ar para o latim e comparar com as publicações de Boyle também em latim. Outra hipótese que pode indicar um caminho é o fato de Newton praticar a ciência tanto do ponto de vista teórico como experimental, por exemplo, na Questão 31, Cohen & Westfall (2002, pp. 62-80). Especificamente na página 70, Newton parece exigir provas experimentais mais do que somente argumentos filosóficos para explicar a natureza dos corpos. Nesta Querie, além de utilizar os argumentos de força para explicar a coesão e a interação entre as partes dos corpos, ele utiliza o argumento Deus como criador, no princípio, dos corpos materiais, “[...] parece-me provável que Deus, no princípio, tenha formado a matéria em partículas sólidas, maciças, duras, impenetráveis e móveis, com tamanhos e formas tais, e com tais outras propriedades, e em tal proporção com o espaço, como mais adequadamente conduziriam à finalidade para a qual Ele as havia criado.” (ibid. p. 77). Não vamos analisar a Questão 31 na íntegra, pois, ela não está relacionada diretamente com o éter, sua caracterísitica está mais bem relacionada com as propriedades químicas das substâncias materiais do que com as propriedades físicas de um meio material de interação. Citamos abaixo a necessidade da prova mais do que de argumentos filosóficos.

As partes de todos os corpos sólidos homogêneos que se tocam plenamente se ligam com muita força. E para explicar como isso pode acontecer, alguns inventaram átomos com ganchos, o que equivale a evitar a questão; e outros nos dizem que os corpos se unem pelo repouso, isto é, por uma *qualidade oculta*, ou melhor, *por nada*; e outros, que eles se mantêm juntos por movimentos combinados, isto é, por um repouso relativo entre eles. Prefiro inferir de sua coesão que suas partículas atraem-se mutuamente por alguma força, a qual, no contato imediato, é extremamente intensa, executa a pequenas distâncias as *operações químicas acima mencionadas*, e não se afasta muito das partículas com qualquer efeito perceptível. (COHEN & WESTEFALL, 2002, p. 70).

Na citação acima podemos observar, dos termos grafados, que Newton necessita

que se demonstre que qualidade oculta é capaz de manter as partes dos corpos materiais coesas, mas ao mesmo tempo parece admitir a existência do éter, não sendo capaz ele próprio de defini-lo e nem quantifica-lo, lançando mão dos experimentos de Boyle para justificar a existência de tal meio. Não seria esta qualidade oculta do éter? Newton está se referindo a uma solução salina evaporada quando utiliza o termo operações químicas acima mencionadas. Desta maneira, pode-se inferir como hipótese que os experimentos de Boyle são fundamentais para a adesão de Newton ao éter, mais especificamente o trabalho traduzido para o inglês com o título: *Spring of the Air New Experiments Physico Mechanicall, Touching the Spring of the Air, and its Effects* (1660), Anstey (2000). Este trabalho de Boyle foi analisado por John B. West (2005). West comenta que o título do artigo de Boyle era *New Experiments Physico Mechanicall, Touching the Spring of the Air, and its Effects*, afirmando que Boyle o escreveu por meio de carta para Charles Lord Vicount of Dungarvan, filho mais velho do conde de Cork e seu sobrinho (WEST, 2005, p. 31). Há uma diferença de posição entre os dois títulos, mas trata-se do mesmo trabalho de Boyle, que em latim teria o título *Nova Experimenta Phyfico-Mechanica de Vi Aëris ELASTICA, & ejufdem EFFECTIBVS*. Na imagem abaixo mostramos a página do livro onde estão os trabalhos citados acima pelos dois autores. Embora este livro tenha sido publicado em 1677 e, apareça em um outro livro de Boyle, publicado também posteriormente, *Opera Omnia - Toda Obra*, afirmamos tratar-se deste trabalho. Em West (2005, p. 33) há uma imagem da capa do livro do Boyle na página com o título: *New Experiments Physico Mechanicall, Touching The Spring of the Air, and its L'ffects, (Made, for the most part, in a New Pneumatical Engine)* e, há uma data no canto direito da página - 1846. Um fato importante é que neste trabalho de Boyle constam 43 experimentos e provavelmente Newton esteja se referindo a este livro.

Figura 4 - Imagem do livro de Robert Boyle: *Nova experimenta physico-mechanica de VI aëris elastica et eiusdem effectibus*

Fonte: Gallica - <http://dx.doi.org/10.3931/e-rara-28642>

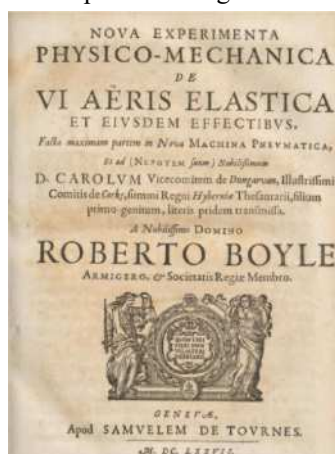
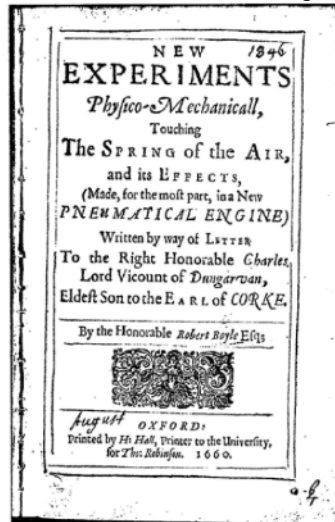


Figura 5 - Imagem do livro de Robert Boyle publicada no artigo sobre os experimentos da rarefação do ar

Fonte: John B. West, 2005, p. 33



A conclusão de Newton é que há um aumento devido à existência de uma

“[...] essência salina sumamente sutil, que, entrando pelos poros do vidro, calcina o metal e o transforma em cal. E [está claro] que, num vidro esvaziado de ar, um pêndulo não conserva seu movimento oscilatório por muito mais tempo que ao ar livre, embora esse movimento não devesse cessar, a menos que, esgotado o ar, permanecesse no vidro algo muito mais sutil, que amortecesse o movimento do pêndulo.” (COHEN & WESTFALL, 2002, p. 61).

Newton está se referindo ao éter como uma substância material mais sutil do que o ar e, dotado de tensões ou forças análogas ao próprio ar; neste caso uma curiosidade surge e torna a comparação de Newton com o espírito de ar ainda mais interessante do ponto de vista físico: se Deus criou esta substância sutil, o éter, ou se Deus é o próprio éter. Fica claro que este meio material teria muito mais força ou poder para sustentar o cosmos do ponto de vista dinâmico, embora, Newton não tenha especificado as propriedades químicas e físicas desta substância sutil, mas, esta seria impenetrável de acordo com a citação acima “*Ou talvez Deus...*” (nossa conclusão). Em 1845, George Gabriel Stokes (1819-1903) vai definir em sua teoria da luz o éter como um líquido viscoso que tem a capacidade de aderir à superfície dos corpos, sendo totalmente arrastado pela Terra quando ela se move pelo espaço e, ficando em repouso em relação a ela na região próxima ao solo (MARTINS, 2015, pp. 52-53). Podemos conjecturar que a concepção de Newton para o éter é que, este permeia todo espaço, sendo impenetrável em relação a outros corpos. Portanto, o éter de Newton ocupa os espaços interatômicos.

Cohen & Westfall (2002) tratará das Queries de Newton numa nota de rodapé, onde comentam que ele publicou o livro *Óptica* pela primeira vez em 1704 na sua versão em

inglês, com dezesseis questões ao final, utilizando a palavra *questão* para distinguir essas especulações sobre a natureza das coisas e o conteúdo, que era considerado por ele como sendo constituído de demonstrações fortes, baseadas em experimentos. Dois anos depois Newton acrescentou mais sete questões em uma edição do livro em latim, sendo uma delas a de número 31, que não estava em 1706. Alexandre Koyré (2007), no capítulo *God and the world: Space, Matter, Ether and Spirit (Isaac Newton)*, também afirma que Newton publicou uma versão em latim em 1706, e aponta que é difícil precisar o porquê dele ter acrescentado nesta versão questões a mais em relação ao seu terceiro trabalho, o livro *Optiks*. Koyré acredita que o acréscimo de dois artigos mais longos são relevantes porque embora estejam em acordo com a versão inglesa, se opõem tecnicamente em relação às *Queries* nos aspectos metodológicos, epistemológicos e aos problemas metafísicos. Talvez a explicação deva-se a publicação do livro de Joseph Raphson (1648-1715), *De Spatio Reali*, em 1702. (KOYRÉ, 2007).

Já reproduzimos acima as Questões 18 e 28 acima do livro *Óptica* traduzido para o português, portanto, neste espaço vamos nos dedicar a compreender mais alguns aspectos da percepção de Newton sobre o éter que estejam conectados com a termofísica, teoria do calor, mas não necessariamente com a óptica, embora, iremos comentar mais adiante que a teoria ondulatória do calor no período de 1800-1850 tenha buscado sintetizar a luz e o calor por meio de vibrações do éter.

Dentre as *Questões* iniciais, a questão 5 é descrita por Newton da seguinte maneira: “Os corpos e a luz não agem reciprocamente uns sobre os outros, isto é, os corpos sobre a luz ao emití-la, refletí-la, refratá-la e inflectí-la, e a luz sobre os corpos aquecendo-os, e colocando suas partes no movimento vibratório em que consiste o calor?” (COHEN & WESTFALL, 2002, p. 62). Newton parece misturar dois processos distintos da constituição do calor, a constituição corpuscular da matéria subdividida em partes e o movimento vibratório da interação que produz o calor, mas não fica claro se a luz é ou não constituída de pequenos corpúsculos. Se ela assim fosse, teríamos um processo de colisão corpuscular nos moldes sugeridos por Poincaré em seu artigo de 1912 ao demonstrar a lei de Planck da radiação do corpo negro.

A Questão 6 é descrita por Newton da seguinte maneira: “Os corpos negros não recebem calor e luz mais facilmente do que os de outras cores, em razão de a luz que incide sobre eles não ser refletida, mas penetrar nos corpos, e ser frequentemente refletida e refratada no interior deles, até ser extinta e perdida?” (ibid., p. 62).

Optamos por analisar às questões 5 e 6 por compreender que ambas mostram a posição de Newton em relação ao éter e aos processos termodinâmicos. Cohen & Westfall publicaram as questões 1 a 7, 31 e as questões 18 a 22. (COHEN & WESTFALL, 2002, pp. 55-81). Ao final há artigos com comentários e explicações de vários historiadores da ciência, como, Alexandre Koyré - *O significado da síntese newtoniana*; A. Rupert Hall e Marie Boas - *Newton e a teoria da matéria*; Arnold Thacray - *A matéria em uma casca de noz: a óptica e a química do século XVIII* e, J. E. McGuire e P. M. Rattansi - *Newton e as “Flautas de Pan”* (1915).

Uma teoria que leve em consideração a presença do éter na termodinâmica ao que parece nunca foi estabelecida na física e parece que mesmo Henri Poincaré em seu artigo

de 1912, também não a construiu. Do ponto de vista histórico vamos nos ater ao éter de Newton e aos resultados experimentais de Boyle que parecem provar a existência deste ente material, sem contudo deixar de levar em consideração as posições de tais historiadores. No próximo item, discutiremos os experimentos de Boyle que contemplam a existência do éter.

1.2.5 Os experimentos de Robert Boyle - O ar e o éter

Iniciamos este tópico fazendo uma análise contextual de Robert Boyle no período em que realizou seus experimentos relativos ao comportamento do ar e do éter, lembrando que este último foi introduzido por Aristóteles como um quinto elemento, denominado éter ou quintessência, o qual preencheria o espaço acima da órbita lunar (WEINBERG, 2015, p. 32). Por outro lado, Bertrand Russell (2017) relata a origem do éter num contexto diferente - “Já Anaxímenes considera o ar como substancial, embora não saibamos em que se baseou. Empédocles está num plano diferente, pois descobriu o fato de que o ar era material. Chegou a essa conclusão através de experiências com relógios de água. Portanto, vale notar que, enquanto os seus antecessores falam de ar, Empédocles chama esta substância de éter, ambas palavras gregas. Esta substância conquistou uma nova condição científica na segunda metade do século XIX, quando a teoria eletromagnética exigiu um meio para a propagação das ondas.” (RUSSEL, 2017, p. 38). Constata-se que Weinberg (2015), físico e Russell (2017), filósofo, diferem sobre a origem do *éter*, mostrando visões diferentes sobre esta substância nos filósofos gregos. Um texto mais crítico, histórico, talvez e fundamental sobre as origens da teoria do éter de Aristóteles e sua física é John Philoponus’ *Criticism of Aristotle’s Theory of Aether* publicado por Christian Wildberg (1988). O autor observa na introdução do seu livro que só recentemente John Philoponus tem chamado a atenção dos historiadores da ciência e da filosofia, não só por ser um dos principais comentadores de Aristóteles, mas, também por ser um pensador independente e ter contribuído com a transição da física antiga para a física moderna. Ainda de acordo com Wildberg algumas contribuições importantes de Philoponus são: “a teoria do impetus; teoria da matéria como um substrato tridimensional indeterminado e suas críticas às *leis* de Aristóteles sobre a queda dos corpos.” (WILDBERG, 1988). A base de suas pesquisas concentra-se em estudos dos fragmentos perdidos de John Philoponus - *Da aeternitate mundi contra Aristotelem*, no qual, o filósofo grego critica extensivamente a teoria do éter os argumentos sobre a eternidade do movimento e do tempo.

De acordo com Zaterka (2002), Boyle procurou construir sua epistemologia tendo como base sua experiência de Deus. A autora relata que Boyle aos 13 anos de idade passou por uma experiência religiosa singular que moldou todo o seu caráter e sua formação científica, ele - “construiu seu projeto epistemológico levando em consideração o bem estar do próximo, a estrutura do mundo natural e, acima de tudo, o plano divino da criação.”

(ZATERKA, 2002, p. 209). Um aspecto mais avançado sobre a filosofia mecânica de Robert Boyle pode ser encontrado num livro mais detalhado da autora (ZATERKA, 2004). Embora não tenhamos espaço suficiente aqui para explicitar toda a obra de Boyle em sua totalidade e, nem é este o objetivo, vamos nos ater aos aspectos experimentais que segundo Newton, provam que o éter é de fato uma substância material existente no mundo físico e difere do ar nas suas propriedades físico-químicas. Outro autor que abordou aspectos fundamentais do pensamento de Boyle foi Peter R. Anstey (2000), que em seu livro, *The Philosophy of Robert Boyle*, estudou a estrutura do pensamento de Boyle. Baseada na mecânica ou filosofia corpuscular ela exercerá forte influência sobre a teoria mecânica de Newton (ANSTEY, 2000, p. 17).

Na introdução ao livro, Anstey revela que seu trabalho é uma tentativa de dar um tratamento sistemático à filosofia corpuscular de Robert Boyle, cujo foco principal centra-se na filosofia, matéria, qualidades da matéria, causação, leis da natureza e o incorpóreo. Esta última substância é importante na filosofia corpuscular de Robert Boyle e, talvez o incorpóreo esteja relacionado ao éter ou qualidade oculta como menciona Newton. Isto será verificado ao longo do texto de Peter Anstey, que divide seu livro sobre a filosofia de Boyle em duas partes: Parte I - *The theory of qualities (A teoria das qualidades)* e Parte II - *Matter in motion (Matéria em movimento)*. No tópico 1 - Distinções entre as qualidades, Anstey considera Boyle um filósofo das qualidades por excelência, já que dentre todos os filósofos naturais da metade do século dezessete é o que mais apresentou em detalhes trabalhos experimentais sobre as qualidades dos corpos, produzindo uma teoria que se sustentou nas explicações destas qualidades corpóreas, dentro de sua filosofia mecânica (ibid. p. 17). De acordo com o texto, dentre todos os mecanicistas da metade do século dezessete foi o mais influente teórico em suas exposições sobre as qualidades naturais dos corpos, exercendo forte influência sobre o entendimento de Newton e Locke em relações à tais qualidades. Outro filósofo natural que sofreu também influência dos trabalhos de Boyle foi Jean Baptiste Du Hamel que publicou: *De Corporum Affectionibus Manifestotum Occultis em 1670*, quatro anos após Boyle ter publicado, *Forms and Qualities*. Um dos aspectos importantes da filosofia de Robert Boyle, segundo Anstey, é o fato de que ele, em primeiro lugar, escreveu muitos trabalhos sobre a qualidade dos corpos, segundo, há uma relação muito próxima entre a teoria das qualidades e a hipótese corpuscular e, terceiro, Boyle desenvolveu um arcabouço de trabalhos experimentais que contribuíram para o desenvolvimento e conhecimento humano.

A teoria das qualidades de Boyle pode ser considerada em alguns aspectos como uma herança da síntese da filosofia Baconiana, desta forma pode-se inferir que as pesquisas de Francis Bacon (1561-1626) terão forte influência sobre Boyle até o final de sua vida, mas, isto não quer dizer que Boyle não tenha construído seu próprio caminho de pesquisa, e podemos considerar como ingênua a relação de dependência entre Boyle e Bacon. Boyle era um pesquisador ativo em Oxford e seus principais interesses eram o comportamento dos gases e pesquisas sobre a atmosfera terrestre, que levaram-no a publicar seu primeiro livro: *The Spring of the Air em 1660*. É possível que este trabalho tenha tido grande influência sobre a formulação mecânica de Newton; destacaremos alguns pontos que fazem alusão à nossa observação no próximo item.

1.2.6 As qualidades ocultas da matéria e a influência da teoria de Boyle sobre Newton

O termo *Vi aëris elástica* pode ser traduzido como uma força elástica, nos moldes da força elástica de Robert Hooke, no entanto, parece que há um erro no título original em latim: *Nova Experimenta Physico-Mechanica de Vi Aëris Elastica, & Ejusdem Effectibvs*. Faltou a letra *s* na palavra *Vi*, ou seja, a grafia correta é *Vis*, que ao ser traduzido o título assume o seguinte significado: *A Força Elástica do Ar a partir das Novas Experiências físico-mecânicas, e os seus efeitos*. Brush interpreta a palavra *spring* como uma pequena mola, o que pode induzir a pensarmos as pequenas partículas de ar como osciladores individuais. (BRUSH, 2003, p. 43). Por outro lado, e de acordo com as propriedades dos corpos, introduzida por Boyle (ANSTEY, 2000), o éter deveria também ser considerado como um meio material hipoteticamente elástico, mas não necessariamente sólido, no entanto, com os estudos sobre radiação do corpo negro introduzidos por Planck muito tempo depois, entre 1897-1899, o éter era considerado como um sólido elástico (BRUSH, 2003, p. 192). No capítulo 2 - *The Repulsion Theory*, do livro *Selected Readings in Physics - Kinetic Theory - The Nature of Gases and Heat* (volume 1), há uma passagem importante que destacamos para mostrar, primeiro que Newton estava se referindo ao livro de Boyle que estamos mencionando neste tópico sobre o uso do termo espírito de ar ou éter (COHEN & WESTFALL, 2002, p. 60), segundo, a necessidade da existência de um meio material é importante para garantir a validade da sua terceira lei, não sendo esta questão discutida num nível de profundidade dentro do ensino da física, tanto no básico, como no superior. A história da ciência possui uma capacidade elucidativa profunda quando se quer compreender melhor a evolução de um conceito científico, mas, ainda é pouco explorada pelos professores que ensinam física e ciências da natureza de uma maneira geral, impedindo que o estudante em formação obtenha uma visão mais ampla sobre questões epistemológicas a respeito do teor real inserido pelo cientista em sua proposta teórica, terceiro, como veremos no capítulo 3, Poincaré achava importante a preservação do éter justamente para garantir que a terceira lei de Newton possuíisse validade teórica. Segue abaixo o trecho do texto do livro de Brush que consideramos relevante sobre uma possível proposta de Newton em relação ao éter e que justifica e explica o termo espírito de ar éter citado por Cohen & Westfall (2002, p. 60).

The purpose of natural philosophy is to develop mathematical principles so that from the observed phenomena of motions one may investigate the forces of nature, and then from these forces demonstrate other phenomena, Newton suspects that all phenomena of nature depend on “...certain forces by wich the particles of bodies...are either mutually impelled towards one

another, and cohere in regular figures, or are repelled and recede from one another.” One example of this kind of investigation is a demonstration that “...particles fleeing from each other, with forces that are inversely proportional to the distances of their centres, compose an elastic fluid, whose density is the compression.” (In this way Boyle’s experiments on the spring of the air may be explained by assuming that each atom exerts repulsive forces on its neighbors.). (BRUSH, 2003, p. 52).

A proposta da filosofia natural é desenvolver princípios matemáticos de modo que a partir dos fenômenos dos movimentos observados possamos investigar as forças da natureza, e então, dessas forças demonstrar outros fenômenos, Newton suspeitava que todos os fenômenos da natureza dependem de “...certas forças pelas quais as partículas dos corpos...ou são mutuamente impelidas umas em direção às outras, e se ligam formando figuras regulares, ou são repelidas e recuam umas das outras.” Um exemplo deste tipo de investigação é a demonstração de que “...partículas que se afastam umas das outras, com forças inversamente proporcionais à distância de seus centros, compõem um fluido elástico, cuja densidade está na compressão.” (Desta maneira os experimentos de Boyle sobre as molas de ar devem ser explicados assumindo que cada átomo exerce forças repulsivas sobre os seus vizinhos). (BRUSH, 2003, p. 52).

De acordo com Brush (2003), a teoria atômica qualitativa do *spring (mola) of the air* seria a do ar ter a capacidade de resistir à compressão por um aumento de pressão exercida sobre sua superfície de contato, assim, Boyle concebe o ar como um conjunto de partículas que colidindo num dado sistema, assemelhando-se a um novelo de lã (BRUSH, 1965, p. 43). Cada mola (partícula de ar), pode ser dobrada ou enrolada, mas também pode ser comprimida ou esticada, de certa forma pode-se admitir que o ar possui uma qualidade elástica ou em termos modernos ser tratado como um oscilador. De acordo com Brush (2003), uma maneira ingênua de explicar o *spring of the air* seria adotar a visão de Descartes, na qual, o ar nada mais é do que um amontoado de partículas flexíveis, de vários tamanhos e formas (tipos), semelhantes às originadas do calor, do som ou dos corpos etéreos sutis ao redor da Terra. (BRUSH, 1965, p. 45). Quando foi publicado, *New Experiments* de Robert Boyle, este sofreu muitos ataques de filósofos à época, por exemplo: Thomas Hobbes (1588-1679), Franciscus Linus (1595-1675) cujo nome era Francis Hall, um cientista Jesuíta e professor de Hebraico e Matemática em Liège. Hobbes, que era participante do novo movimento científico, disputava em questões matemáticas com Wallis e, sentia-se ressentido com sua exclusão da Royal Society. Brush observa que Hobbes acreditava na existência da matéria sutil (*subtle matter*) preenchendo todo o espaço (BRUSH, 1965, p. 5), mas esta visão da existência da substância sutil criava dificuldades para o desenvolvimento da teoria cinética no começo do século XX e, Linus assegurava que o vácuo criado pelos experimentos de Torricelli continha um cordão (*funiculus*, diminutivo de *funis* em latim ou *rope* em inglês) ou membrana. Esta característica da ocupação do espaço por cordas ou membranas parece, com um certo cuidado, trazer à tona a moderna teoria das cordas ou branas (membranas). Segue abaixo o trecho em que esta observação é feita por Linus.

Linus asserted that the Torricellian vacuum contained an invisible cord ou membrane (Latin funiculus, diminutive of funis, rope). When air is stretched or rarefied, the funiculus exerts a violent attraction on all surrounding bodies, and it is this attraction which pulls the mercury up the tube. Indeed if you put your finger over the end of the tube from a suction pump (or vacuum cleaner) you can actually feel the funiculus pulling in the flesh of your finger!. (BRUSH, 1965, p. 5).

Linus assegurava que o vácuo de Torricelli continha uma corda invisível ou membrana (Latin funiculus [cordinha], diminutivo de corda, corda [em inglês]). Quando o ar é esticado ou rarefeito, a cordinha exerce uma atração violenta sobre os corpos ao redor, e é esta atração que empurra o mercúrio para cima do tubo. Na verdade, é como se você colocasse o seu dedo na extremidade de uma bomba de sucção (ou um aspirador) você poderá sentir as cordinhas puxando a carne do seu dedo! (BRUSH, 1965, p. 5).

Brush ironiza a explicação de Linus, mas faz lembrar que a hipótese funicular era um exemplo de pseudo explicação mecânica dos fenômenos físicos que eram utilizados nos primórdios da ciência. A ideia de que o vácuo continha entidades que sugavam coisas se aproximava muito do senso comum, quando na verdade, o efeito de sucção é devido a ausência de uma pressão atmosférica normal dentro do vácuo. Brush (1965, p. 6), dá uma importante declaração a respeito da influência de Boyle sobre a mecânica de Newton e permite-nos conjecturar que o éter está também vinculado à processos térmicos, pois ao avaliar a influência da pressão e do volume sobre o comportamento de corpúsculos, Brush reporta a átomos. Pode-se concluir que o éter atua sobre o spring of the air e consequentemente preserva a terceira lei de Newton. Brush não cita com precisão onde Newton utiliza as ideias de Boyle. No trecho citado abaixo pode-se verificar a posição de Brush sobre a influência de Boyle sobre Newton no livro *Principia* (*Princípios Matemáticos da Filosofia Natural*).

Newton discusses very briefly in his Principia (1687) the consequences of various hypotheses about the forces between atoms for the relation between pressure and volume (Selection 2). One particular hypothesis, a repulsive force inversely proportional to distance, leads to Boyle's law. It seems plausible that Newton was trying to put Boyle's theory in mathematical language, and that he thought of the repulsive forces as being due to the action of atomic springs in contact with each other, but there seems to be no direct evidence for this. (BRUSH, 1965, p. 6).

Newton discute muito brevemente em seu Principia (1687) as consequências de várias hipóteses sobre as forças entre os átomos em relação a pressão e ao volume (Seleção 2). Uma hipótese particular é que, uma força repulsiva inversamente proporcional à distância, leva a lei de Boyle. Parece plausível que Newton estava tentando colocar a teoria de Boyle em linguagem matemática, e que ele achava que forças repulsivas ocorriam devido à ação de molas atômicas

em contato umas com as outras, mas não parece haver nenhuma evidência direta para isto. (Brush, 1965, p. 6).

Embora Brush não localize uma evidência direta sobre a lei inversa do quadrado da distância e sua relação com a lei de Boyle, envolvendo pressão e volume, podemos concluir que há uma disposição em Newton em dar uma explicação teórica para o comportamento dos gases quando submetido a variações de pressão. Se há uma distância intermolecular, significa que há um espaço vazio entre elas, logo, ao se comprimir uma massa de gás, esta deveria ocupar este espaço vazio, ficando mais compacta e consequentemente mais densa, mas como se comportariam as forças repulsivas? Brush continua suas observações afirmando que nem Newton e nem Boyle deram uma explicação convincente para a pressão exercida pelo gás, ambos deixaram a questão em aberto (BRUSH, 1965, p. 6).

No livro *Óptica* (NEWTON, 1996, p. 274) traduzido para o português por André Assis, na nota explicativa 6, há uma informação importante sobre a relação entre Boyle e Newton que colocaremos na íntegra para não perder o teor da explicação e o rigor da informação.

Embora leitores da 1ª edição do Principia tivessem alguma justificativa para atribuir a Newton a concepção segundo a qual a gravidade seria uma propriedade inata da matéria, estavam, todavia enganados. Na 1ª edição, Newton não fez nenhuma declaração explícita sobre este ponto. Sabemos hoje que antes de publicar seu grande livro, já em 28 de 1678-9, em uma carta a Robert Boyle²², ele especulava sobre a “origem da gravidade” e tentava explicar a atração pela ação de um “éter”, que consistia de “partes que diferiam entre si por graus indefinidos de sutileza” (veja Nota 55, livro 2). É evidente que Newton não acreditava na gravidade como uma propriedade inata dos corpos mais do que Descartes. Mas leitores da 1ª edição do Principia não tinham meios de sabê-lo. Sua carta a Boyle não havia sido ainda tornada pública. (NEWTON, 1996, p. 274).

Nas palavras do próprio Newton em cartas enviadas ao seu grande amigo e admirador Richard Bentley que a princípio também admitia que Newton atribuía à matéria a propriedade inata da gravidade, fica claro que ele não atribuía ou postulava alguma opinião sobre um meio material para a transmissão da força da gravidade.

É inconcebível que a matéria bruta e inanimada devesse, sem a mediação de alguma outra coisa não-material, atuar sobre e afetar outra matéria sem haver contato mútuo, como deveria ser se a gravitação fosse essencial e inerente a ela, em certo sentido. E esta é uma razão pela qual desejaria que você não atribuísse a gravidade inata a mim. Que a gravidade seja inata, inerente e essencial à matéria, de forma que um corpo possa atuar sobre outro a uma distância através do

vácuo, sem a mediação de qualquer outra coisa, por e através da qual sua ação e força possa ser transportada de um para outro, é para mim um absurdo tão grande que acredito que nenhum homem dotado de uma faculdade competente em assuntos filosóficos possa nele recair. A gravidade deve ser causada por um agente que atue constantemente de acordo com certas leis; mas se este agente é material ou imaterial, deixo para a consideração dos meus leitores. (NEWTON, 1996, p. 274).

Do trecho citado acima podemos tirar várias conclusões: a primeira é que Newton não prefere a qualidade oculta inata da gravidade na matéria. Newton é um racionalista e, embora metafísico, a razão é o seu fio condutor. Porém, a conclusão mais interessante e que justifica a sua carta a Boyle é que a transmissão de forças entre as moléculas dos gases só pode ocorrer se o princípio da ação e reação for preservado e o impulso da força inicial desencadear o processo de colisões pelo efeito do aumento de temperatura, caso contrário, a primeira molécula ao iniciar o processo de movimento receberia a força impulsiva de quem?

Deste tópico concluímos que existe uma preocupação na teoria mecânica de Newton em preservar a *vis viva* como meio transmissor entre dois corpos que estão a certa distância um do outro e que a gravidade não pode ser considerada como inata ao corpo, porém, devemos chamar a atenção para o fato de que pode ter havido algum engano na tradução ou na forma como foi colocado no livro de Cohen & Westfall (2002), traduzido para o português. Parece estar claro que Newton se refere a uma substância que preenche os espaços interatômicos da substância material, mas esse espírito de ar tem o mesmo significado de éter que preenche o espaço-tempo e serve como meio transmissor de forças e energia? Parece que há duas coisas totalmente distintas o espírito que seria uma espécie de essência das substâncias, e o éter, a substância material que permeia o espaço sideral. (COHEN & WESTFALL, 2002, pp. 60-61).

Podemos fazer esta comparação do espírito de uma substância e o éter através do livro de Luciana Zaterka: A Filosofia Experimental na Inglaterra do século XVII: Francis Bacon e Robert Boyle. Na página 277, do Apêndice 2 - Algumas considerações físico-teológicas sobre a possibilidade da ressurreição, Boyle utiliza o termo espírito de urina na frase: “...precipitando-o com espírito de urina ou óleo de tártaro *per deliquium*, produz cal fulminante que detona muito facilmente e é muito mais forte do que a pólvora.” (ZATERKA, 2002, p. 277). O ar era considerado na Antiguidade e na Idade Média como espírito, e não matéria, pela maior parte dos filósofos da época (LONGUINI & NARDI, 2000, p. 65). Mas, não só o ar era considerado como espírito, quase todas as substâncias pareciam ter seu próprio espírito diferente um do outro? ou a mesma essência? Boyle escreve espírito de vinho, espírito de salitre, espírito de vitríolo, etc., só para citar algumas denominações (ZATERKA, 2002, pp. 258-259). Portanto, há duas coisas distintas, o espírito de ar e o éter, uma (espírito de ar) podendo ser considerada como subproduto de reações químicas entre as substâncias e a outra (éter) como uma substância preenchendo o espaço vazio e o meio capaz de transmitir a *vis viva*.

Um outro aspecto importante a ser pensado no processo de transmissão da força e da energia nos processos termodinâmicos através do éter é a ideia do horror ao vácuo, ou

seja, a natureza parece ter dificuldades em criá-lo indefinidamente, sendo que o espaço existiria somente entre a pequeníssimas distâncias entre as últimas partículas dos corpos, de acordo com Platão. (LONGUINI & NARDI, 2000, p. 65). Há uma obra de Blaise Pascal que foi publicada postumamente, onde ele faz uma explicação sobre os corpos que sofrem pressão hidrostática. Na nota de rodapé (ZATERKA, 2002, p.147), verifica-se o título da obra de Pascal é - *Traitez de l'équilibre des liqueurs et de la pensateur de la masse de l'air. Contenant l'explication des causes de divers effets de la nature qui n'avoient point esté bien connues jusques ici, et particulièrement de ceux que l'on avoit attribuez a l'horreur du Vuide* - *Tratados sobre o equilíbrio dos líquidos e sobre o peso da massa do ar, contendo a explicação das causas de diversos efeitos da natureza que não haviam sido bem explicados até aqui e particularmente daqueles que foram atribuídos ao horror ao vazio*. Segundo a autora, a data provável da redação seria 1654. Uma discussão mais detalhada pode ser encontrada no artigo: *O vácuo e a pressão atmosférica, da antiguidade à Pascal*. (MARTINS, 1989a). A autora cita ainda um outro artigo de Roberto Martins como referência à questão das experiências de Pascal: *Tratados sobre o equilíbrio dos líquidos* (MARTINS, 1989b), traduzido e publicado nos Cadernos de História e Filosofia da Ciência (ZATERKA, 2002, p. 148). Não menos interessante é uma carta de Pascal escrita e endereçada ao Padre Noel, que era um forte defensor do horror ao vácuo, na qual escreve: “[...] para fazer com que uma hipótese seja evidente, não basta que todos os fenômenos dela se sigam, ao invés que se segue algo de contrário a um só dos fenômenos, isso basta para assegurar-se de sua falsidade.” (ZATERKA, 2002, p.152). Zaterka transcreve um argumento do filósofo e historiador da filosofia Gérard Lebrun (1930-1999) acerca do trecho da carta ao Padre Noel enviada por Pascal. Esta observação de Lebrun dá um significado importante à importância de se estabelecer critérios de distinção entre uma hipótese causadora de um efeito e a experiência que temos da observação da natureza. Na verdade, há uma disputa entre o que chamamos de importante na ciência: a hipótese teórica ou a experimentação, cada uma em seu elemento tem um significado autêntico e correto sobre como os homens observam e aprendam com o mundo natural. Transcrevemos abaixo o trecho e concluímos que a ordem manifesta vai além deste: as percepções e as qualidades ocultas da matéria ponderável podem ser experienciadas como um subproduto da intuição.

Não se pode refutar tão radicalmente e em tão poucas linhas os Princípios de Descartes: que vosso princípio ou vossa proposição explique tantos efeitos naturais quantos se possa imaginar, não tereis dado um só passo em direção de sua verificação. Uma vez, ainda, a rota que aqui se abre conduz diretamente a Newton e à sua luta contra as “hipóteses” ad hoc que a imaginação proliferante dos cartesianos não se cansa de produzir para que sua cosmologia se ajuste aos ‘fenômenos’ (para que a teoria dos turbilhões, por exemplo, seja compatível com a gravitação). Não, meu Padre, as hipóteses e ‘suposições’, por mais engenhosas que sejam, não são aceitáveis na física nova. ‘Pois, como uma mesma causa pode produzir vários efeitos diferentes, um mesmo efeito pode ser produzido por várias causas diferentes’. Ora, o objetivo da ciência é demonstrar que esse efeito não pode ter sido produzido a não ser por essa causa e não mostrar que a causa que imagino é completamente capaz de ter produzido este efeito. E não me retruquem que basta que a causa suposta satisfaça a razão. Pois a razão não lê na natureza como em um livro aberto. Os segredos da natureza estão escondidos (eis a palavra mestra pascaliana)

e somente as ‘experiências’ chegam, de tempos em tempos, a nos fazer penetrar em alguns. É à experiência e somente a ela que cabe determinar a causa. (ZATERKA, 2002, p. 152).

Um texto também importante que deve ser considerado para compreender melhor os aspectos das ideias de Newton sobre os espíritos de ar ou éter é a análise feita por Max Jammer em seu livro, *Conceitos de Força - Estudo sobre os fundamentos da dinâmica*. Neste livro publicado em 2011 (JAMMER, 2011), Jammer chama a atenção para o fato de que pouca atenção fora dada para o conceito de força que Newton apresentou, o que na sua opinião não é algo simples de se compreender uma vez que tanto do ponto de vista histórico como metodológico o conceito guarda íntima relação com a gravitação (JAMMER, 2011, p. 155). Um primeiro indício de que as ideias de Boyle influenciaram Newton pode ser encontrada na p. 157, onde Newton tenta definir a quantidade de matéria. Descrevemos um pequeno trecho de Jammer que confirma isso.

Ao presumir que alguma propriedade característica do corpo devia ser invariante em relação à sua posição, ele foi levado a distinguir peso de massa, à qual chamou de “quantidade de matéria”. Essa ideia já tinha sido concebida por Kepler, Gilbert e Galileu, mas antes de Newton nunca fora explicitamente reconhecida como um conceito fundamental da mecânica. Ao buscar uma determinação matemática desse novo conceito, é provável que ele tenha recordado as experiências de Robert Boyle com gases comprimidos, nas quais a quantidade de gás sob pressão variável era determinada pelo produto de seu volume por sua densidade. Essa analogia deve ter levado Newton a definir “quantidade de matéria” como produto do volume pela densidade. (JAMMER, 2011, pp. 156-157).

Em (JAMMER, 2011, p. 171) há uma análise importante das concepções de Newton acerca da atração universal entre os corpos, criticando as publicações de historiadores da ciência que divergem em relação ao fato de Newton ter ou não concebido a gravitação como pura ação a distância. Além do mais, Jammer chama a atenção sobre se Jacob Böhme, o maior dos autores místicos protestantes do século XVII influenciou diretamente o pensamento de Newton. Para isso ele cita o livro de A. J. Snow - *Matter and Gravity in Newton's Physical Philosophy*, publicado em 1926 e também outro autor, E. N. da Costa Andrade, que publicou o livro - *The Royal Society, Newton Tercentenary Celebrations* em 1947, cuja autoridade não poderia afirmar que Newton foi um estudioso de Jacob Böhme, de cujos textos copiou grandes excertos. Jammer observa que se isso fosse possível, então, dever-se-ia investigar as ideias sobre a gravitação universal de Newton até os neoplatônicos e gnósticos e verificar que a *dynamis* já estaria lá (JAMMER, 2011, p. 171). Esta polêmica é interessante do ponto de vista epistemológico e do ponto de vista da historiografia da ciência, mas não há espaço para uma discussão mais aprofundada aqui, ficaremos restritos às concepções de Newton sobre o espírito de ar ou éter. Na mesma

página, Jammer relata uma carta de Newton enviada a Edmond Halley (1656-1742) em 20 junho 1686 na qual dava indícios de sua preocupação com a teoria da gravitação em 1666 e, numa outra carta à Henry Oldenburg (1619-1677) em 1675 (HALL & HALL, 1977), Newton discutiu algumas conjecturas acerca do meio etéreo como possível mecanismo de explicação da gravitação. Segue abaixo o trecho citado por Jammer.

Passando à hipótese: nela se deve supor que existe um meio etéreo, exatamente da mesma constituição que o ar, porém muito mais rarefeito, sutil e muito mais fortemente elástico [...]. Pois os eflúvios elétricos e magnéticos e o princípio da gravitação parecem afirmar essa variedade. Talvez toda a estrutura da natureza nada mais seja do que várias contexturas de certos espíritos ou vapores etéreos, como que condensados pela precipitação, exatamente do modo como os vapores se condensam em água e as exalações em substâncias mais densas, se bem que não tão facilmente condensáveis; e [talvez], depois da condensação, elas tenham-se moldado em várias formas, a princípio pela mão imediata do Criador e, desde então, pelo poder da natureza, a qual, em virtude do mandamento Crescei e Multiplicai-vos, tornou-se uma imitadora completa do exemplar que lhe foi fornecido pelo protoplasto. Talvez, portanto, todas as coisas tenham origem no éter⁵¹. (JAMMER, apud, NEWTON, 2011, p. 172).

A nota 51 do trecho acima refere-se ao autor Brewster, *Memoirs of... Newton*, v. 1, p. 392. (JAMMER, 2011, p. 186) e revela a preocupação de Newton em relação à existência de um meio propagador das forças dinâmicas. Jammer só não detalha o conceito de protoplasto na época de Newton, mas, modernamente o termo relaciona-se a toda região interna de uma célula, constituída de citoplasma e núcleo. Jammer faz uma excelente observação quanto à substância material que Newton tinha em mente publicando uma carta enviada à Boyle que, por ser de extrema importância, também relatamos aqui.

Exporei mais uma conjectura [...] referente à causa da gravitação. Com esse fim em mente, suporei que o éter consiste em partes que diferem entre si, em sutileza, em graus indefinidos: que nos poros dos corpos há menor quantidade do éter mais espesso, em proporção ao mais fino, do que nos espaços abertos; e que, por conseguinte, no grande corpo da Terra há muito menos do éter mais espesso, em proporção ao mais fino, do que nas regiões aéreas; e que [...] das alturas do ar à superfície da Terra, bem como da superfície da Terra ao centro desta, o éter é cada vez mais fino, de forma imperceptível. Imagine, pois, um corpo suspenso no ar ou depositado na Terra. Sendo o éter, segundo essa hipótese, mais espesso nos poros que se encontram nas partes inferiores, esse éter mais espesso, por ser menos apto a se alojar nesses poros do que o éter mais fino abaixo, fará um esforço para sair e dará lugar ao éter mais fino da região inferior, o que não será possível sem que os corpos desçam para abrir um espaço acima, no qual ele possa penetrar⁵². (JAMMER, apud, NEWTON, 2011, pp. 173).

A nota 52 do trecho acima se refere ao texto, *Isaaci Newtoni Opera*, organizado por Samuel Horsley (1779) entre 1779-1785. Jammer comenta que o texto da carta mais completo pode ser encontrado em Florian Cajori (1934) num apêndice explicativo do

Principles, p. 675. (JAMMER, 2011, p. 186). A análise proposta por Jammer pressupõe que ao explicar o fenômeno da gravitação como uma ação à distância, Newton supôs uma “estratificação de partículas etéreas elásticas de sutileza continuamente variável, circundando e permeando a Terra, e sua tendência para a dilatação.” (JAMMER, 2011, p. 173) e, isto baseado na cosmologia de Descartes que era doutrina dominante desde 1644 nos meios científicos tanto da Europa continental quanto na Inglaterra. Segundo Jammer, Newton redigiu uma teoria da luz e das cores, que foi enviada à Royal Society a pedido de Oldenburg (HALL&HALL,), constituindo o núcleo do livro *Óptica* publicado em 1704, no qual os fenômenos ópticos foram explicados como originados de movimentos violentos de espíritos etéreos. Esta ideia das partículas de éter explicavam numerosos processos físicos e até biológicos, como a contração e dilatação dos músculos, sendo a gravitação também interpretada pelo mecanismo das partículas de éter de acordo com o que concebera na carta enviada a Boyle. (JAMMER, 2011, p. 173). Jammer faz uma analogia comparando o movimento da matéria gravitacional e o movimento de um espécimen diamagnético num campo magnético de intensidade localmente variável, mas não entra em detalhes a respeito de uma teoria matemática completa, o que fica difícil compreender do ponto de vista da analogia. No entanto, queremos chamar a atenção para o fato de que no próximo tópico, ao tratarmos as concepções do calor radiante poderemos verificar a importância do meio material do ponto de vista termodinâmico ou das teorias do calor, pois se os fenômenos ópticos e térmicos forem compreendidos como uma síntese de um mesmo efeito, a luz e o calor como uma propagação ondulatória, talvez possamos explicar no capítulo 3 o porquê de Henri Poincaré advogar pela permanência do éter a despeito dos resultados de Michelson e Morley. Este aspecto da análise histórica da evolução do conceito do éter pode corrigir alguns erros históricos relevantes no ensino da física e, permitir que o estudante possa compreender de forma racional que é inevitável entender os pormenores do início da teoria quântica, cuja origem está na termodinâmica e, que cientistas como Clausius, Gibbs e Boltzmann foram de fato seus precursores.

Jammer, fez uma exposição apropriada do pensamento de Newton sobre sua concepção de um meio material transmissor da força de interação entre os corpos a partir do éter e relata que este afirmou que: “Aqui, não estou levando em conta um meio - se é que ele existe - que permeie livremente os interstícios entre as partes dos corpos.” (JAMMER, 2011, p. 174). Jammer chama a atenção para uma possível dúvida em relação à teoria da gravitação, pois ele não dispunha de experimentos ou observações suficientes para defender uma teoria específica sobre a natureza da gravitação, abstendo-se em relação à esta questão e tratando-a independentemente de ela ser uma consequência da ação à distância ou causada pela ação contígua de partículas de éter e a matéria comum.

Na mesma página, Jammer publicou uma afirmação de Newton que a princípio tem como objetivo garantir que a terceira lei não seja destruída por más interpretações ou interpretações limitadas de suas ideias. Descrevemos o trecho abaixo por considerarmos importante do ponto de vista histórico.

Uso aqui a palavra atração genericamente, em referência a qualquer esforço feito pelos corpos para se aproximarem uns dos outros, quer esse esforço provenha da ação dos corpos em si -, como tendentes uns para os outros ou agitando-se mutuamente por eflúvios emitidos -, quer provenha da ação do éter ou do ar, ou de qualquer outro meio, corpóreo ou incorpóreo, de qualquer maneira que impulse uns para os outros os corpos ali existentes. (JAMMER, apud NEWTON, 2011, p. 174).

Na página 175, Jammer cita um outro trecho de Newton do final do Livro III, no Escólio Geral, a respeito das qualidades ocultas ou mecânicas, na qual Newton prefere não trabalhar sobre hipóteses que não tenham comprovação experimental - “[...] Pois o que não for deduzido dos fenômenos deve ser chamado de hipótese, e as hipóteses, sejam metafísicas ou físicas, referentes a qualidades ocultas ou mecânicas, não tem lugar na filosofia experimental [...]” (JAMMER, apud NEWTON, p. 175, 2011). Jammer observa que Newton, ao final desse Escólio Geral, supõem a existência de espíritos etéreos.

Agora poderíamos acrescentar algo concernente a certo espírito sutilíssimo que permeia todos os corpos densos e neles se oculta, por cuja força e ação as partículas dos corpos se atraem umas às outras a pequenas distâncias e se agregam quando são contíguas. [...] Entretanto, não é possível explicar essas coisas em poucas palavras. Tampouco estamos munidos de suficiência de experimentos necessária para determinar e demonstrar exatamente as leis pelas quais opera esse espírito elétrico e elástico. (JAMMER, apud NEWTON, p. 175, 2011).

A crítica de Jammer em relação aos demais historiadores que comentaram a proposta de Newton para a substância material como transmissora da Força e da Energia, é que tais autores interpretaram erroneamente os espíritos etéreos como espíritos ou princípios imateriais. Os contemporâneos de Newton utilizavam estas concepções para fundamentar de forma racional as doutrinas teístas (a crença em um Deus único). Jammer lembra que Richard Bentley (1662-1742), que trocou inúmeras correspondências com Newton forçou o significado da concepção newtoniana para a explicação da gravitação em termos de espíritos em seus Sermões (JAMMER, 2011, p. 176). Bentley admitia que a gravitação universal estava acima de qualquer mecanismo ou de causas materiais: provinha de um princípio superior, uma energia e impressão divinas, mas Newton parece não ter gostado da ideia de Bentley e enviou uma carta a este em 1692 com o seguinte teor: “Vez por outra, o senhor fala na gravitação como essencial e inerente à matéria; rogo-lhe não me atribuir essa ideia, pois a causa da gravitação é algo que não tenho pretensão de conhecer e, portanto, levaria mais tempo para considerar”. Jammer cita um trabalho de Bentley sobre as impressões divinas, organizado por Alexander Dyce (1836) - *The Works of Richard*

Bentley, volume 3, pp. 149 e 165, publicado em 1838 - “Sermons preached at Boyle’s lecture”. Verificando nas páginas indicadas por Jammer, localizamos apenas uma leve menção a ideia de impressão divina: *without a God, by their mechanical affections*. No entanto, tem-se uma indicação interessante feita por Bentley acerca da relação matemática entre a quantidade de matéria que permeia o espaço e a gravidade, ele afirma que:

(3) Now since gravity is found proportional the quantity of matter, there is a manifest necessity of admitting a vacuum, another principal doctrine of the atomical philosophy. Because if there were every where an absolute plenitude and density, without any empty pores and interstices between the particles of body, then all bodies of the equal dimensions would contain an equal quantity of matter, and consequently, as we shewed before, would be equally ponderous; so that gold, copper, stone, wood, &c., would have all the same specific weight, which experience assures us they have not; neither would any of them descend in the air, as we all see they do; because, if all space was full, even air would be as dense and specifically as heavy as they. (BENTLEY, 1838, pp. 150-151).

(3) Agora que sabemos que a gravidade é proporcional à quantidade de matéria, há uma manifesta necessidade de admitir um vácuo, uma outra principal doutrina da filosofia atômica. Porque se houvesse em todos os lugares uma plenitude e densidade, sem quaisquer poros vazios e interstícios entre as partículas do corpo, então todos os corpos de iguais dimensões conteriam igual quantidade de matéria, e consequentemente, como mostramos anteriormente, seriam igualmente ponderáveis; então, ouro, cobre, pedra, madeira, etc., teriam todos o mesmo peso específico, que a experiência nos assegura que não são, nem desceriam no ar [cairiam] no ar, como os vemos fazer; porque, se todo o espaço fosse preenchido, até mesmo o ar seria tão denso e especificamente tão pesado quanto eles. (BENTLEY, 1838, pp. 150-151).

Talvez Jammer esteja sendo muito severo e pouco criterioso a respeito da posição crítica de Bentley em relação à substância material que preenche o espaço vazio acerca da teoria da gravitação de Newton. Obviamente que uma teoria atômica da matéria exigiria a presença de espaços vazios, que daria consistência às colisões entre as partículas e permitiria uma formulação quantitativa do movimento do corpo, ou seja, a quantidade de movimento de um corpo poderia ser estabelecida de forma rigorosa, caso contrário as partículas materiais constituintes dos corpos estariam em repouso permanente e os próprios corpos não se moveriam. Isto pode ser verificado pela rarefação da substância material. Jammer (2011, p. 187) cita um texto com o título: *A Confutation of Atheism - from the origin and frame of the world - part II - Sermon VII (preached november the 7th, 1692)* pp. 144-174. Bentley utiliza o termo immaterial and divine power. (BENTLEY, 1838, p. 165).

Acreditamos ser necessário uma análise mais criteriosa e detalhada do texto de Max Jammer em contraposição às colocações de Bentley e, isto poderá enriquecer o contexto da formulação de Newton sobre a teoria da gravidade, mas isto seria um trabalho muito extenso e não caberia aqui. Por outro lado, os trechos que procuramos compreender são as

molhas propulsoras para uma posterior análise do artigo de Poincaré de 1912, que defende uma teoria matemática do éter, tendo como contrapartida a transferência de energia pelo método das colisões. Portanto, as discussões feitas por Bentley nos sermões não podem a princípio serem consideradas simplórias ou entusiasmadas, elas permaneceram por muito tempo na formulação das teorias físicas da luz e quiza do calor.

1.3 O calor radiante e a diminuição da aceitação do calórico

Continuando a analisar o artigo publicado por Brush (1970), observamos que parece existir dois tipos de calor, o calor comum e o calor radiante e que havia, por volta de 1825 adesão de muitos cientistas à teoria do calórico, principalmente em Paris, onde se fazia oposição a ideia do flogístico. O calórico, no período, era utilizado para explicar vários fenômenos térmicos, como: expansão térmica, calores específicos, mudanças de estado, calor latente e o calor envolvido nas reações químicas. De acordo com Brush, mesmo que esta teoria do calórico tenha atingido um grande número de adeptos, não se podia afirmar que ela estava firmemente estabelecida. Muitas das ideias apresentadas pelos cientistas neste período tendiam a tratar o calor como uma substância, ou qualitativamente como um modo de movimento. A questão mais interessante que se fazia era; se o calor pode ser considerado como um fluido, então, deve existir alguma relação com o movimento molecular.

Os principais opositores à teoria do calórico, como Rumford e Davy não conseguiam combater de forma efetiva os argumentos dos teóricos do calórico, que mantinham fortemente a convicção de que o calor era uma substância material. Um dos argumentos em defesa do calor como substância material tinha sua origem nos cálculos estabelecidos por Laplace e Poisson da velocidade do som, baseada no calor específico de um gás. O outro argumento também utilizado era a teoria da condução do calor de Fourier, que de certa forma poderia dar a impressão de que a teoria do calórico estaria com dificuldades de se estabelecer em função da mudança de direção de cientistas de grande importância. Um dos argumentos para a ideia de que o calor apresentava aspectos materiais no começo do século XIX, segundo Brush (1970), era o fato de que o calor poderia, ao menos aparentemente, viajar através do espaço vazio sem a companhia de qualquer movimento material, consequentemente o calor não seria identificado meramente como um movimento molecular. O fato de estar havendo uma utilização crescente da frase calórico radiante, principalmente na França, *colorique rayonnant*, provocou um crescente interesse na grande maioria dos físicos da época pelo fenômeno do calor radiante. Pesquisadores como Carl Wilhelm Scheele (1742-1786), Raoul Pierre Pictet (1846-1929) e Antoine François Prévost (1697-1793), além das importantes descobertas de William Herschel e outros, sobre a radiação infravermelha, persistiam na defesa ou utilização do calor radiante como ponto fundamental nas explicações sobre o conceito de calor e sua transmissão no éter. Mesmo com todos estes pontos fortes, Brush considera que as maiores contribuições à ideia do calor radiante, neste período, foram feitas pelo físico italiano Macedonio Melloni

(1798-1854). (BRUSH, 1970, p. 150).

1.3.1 Contribuições de Macedonio Melloni e Leopoldo Nobili ao calor radiante

Brush (1970) destaca que inicialmente em conjunto com Leopoldo Nobili (1784-1835), seu compatriota, Macedonio Melloni (1798-1854) foi um dos principais físicos a obter resultados relevantes para a teoria do calor radiante e consequentemente para a preservação do calórico como partícula material. Melloni construiu um equipamento extremamente sensível para detectar calor de fontes muito distantes, a pilha termoelétrica ou termomultiplicador. Com este equipamento, foi possível estabelecer, por volta de 1830-32 inúmeras propriedades do calor radiante. Com a divulgação de seus resultados à Academia Francesa de Ciências, Melloni foi agraciado com a medalha Rumford da Sociedade Real de Londres em 1835, além de ter amplamente divulgadas suas ideias no mundo científico.

Um fenômeno físico importante, o efeito termoelétrico, foi descoberto em 1821 por Thomas Johann Seebeck (1770-1831). Ele analisou um circuito composto por dois fios feitos de diferentes metais: ferro e platina ou bismuto e antimônio, soldados em suas extremidades. Aquecendo uma das junções era possível gerar uma corrente elétrica fraca aproximadamente proporcional à diferença de temperatura entre as duas soldas. Esta disposição é chamada de termopar. Se o circuito compreende vários pares de metal unidos, o arranjo é conhecido como uma bateria termoelétrica ou termopilha. Analogamente com a pilha eletroquímica voltaica, o desenvolvimento e o aperfeiçoamento do aparelho foram feitos posteriormente por Nobili e Melloni. Segue abaixo uma figura da concepção inicial de Seebeck e algumas imagens de protótipos propostos pelos físicos italianos.

Figura 6 - Um modelo esquemático de termopilha

Fonte: Museu Galileu

<http://catalogue.museogalileo.it/indepth/Thermopile.html>

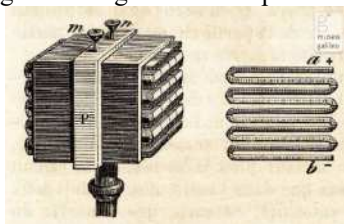


Figura 7 - Protótipo de termopilha inventada por Nobili consiste de 12 elementos de bismuto e antimônio fixados em madeira de aroeira (1829)

Fonte: Museu Galileu

<http://catalogue.museogalileo.it/object/NobilisPrototypeThermopile.html>



Figura 8 - Termopilha de calor radiante no padrão Nobili-Melloni, compreendendo uma caixa de latão com 120 elementos e um grande cone de latão articulada a um suporte ajustável com base de ferro fundido, sem a tampa traseira (1880)

Fonte: Museu Galileu

http://catalogue.museogalileo.it/object/NobiliMelloniRadiantheatThermopile_n01.html



Do ponto de vista dos resultados obtidos com o novo experimento, Melloni, pôde provar que o calor radiante apresentava basicamente as mesmas propriedades da luz, tais como: refração, reflexão, difração, polarização, interferência, etc. Acreditava-se desta forma que, exceto com poucas diferenças qualitativas que o calor e a luz eram a mesma coisa. No entanto, por apresentarem quantitativamente comprimentos de onda diferentes, seus efeitos sobre os órgãos humanos, como olhos, também seriam diferentes, suas capacidades de sensibilização não eram as mesmas e, Melloni, a princípio foi cauteloso em aceitar tais comparações; somente aceitando a luz e o calor como sendo de mesma natureza em 1842. Em 1847, torna-se o mais vigoroso defensor da igualdade das propriedades do calor e da luz. Brush faz referência a um artigo publicado por Melloni em 1835 na *Comptes Rendus* com o título: *Observations et expériences relatives à la théorie de l'identité des agents qui produisent la lumière et la chaleur rayonnante*, no qual, Melloni defende que tanto a luz como o calor devem ser fundamentalmente a mesma coisa, embora, apresentem diferenças quantitativas em propriedades como, comprimento de onda, causando diferentes efeitos sobre os órgãos dos sentidos humanos. (BRUSH, 1970, p. 150).

Melloni inicia o artigo com a seguinte opinião:

Parmi les hypothèses que l'on a proposées pour expliquer le rayonnement de la chaleur, il en est une extrêmement simple, qui a reçu dernièrement des modifications et des développements très ingénieux de la part de M. Ampère. Elle consiste à considérer la chaleur rayonnante comme une série d'ondulations excitées dans l'éther par les vibrations des corps chauds. Ces ondulations seraient plus longues que les ondes qui constituent la lumière, si la source calorifique est obscure: mais dans le cas sources qui sont en même temps calorifiques et lumineuses, il y aurait toujours un groupe d'ondes possédant simultanément les deux propriétés de chauffer et d'illuminer. (MELLONI, 1835, pp. 503-504).

Entre as hipóteses que têm sido propostas para explicar a radiação do calor, há uma extremamente simples, que recentemente recebeu mudanças muito engenhosas e desenvolvimentos por parte do senhor Ampère. Ela consiste em considerar o calor radiante como uma série de ondas no éter, animado com a vibração do corpo quente. Estas ondulações são mais longas do que as ondas que formam a luz, se a fonte de calor é escura, mas se as fontes são ao mesmo tempo caloríficas e luminosas, sempre haveria um grupo de ondas tendo simultaneamente ambas as propriedades de aquecer e iluminar. (MELLONI, 1835, pp. 503-504).

No parágrafo seguinte da citação acima, Melloni afirma que a conclusão de Ampère permite considerar que não existe qualquer diferença entre o calórico radiante e a luz. Esta seria formada por uma série de ondulações etéreas, causando a sensação de calor em todas as partes do corpo. No entanto, Melloni observa também que um número mais restrito destas ondulações caloríficas teriam a faculdade de imprimir na retina um movimento vibratório próprio, produzindo a sensação de luz. Isto quer dizer que uma parte da propagação seria constituída pelo calor e a outra parte, um pouco menos, estaria associada à produção de luz, mas, ambos inseridos na mesma propagação. A causa desta transição brusca entre o calórico radiante e a formação da luz estaria no fato de aparecerem ondas mais curtas que seriam ao mesmo tempo caloríficas e luminosas. Melloni afirma que Ampère observou fenômenos muitos peculiares onde ocorre a transmissão imediata do calor terrestre para o olho.

Melloni propõe o seguinte experimento:

“Se aquecermos uma bola de ferro a diferentes temperaturas e a colocarmos sucessivamente diante de um termoscópio muito sensível, atrás de uma camada de 3 a 4 milímetros, de água pura ou carregada com um sal qualquer, o termoscópio não apresentará nenhum sinal de aquecimento, de forma que a massa metálica se conserva escura: no entanto, ele acusa uma ligeira transmissão calorífica assim que a bola fica ligeiramente avermelhada. O olho contém certa quantidade de humor aquoso. A absorção e a transmissão ocorrerão no interior deste órgão, atingindo a retina sob a forma de ondas de calor, dando origem à luz.” (MELLONI, 1835, p. 504).

Melloni acredita serem as ondas de calor, no processo de interação com a matéria, as originadoras da luz, portanto, temos a luz como um subproduto do calor e não o contrário; a luz ao interagir com a matéria, a produtora de calor. Melloni justifica que a identidade entre ondas de calor e de luz pode ser explicada, observando-se o fato de que os raios caloríficos se propagam em linha reta, refletindo-se com um ângulo de reflexão igual ao ângulo de incidência. Para Melloni, quando um raio calorífico e um raio luminoso se chocam com uma superfície de corpos puros, sólidos ou líquidos, somente uma porção dos raios de calor atravessam imediatamente o meio, o restante, como a luz, tende a se transmitir lentamente de camada em camada. A razão deste fato estaria em admitir que o calor comum consiste em um movimento vibratório impresso por ondulações etéreas de todos os comprimentos de [onda] nas moléculas, propagando-se mais e mais para as superfícies posteriores. (MELLONI, 1935, p. 504). Melloni está admitindo haver várias frequências de vibração calorífica capazes de excitar o meio sólido ou líquido de maneiras totalmente distintas, provocando sensações e percepções diferentes, uma das quais causaria a percepção da luz. Com a variação dos comprimentos de onda entre as ondulações do éter, segundo Melloni, foi possível explicar dois tipos de transparências muito específicas que ocorrem em certas substâncias, quando a luz incide em sua superfície. A transparência é um fenômeno pelo qual os raios da luz visíveis são percebidos ao atravessar certas substâncias. De certa forma, a análise de Melloni se aplica ao olho humano, pois, este consiste em um sistema em que parte possui o que é conhecido como humor aquoso (água e sais dissolvidos). De acordo com esta suposição, pode-se dar uma explicação plausível do porque certas substâncias são pouco diatérmicas (substâncias que permitem a passagem de calor), a despeito de serem perfeitamente límpidas. Melloni discute a presença de ondas denominadas obscuras e outras denominadas luminosas; ele considerava que as primeiras estavam presentes em maior quantidade do que as segundas pelo fato de serem a radiação originadas das chamas mais brilhantes para estas ondas. (MELLONI, 1935, p. 505).

Por outro lado, a causa da diatermicidade em certos materiais, completamente opacos, que supostamente deixam-se atravessar por grupos particulares de ondulações obscuras estaria centrada nesta caracterísitca específica da radiação das chamas, embora não seja possível inferir que somente a hipótese da identidade entre a luz e o calor seja suficiente para explicar o grande número de fatos mais gerais que aparecem na natureza. E também, não seria possível justificar inúmeros casos particulares se não se fizer uma discussão numérica das experiências de transmissão da radiação (luz e calor). Então, Melloni necessita da comparação dos resultados numéricos destas experiências para poder justificar a identidade entre o calor e a luz no caso da transmissão. Um artigo publicado em 1836 torna mais clara esta ideia, mas discutiremos ele aqui. (MELLONI, 1836).

No mesmo parágrafo, porém, Melloni faz a seguinte colocação:

“Mais je crois inutile d'entrer dans des détails sur ce sujet, car les phénomènes dont je vais avoir l'honneur d'entretenir l'Académie, me semblent montrer jusqu'à l'évidence que la lumière et le calorique raynnant sont des effets directement produits par deux causes différents.” (ibid., p. 505). “Mas eu acho que é inútil entrar em detalhes sobre este assunto, porque os fenômenos que

terei a honra de apresentar a Academia parecem mostrar a evidência de que a luz e a radiação calórica são efeitos produzidos diretamente por duas causas diferentes.” (ibid., p. 505).

Este trecho do artigo é emblemático porque é ao mesmo tempo uma defesa à síntese da luz e do calor como originados do mesmo efeito físico e, um recuo a esta posição. Resta-nos saber em que artigos anteriores Melloni assumiu uma posição contundente de defesa da síntese. Parece que neste artigo Melloni está sendo levado a assumir uma posição mais política do que científica em relação ao calor radiante e à luz.

Com base em resultados experimentais, Melloni observa que: decompondo-se um feixe de raios solares através de um prisma de sal gema (cloreto de sódio), e medindo-se o grau de calor (temperatura) nas várias faixas de cor (frequência) que compõem o espectro, observa-se que há um aumento de temperatura da parte mais refratada (violeta) para a parte menos refrata (o vermelho), continuando este aumento até as frequências obscuras (ultravioleta), até o tamanho do limite do vermelho ao amarelo e, decrescendo após este limite (faixa de frequência vermelho-amarelo) com muita rapidez, cessando completamente a ação calorífica sensível, quando se vai mais além na faixa obscura, cuja distância do vermelho é cerca de $\frac{1}{3}$ do comprimento do espectro. A explicação estaria centrada no fato de que as ondulações etéreas refratam ainda mais se seus comprimentos de onda são cada vez mais curtos. Melloni afirma que nas regiões mais obscuras há somente ondas de calor, que vão diminuindo à medida que se aproxima do vermelho, de acordo com a ideia de que ambos (calor e luz) são de origem comum. A parte que Brush considera como contribuição decisiva para a teoria ondulatória do calor (BRUSH, 1970, p. 150), após ter citado outros autores como: Scheele, Pictet e Prevost, estaria na criação do termomultiplicador e, seria de responsabilidade do físico italiano.

Ces deux causes ne sont peut-être elles-mêmes que des effets différents d’une cause unique: la conclusion qui me paraît ressortir évidemment de mes expériences, n’est donc nullement contraire à la théorie générale des ondulations, où l’on suppose que la lumière et le chaleur rayonnante dérivent des mouvements imprimés à l’éther par l’état d’agitation où se trouvent les molécules des corps lumineux et des corps chauds. Seulement il faudra admettre dans cette théorie que les rayons lumineux et les rayons calorifiques, consistent en deux modifications essentiellement distinctes de la manière d’être du fluide éthéré. (MELLONI, 1835, p. 507).

Estas duas causas nada mais são do que diferentes efeitos de uma única causa: a conclusão parece claramente estar além das minhas experiências, ou seja, de modo algum contrária à teoria geral das ondulações, onde se supõem que a luz e o calor radiante são derivados dos movimentos impressos ao éter por meio do estado de agitação onde se encontram as moléculas dos corpos luminosos e dos corpos quentes. Porém, devo admitir que, em teoria, os raios de luz e os raios de calor, consistem essencialmente de duas alterações distintas na forma do fluido etéreo. (MELLONI, 1835, p. 507).

Macedônio Melloni, em suas pesquisas parece ter chegado a conclusão de que realmente a luz e o calor produzidos na interação da radiação com a matéria nada mais são

do que dois efeitos de uma mesma causa, porém, esta afirmação parece ser contraditória em relação ao final da citação acima, onde ele admite que a teoria ondulatória defende que há alterações distintas no comportamento do éter. Então, percebemos que há um conflito entre as pesquisas e resultados obtidos por Melloni e a teoria ondulatória neste período. No parágrafo que gerou a citação acima, Melloni afirma que:

“Mais si les deux effets de chaleur et de lumière étaient produits par le même mode d'ondulation éthérée, il est évident qu'à une réduction de force éprouvée par un rayon donné de lumière simple, devrait correspondre une réduction exactement proportionnelle dans le rayon de chaleur qui possède la même réfrangibilité. Or, non seulement les variations d'intensité, introduites dans chacun des deux agents par l'interposition de certains milieux incolores et colorés ne se correspondent pas dans toute la partie lumineuse du spectre, mais souvent elles ont lieu en sens contraire. Donc la lumière et le calorique rayonnant doivent leur origine immédiate à deux causes distinctes (1)”. (MELLONI, 1835, p. 507).

“Mas se os dois efeitos, do calor e da luz foram produzidos pelo mesmo modo de ondulação etérea, é claro que ocorrerá uma redução da força experimentada por um simples raio de luz, sendo esta redução exatamente proporcional ao raio de calor que tem a mesma refrangibilidade. No entanto, não apenas variações de intensidade, introduzidas em cada um dos agentes pela interposição de certos meios incolores e coloridos não se correspondem em qualquer parte do espectro da luz, mas muitas vezes ocorrem na direção oposta. Portanto, a luz e o calor radiante devem sua origem imediata a duas causas distintas.” (MELLONI, 1835, p. 507).

Na sequência do artigo, Melloni admite a possibilidade de separar completamente a luz e o calor, utilizando a chama do fogo ou a luz solar, quer dizer, Melloni obteve a luz do calor e o calor da luz. Melloni afirma que o procedimento de separação de ambas as qualidades, luz e calor é extremamente simples. A separação consiste em fazer passar os raios das fontes de luz por um sistema de corpos puros (translúcidos) que absorvem todos os raios luminosos. Melloni utilizou uma espécie particular de vidro com cor verde (à base de silicatos alcalinos), porém coloridos com óxido de cobre. A luz pura emergindo deste sistema contém muito amarelo e um pouco da tonalidade verde azulado. Melloni conclui deste experimento que: “[...] elle ne donne aucune action calorifique sensible, aux thermoscopes délicats, lors même qu'on la concentre par des lentilles de manière à la rendre tout aussi brillante que la lumière directe du soleil”. “[...] que não provoca nenhuma ação calorífica sensível nos delicados termoscópios, mesmo quando são concentrados por lentes de modo a tornar tudo tão brilhante quanto a luz solar direta.” (MELLONI, 1835, p. 507).

De acordo com o editor da *Comptes Rendus*, Melloni provou que os raios solares podem manter todas as propriedades luminosas, mas perder todas as suas faculdades caloríficas, observando que François Arago (1786-1853) chamou a atenção para a importância de se investigar se os procedimentos de Melloni ou outros mecanismos análogos não teriam como consequência privar a luz do sol de suas propriedades químicas. Tendo a luz três propriedades importantes como as de: iluminar, aquecer e destruir ou determinar as combinações químicas, não poderia eliminar as duas últimas e conservar

somente a propriedade de iluminar.

Ao final do artigo, seguem algumas observações acerca do debate entre os vários membros presentes na apresentação do artigo de Melloni, por exemplo, o senhor Biot pede a palavra e diz que, a experiência proposta pelo senhor Arago, parece indicar, no relatório feito à comissão que ficou encarregada de examinar os trabalhos de Melloni, sobre a possibilidade de se isolar o fluxo puramente calorífico do fluxo luminoso ou talvez os raios que são capazes de produzir as combinações entre calor e luz. Na nota de rodapé ao final do artigo há um pequeno esclarecimento sobre as posições tanto do físico italiano Macedônio Melloni, quanto do físico francês Ampère. Descrevemos a nota a título de melhor compreensão do debate.

Nous avons déjà averti qu'il n'avait été rendu compte à l'Académie, d'une manière détaillée, que de la partie expérimentale du mémoire de M. Melloni. Les analyses de la section théorique, publiées par les journaux quotidiens, ont donné naissance à une réclamation de M. Ampère, dont il sera donné lecture dans la plus prochaine séance ordinaire de l'Académie. Nous nous contenterons de dire ici que, suivant M. Ampère, M. Melloni ne s'est pas fait une idée exacte de la théorie qu'il vient de combattre. M. Ampère n'a jamais prétendu, dit-il, que la longueur des ondes fut la cause de la différence des propriétés qu'on remarque entre la chaleur et la lumière. D'après lui, il y a lieu à établir une distinction entre deux sortes de vibrations, les unes moléculaires, les autres atomiques. (MELLONI, 1835, p. 509).

Desde já advertimos que isto fora feito para dar conta à Academia de Ciências, de maneira detalhada, da parte experimental da memória do Sr. Melloni. As análises da parte teórica, publicadas pelos jornais diários, têm dado origem a uma reclamação pelo senhor Ampère, que será lida na próxima sessão ordinária da Academia. Basta dizer aqui que, de acordo com o senhor Ampère, o senhor Melloni não fez uma ideia exata da teoria que ele vem defendendo. O senhor Ampère nunca alegou, diz ele, que o comprimento das ondas foi a causa da diferença que se percebe entre as propriedades do calor e da luz. Segundo ele, é necessário estabelecer uma distinção entre dois tipos de vibrações, umas moleculares, outras atômicas. (MELLONI, 1835, p. 509).

Após a leitura do artigo submetido à Comptes Rendus por Melloni (1835), e analisando a posição de Ampère, que defende de certa maneira a atomicidade material e o calor como vibração de moléculas e átomos, ou seja, o calor e a luz são provenientes de dois tipos de vibração respectivamente molecular e atômica, então, num experimento simples, poderíamos incidir luz branca numa região em que se pudesse fazer vácuo, medindo os efeitos luminosos, não sendo possível verificar qualquer variação de temperatura. Se isto for possível teremos um único agente que modifica o estado da matéria e, o calor seria tão somente um subproduto da interação da luz com o meio material. Mas, isto não quer dizer que podemos descartar o éter, pois, se este for sutil o bastante para não ser percebido, mas puder causar variações de temperatura no espaço intermaterial, ocorreria exatamente o oposto e, a luz seria gerada por esta variação de temperatura do meio etéreo. Desta maneira, a matéria escura, que compõem a maior parte

do Universo, de baixíssima densidade, poderia ser a fonte inesgotável de luz, pelas flutuações de temperatura em seu interior. Uma questão que talvez tenha um caráter mais metafísico seria: Quem ou o que seria capaz de dar forma às flutuações térmicas da luz? Outras publicações interessantes sobre o calor radiante a ser estudada por apresentarem detalhes teóricos e de medida seriam os artigos: *Sur la réflexion de la chaleur rayonnante* (1835b), com 4 páginas e *Mémoire sur la Polarisation de la Chaleur* (1836), um trabalho mais completo contendo 35 páginas.

1.3.2 As objeções de Young à teoria corpuscular de Newton e a lei de Dulong-Petit

De acordo com Brush, antes de 1820 evidências comparativas entre o calor e a luz estavam vinculadas à aceitação da teoria corpuscular da luz, o que levava a uma possível materialidade do calor. Para alguns cientistas como Davy este fato criava dificuldades, que defendia uma teoria corpuscular para luz, mas tratava o calor através da mecânica como um fenômeno ondulatório. Com as pesquisas de Thomas Young, o cenário de aceitação da materialidade do calor tornou-se um pouco mais complicado e, era evidente que se a teoria corpuscular de Newton fosse rejeitada, imediatamente uma teoria corpuscular do calor também seria. Young critica a Querie 18 de Newton escrevendo que:

“Foi por muito tempo, opinião estabelecida, de que o calor consiste em vibrações de partículas materiais, sendo possível ser transmitido por meio de ondulações num vácuo aparente (Newt. Opt. Qu. 18). Esta opinião foi mais tarde abandonada, Count Rumford, Professor Pictet, e o senhor Davy, eram apenas alguns autores que surgiram em defesa dela; mas, ela parece ter sido rejeitada sem qualquer boa base, e provavelmente muito em breve recuperará sua popularidade.” (BRUSH, 1970, p. 151).

Young conseguiu ser mais explícito em conectar a teoria ondulatória da luz à do calor em seu livro *Lectures on Natural Philosophy* de 1807, afirmando o seguinte:

“Newton era de opinião que, o calor consiste em vibrações de partículas materiais num tempo muito pequeno, e este movimento é transmitido por meio de um aparente vácuo, através de ondulações de um meio elástico, que diz respeito também aos fenômenos da luz... É fácil imaginar que tais vibrações devem ser excitadas nas partes componentes dos corpos, por percussão, por fricção, ou por destruição da coesão do equilíbrio e repulsão.” (BRUSH, 1970, p. 151).

Young afirmava à época, e com razão, que se de alguma maneira o nome de Newton estivesse vinculado à uma determinada teoria ou linha de pensamento, a tendência era que os físicos se alinhavam a ele. Porém, um ponto discutido por Brush, além desta crítica de Young à posição dos físicos em relação ao poder persuasivo de Newton, é o

artigo publicado por Robert Fox sobre Dulong e Petit. De acordo com Brush, Fox discute os experimentos eletroquímicos e a teoria que minavam a teoria do calórico e apontava uma saída em direção à uma teoria vibracional do calor num período entre 1815 e 1820. Fox (1968) relata uma carta de Dulong para Berzelius em 1820 com a seguinte sugestão:

“Novos experimentos tem me levado a considerar que todos os fenômenos relacionados ao calórico radiante são somente o resultado de movimentos vibratórios das próprias moléculas do material. O calórico radiante propaga-se, de acordo com este ponto de vista, por meio de vibrações do mesmo fluido que, com uma velocidade maior, produz-nos a sensação de luz”. (BRUSH, 1970, p.152).

Vemos do exposto pelo físico Dulong que, em primeiro lugar, ele está utilizando o termo calórico radiante e não calor radiante como Macedônio Melloni e outros, dando a entender que não se pretende abandonar a ideia de uma substância material constituinte do calor, o calórico. Em segundo lugar, Dulong admite que o éter é o mesmo fluido onde se propagam a luz e o calor e que somente por uma diferença de velocidade é que se percebe a sensação da luz. Neste caso teríamos ambos, calor e luz como processos ondulatórios. Já havia a dupla interpretação onda e corpúsculo entre a teoria da luz de Newton e a teoria ondulatória de Huygens, sendo coerente para os físicos à época, imaginar que o calor pudesse ser constituído por um corpúsculo material, o flogístico. A descoberta da lei de Dulong e Petit é importante não só para a termodinâmica, teoria do calor, mas também para a mecânica quântica. É a utilização por Einstein da equação de Planck ($\epsilon = h\nu$) que vai explicar o calor específico dos sólidos em 1907. Há uma tendência na física a se considerar o ano de 1905 como um ano fundamental para o desenvolvimento desta área do conhecimento, pois, neste ano Einstein publicou um artigo importante no qual “utiliza” a equação de Planck, deduzindo quantitativamente uma relação matemática para o efeito fotoelétrico, mas, consideramos o ano de 1907 muito mais importante, pelas razões descritas acima. Einstein consegue explicar qualitativamente porque todas as substâncias em certas condições de baixas temperaturas têm seu calor específico tendendo a zero.

“Einstein publicou um trabalho que teve enorme repercussão positiva e no qual aplicou as ideias de Planck para desenvolver a teoria do calor específico dos sólidos. A teoria de Einstein sobre o calor específico supunha que as oscilações térmicas das partículas dos sólidos somente podiam adquirir valores de energia que fossem múltiplos de $\epsilon = h\nu$. Uma das consequências da teoria era que, a baixas temperaturas (próximas ao zero absoluto), o calor específico de todas as substâncias deveria tender a zero. A teoria explicava qualitativamente algumas anomalias experimentais que já eram conhecidas e que não podiam ser esclarecidas pela física clássica.” (MARTINS & ROSA, 2014, p. 58).

Brush, ao analisar o trecho da carta de Louis Pierre Dulong (1785-1838) a Jöns Jacob Berzelius (1779-1848), argumenta que o fato de que algo se propague por meio de vibrações não quer dizer necessariamente que este algo consiste de vibrações e que isso é uma característica peculiar do período inicial de muitas teorias científicas, ou seja, de

acordo com Kuhn (1978) e outros historiadores da ciência há um conflito entre os programas de pesquisa e este pode levar a reformulações teóricas, proporcionando uma nova maneira de conceber os fenômenos naturais. Embora muitos cientistas que escreveram sobre o calor tenham aceitado a teoria do calórico, deve-se reconhecer que pesquisas realizadas sobre o calor radiante foram fecundas no desenvolvimento da teoria ondulatória. Brush cita ainda uma observação feita por Gay-Lussac (1778-1850) para o desenvolvimento da teoria ondulatória do calor no espaço como calorique du vide (vácuo do calórico) num artigo publicado nos *Annales de chimie et de physique* em 1820, cujo título é: *Sur la calorique du vide - Sobre o calórico do vácuo*. (GAY-LUSSAC, 1820, pp. 304-308). Porém, de acordo com (BRUSH, 1970, p. 152), há um outro artigo não menos interessante com o título: *Sur un nouveau moyen de produire de la chaleur et de la lumière - Sobre um novo método para produzir calor e luz*. (GAY-LUSSAC, 1819, pp. 124-127). Neste artigo de apenas quatro páginas, Gay-Lussac descreve que com os novos métodos de queima da resina e do alcatrão, utilizando a água e o ar é possível obter mais calor e luz. O sub-produto foi obtido pela primeira vez por Samuel Morey (1762-1843). Sullivan adquiriu uma licença para utilizar nos barcos à vapor. (GAY-LUSSAC, 1819, p. 134).

1.4 Gay-Lussac e o calórico du vide - (1806, 1819, 1820)

A análise que faremos dos três artigos de Gay-Lussac está conectada com a citação que apareceu Brush (1970) e não segue necessariamente a ordem em que colocamos no título. Isto levou-nos à verificação de novos artigos como fonte primária de análise, por exemplo, no artigo de 1806 inserimos elementos comparativos de fontes de historiadores da ciência sobre o tema. Os artigos de 1819 e 1820 não são necessariamente artigos como o compreendemos, na verdade são notas mais curtas, cada qual tendo 4 e 5 páginas respectivamente. Seu trabalho experimental mais extenso que mostra alguns resultados importantes em relação à transmissão de energia (calor) por meio do calórico será descrito e analisado em detalhes abaixo e foi publicado em 15 de setembro de 1806. Estes artigos em conjunto devem dar uma visão geral do pensamento de Gay-Lussac no período.

1.4.1 Sobre um novo método de produzir calor e luz

Segundo Gay-Lussac (1819) - *Sur un nouveau moyen de produire de la chaleur et de la lumière - Sobre uma nova maneira de produzir calor e luz*, a queima da resina pelo novo método de fusão exige que o vaso esteja tampado e que sejam fixados dois tubos; um deles com abertura para o ar, destinado a permitir a liberação de vapores inflamáveis provenientes do calor liberado pela queima da resina; o outro fixado na parte inferior do vaso e conectado a uma caldeira que contém água em ebulição, quando o vapor de água chega à caldeira onde está a resina, obtém-se uma chama oscilante. Gay-Lussac (1819)

observa que este experimento realizado por Samuel Morey (1762-1843) fornece, embora sem nenhum cálculo rigoroso, informações importantes à respeito da produção de luz e calor: 1) À temperatura de 100°C e até à temperatura de 150°C, o alcatrão e a resina não podem se decompor em água; 2) Admitindo-se que houve decomposição da água, a teoria mostra que o alcatrão e a resina não devem produzir mais calor e luz do que pelo processo normal de combustão, e espera-se até obter uma quantidade menor. (GAY-LUSSAC, 1819, p. 135). Gay-Lussac questiona sobre o vapor excedente, ou seja, caso se obtenha menos calor e luz do que no processo normal de combustão, haverá um excesso que não fora consumido na transformação. Na sequência, Gay-Lussac explica que ao ser exposto à uma temperatura muito elevada, a força elástica do vapor inflamável não é suficiente para superar o peso do ar atmosférico, emergido em grande quantidade da pequena chama que fora originada inicialmente (ibid., p. 135). Porém, caso haja resíduo de vapor d'água no alcatrão, este faz com que o vapor inflamável, que sozinho não seria liberado, se comporte como está estabelecido pela teoria dos vapores, não sendo estranho considerar que a chama seja consideravelmente maior (ibid. p. 135). Na essência, este artigo descreve métodos físico-químicos de aumento na produção de luz e calor sem nenhuma preocupação em verificar ou provar se ambos são processos ondulatórios ou se são oscilações do éter, ou mesmo se um é consequência do outro, como fora discutido acima pela proposta de Macedônio Melloni. O que fica claro é que Samuel Morey, em sua época, estava buscando novas formas de conseguir maior rendimento em seus combustíveis por meio da decomposição da água, vapores e combustão, o que seria extremamente importante para o desenvolvimento econômico dos Estados Unidos em termos de transporte para o escoamento agrícola. Não discutiremos em detalhes as descobertas deste inventor americano, embora reconheçamos seu papel no desenvolvimento tecnológico, porque do ponto de vista epistemológico elas não contribuem significativamente para uma formulação ondulatória do calor e nem explica a relação entre o éter, o calor e a luz.

1.4.2 Sobre o calórico no vácuo

O outro artigo publicado em 1820 - *Sur la calorique du vide*, por Gay-Lussac, que Brush faz referência em seu artigo sobre a teoria ondulatória do calor será analisado na sequência para entendermos qual é o real significado do título - *Sur la calorique du vide*, seria, sobre as calorias vazias, vácuo calórico ou o calórico do vácuo, etc. No seu comentário, Brush escreve que Gay-Lussac percebeu ser necessário para um melhor desenvolvimento da teoria ondulatória do calor no espaço, ponderar sobre significativas mudanças conceituais na descrição do calor, no entanto, se o calor for considerado uma substância material, “se considerarmos o calórico como um corpo, ou como um movimento, podemos medir sua quantidade; mas no espaço vazio... nós podemos somente

conceber o calórico como movimento.” (BRUSH, 1970, p.152). Brush (1970) destaca ainda que Sadi Carnot (1796-1832), um dos fundadores da termodinâmica teria escrito a seguinte nota em seu manuscrito:

Devemos expressar aqui uma hipótese a respeito da natureza do calor. Até o presente momento, a luz é considerada como o resultado de um movimento vibratório do fluido etéreo. Luz produz calor, ou ao menos acompanha o calor radiante e move-se com a mesma velocidade do calor. O calor radiante é portanto um movimento vibratório. Seria ridículo supor que ele é uma emissão de matéria enquanto a luz que o acompanha seria somente um movimento. Poderia um movimento (este do calor radiante) produzir matéria (o calórico)? Sem dúvida não; ele poderia somente produzir um movimento. Calor é então, resultado de um movimento. Então, é evidente que ele poderia ser produzido pelo consumo de energia motriz e que poderia produzir esta energia. (ibid., pp. 152-153).

Brush (1970) comenta que esta colocação de Carnot (1943) daria a entender que ele teria aceito a teoria do calórico com algumas ressalvas em suas *Reflexions* de 1824, no entanto, o trecho acima mostra o contrário, Carnot aceitava a teoria ondulatória da luz e parece defender a teoria do calor radiante como a precursora da teoria mecânica do calor. Não vamos aprofundar sobre a defesa de Carnot em relação a uma explicação utilizando o calórico ou o calor radiante, que é algo extenso para este capítulo e está fora da análise desta tese. Porém, remetemos à leitura do livro de Katya M. Aurani (2015) - *As origens da segunda lei da Termodinâmica - entropia e probabilidade de estado*. O livro deixa bem evidente o propósito de Carnot em relação às concepções sobre as máquinas térmicas e o conceito de calórico. Para Aurani (2015, pp. 45-47), Carnot interpretava o calórico como um fluido material, sendo esta visão muito presente nos livros didáticos. Embora, ele tivesse chegado a resultados importantes e que contribuíram para o estabelecimento da termodinâmica, o fez baseando-se em uma teoria equivocada (AURANI, 2015, p. 45). Citamos abaixo um trecho a respeito das perspectivas de Carnot em relação ao calórico e que trás melhor compreensão da evolução de um conceito físico em comparação com o desenvolvimento de Stephen Brush, que não tenta discutir no artigo de 1970 uma razão física do ponto de vista epistemológico, nem nos artigos de Gay-Lussac e, nem na publicação de Carnot de 1824 sobre o que seria o calórico para ambos.

Entretanto, analisando o texto, a nossa interpretação é que o uso do calórico por Carnot não esgota o significado do seu conceito como fluido material, mas supõe propriedades mais sutis. Um indício de que o calórico utilizado por Carnot não se identifica plenamente com o fluido material, encontramos na analogia com a queda d'água. No trecho, citado a seguir, Carnot compara a produção de potência motriz pela passagem de calórico entre corpos de diferentes temperaturas, com a queda d'água. (AURANI, 2015, p. 46).

Citemos Carnot

De acordo com os princípios estabelecidos até o presente momento, podemos comparar com suficiente precisão a potência motriz do calor à de uma queda d'água. Cada uma delas tem um máximo que não podemos exceder, qualquer que seja: por um lado, a máquina em que a água atua, e qualquer que seja, por outro lado, a substância em que o calor atua. A potência motriz de uma queda d'água depende de sua altura e da quantidade de líquido; a potência motriz de calor depende da quantidade de calórico usada, e do que pode ser chamada a altura de sua queda, isso quer dizer, a diferença de temperatura dos corpos entre os quais a troca de calor se dá. (CARNOT, 1824, p. 28, apud, AURANI, 2015, p. 46).

Na opinião de Aurani (2015), é possível sustentar que a comparação é muito apropriada, mas motivada pela ideia de que o calórico deve ser considerado como fluido de mesma natureza da água. Na sequência há uma nova citação em que Carnot defende tal concepção, fazendo a seguinte analogia.

Na queda d'água a potência motriz é exatamente proporcional à diferença de níveis entre o reservatório mais alto e mais baixo. Na queda do calórico a potência motriz indubitavelmente aumenta com a diferença de temperatura entre os corpos frio e quente; mas não sabemos se ela é proporcional a essa diferença. Nós não sabemos, por exemplo, se a queda do calórico de 100 a 50 graus fornece mais ou menos potência motriz que a queda do mesmo calórico de 50 a 0 grau. (CARNOT, 1824, p. 28, apud, AURANI, 2015, pp. 46-47).

Para Aurani (2015), Carnot está em dúvida entre uma interpretação indêntica entre o comportamento do calórico e o comportamento da água, defendendo que há uma complexidade mais abrangente no conceito de calórico adotado por Carnot, que vai além de simplesmente tratá-lo como um fluido material. Portanto, segundo Aurani (2015), o fato de Carnot ter estabelecido um ponto de defesa como fluido material deu margem a um amplo debate em relação ao conceito de calórico e isto influenciou posicionamentos e decisões futuras entre os historiadores da ciência, principalmente entre Thomas Kuhn e Victor De La Mer, com Kuhn defendendo que o calórico para Carnot é um fluido material e, La Mer afirmando estar em Carnot o moderno conceito de entropia. Além de La Mer, M. Hirshfeld sustenta que Carnot se baseava numa definição alternativa de calor como entropia. (AURANI, 2013, p. 47). A conclusão de Aurani é que é impossível obter uma solução definitiva para a controvérsia em função de que novas descobertas históricas e novos elementos de interpretação sempre surgirão, aprofundando ainda mais a divergência ou, em algum momento, convergindo para um ponto comum. Por outro lado, como estamos

desenvolvendo uma visão sobre a interpretação ondulatória do calor de acordo com Brush (1970) e, ele agradece a Thomas Kuhn no final do artigo. “Esta pesquisa foi amparada pela U.S. National Science Foundation. Eu desejo agradecer ao Professor Thomas S. Kuhn e ao Professor Martin J. Klein por seus valiosos comentários em relação à primeira versão deste artigo.” (BRUSH, 1970, p. 167). Desta forma, deduzimos que não prefira defender a entropia de La Mer e Hirshfeld e sim o calórico como fluido material, concordando com Kuhn.

Gay-Lussac (1820) começa chamando a atenção sobre a grande revolução que ocorreu na química e que se estendeu para as demais ciências. Para ele, os físicos estavam muito ocupados ou pouco interessados em querer saber a quantidade absoluta de calor contido nos corpos e, nem mesmo desejavam compreender, un espace du vide, o espaço vazio (vácuo). Esta crítica feita por Gay-Lussac é relevante, pois, décadas depois quando novas descobertas feitas sobre a cinemática (relativística), as hipóteses quânticas da luz e da termodinâmica e suas *conexões* com os experimentos de Michelson-Morley a respeito do arrastamento do éter, pareceram deixar os físicos à vontade para decidir aceitar um vácuo espacial, sem contudo querer provar sua existência; abandonando o éter como meio de propagação da radiação. Gay-Lussac argumenta que a solução dos inúmeros problemas até então conhecidos requeriam um número enorme de hipóteses e, parecia muito provável que se ignorasse quase que completamente a natureza do calor. Vejamos como Gay-Lussac descreve a situação sobre o conhecimento que se tinha sobre calor na época em que publicou o seu artigo em 1820.

Cette question, dans l'état actuel de nos connaissances, ne peut être résolue en effet qu'à l'aide de nombreuses hypothèses, d'autant moins vraisemblables que l'on ignore complètement la nature de la chaleur; et si on ne peut la considérer comme tout-à-fait chimérique, on doit au moins lui accorder très-peu d'importance. Les observations sont encore trop peu nombreuses pour qu'on puisse traiter avec succès une pareille question, et il est plus utile pour l'avancement de la physique de chercher à les multiplier. (GAY-LUSSAC, 1820, p. 305).

Esta questão, no estado atual do nosso conhecimento, não pode ser resolvida de fato a não ser com a ajuda de numerosas hipóteses, especialmente a menos provável é que ignoramos completamente a natureza do calor; e se não podemos considerá-lo como um fato totalmente quimérico, devemos ao menos lhe atribuir pouca importância. As observações são pouco numerosas para tratarmos com sucesso a natureza desta questão, é mais útil para o avanço da física multiplicar o número de observações. (GAY-LUSSAC, 1820, p. 305).

1.4.3 Primeiro Ensaio de Gay-Lussac

É importante ressaltar o fato de Gay-Lussac chamar a atenção para a pequena quantidade de resultados experimentais em relação à proposta do calorique du vide (vácuo

calórico, calórico do vácuo). Na sequência, ele acrescenta que a pequena nota tem como objetivo fazer conhecer uma experiência que prova como um espaço ponderável aumenta ou diminui de tamanho em função da variação de temperatura medida por um termômetro colocado no interior do aparato de medição (barômetro). Gay-Lussac relata que seus resultados foram publicados anteriormente no primeiro volume das *Mémoires de la Société d'Arcueil*. Trata-se de uma publicação, primeiro ensaio, com o título - *Pour déterminer les variations de température qu'éprouvent les gaz en changeant de densité, et considérations sur leur capacité pour le calorique* - *Determinação das variações de temperatura de um gás em função de sua mudança de densidade, e considerações sobre sua capacidade calorica*. (GAY-LUSSAC, 1806, p. 191). Publicado em conjunto com Alexander von Humboldt (1769-1859), descreve os meios eudiométriques (eudiométricos - meio onde se mede o volume do gás) e a análise do ar atmosférico. Eles fizeram experiências de combustão do gás oxigênio e do gás hidrogênio por meio de centelhas elétricas, obtendo como resultado uma queima incompleta, destacando o seguinte aspecto:

Guidés par des considérations particulières, nous avons été conduits à penser que ce phénomène dépendoit de ce que le calorique, dégagé dans la combinaison, se trouvant absorbé par les parties de chaque gaz qui n'y étoient pas entrées, la température se abaissée au-dessous du point nécessaire à la combustion; d'où il résultoit conséquemment que l'inflammation devoit s'arrêter. Guiados por considerações particulares, fomos levados a pensar que este fenômeno [combustão] dependia da ideia do calórico, liberado na combinação [reação] entre os dois gases, sendo absorvido por cada um deles, e levando à redução da temperatura a um ponto ideal de combustão; o que pode tornar o gás inflamável. (GAY-LUSSAC, 1806, p.181).

A presença do calórico no processo de combustão dos gases hidrogênio e oxigênio parece servir como um veículo de transferência de calor, neste caso, a retirada de calor, ocasionando uma diminuição de temperatura na interação entre as duas moléculas, permitindo que os compostos adquiram o status de substância inflamável. A questão que devemos nos fazer é: este calórico passou a ter que estado material? É uma substância material ou apenas um efeito de vibração? Gay-Lussac ao que parece tende a preferir tratar o flogístico como um corpúsculo material, o que deve influenciar na ponderabilidade dos gases. Retomando a visão de Brush, confirmamos, após a leitura de partes destes dois artigos publicados por Gay-Lussac isoladamente (1820) e em conjunto com Humboldt (1806), que a ponderabilidade do calórico é imprescindível no processo de combustão, pois, como ele afirma: “se considerarmos o calórico como um corpo, ou como um movimento, podemos medir sua quantidade; mas no espaço vazio [...] podemos conceber o calórico somente como movimento.” (BRUSH, 1970, p. 152).

Na sequência do artigo, Gay-Lussac compara o azoto (nitrogênio) com o oxigênio, afirmando que ambos atingem a mesma temperatura de combustão e que portanto possuem a mesma capacidade para o calórico, mantendo a opinião de que isto possa ser generalizado, sendo muito provável que todos os gases apresentem a mesma capacidade

para o calórico. Ele comenta que seria necessário refazer as medidas com mais precisão, comunicando os seus resultados para Claude Louis Berthollet (1748-1822) e Pierre Simon Laplace (1749-1827), ambos cientistas importantes na química e na matemática. Estas novas medidas obtidas levaram Gay-Lussac a resultados inusitados e contrários aos que havia obtido anteriormente, trazendo novas informações para a teoria do calor. Estas características se referem ao fato dos gases se dilatarem igualmente em relação ao calor recebido, ocupando o espaço na razão inversa dos pesos que comprimem. Gay-Lussac, neste caso, afirma concordar com John Dalton (1766-1844), para quem, nas mesmas condições, haveria diminuição proporcional de pressão nos gases, acarretando variações de temperatura e consequentemente aumento de volume, tendo ou não capacidades iguais para o calórico (GAY-LUSSAC, 1806, pp. 182-183). De qualquer maneira, percebemos de forma bem clara que Gay-Lussac faz utilização da ideia de calórico como um meio material que exerce influência na transferência de energia entre os gases e, não há preocupação nítida em aplicar uma teoria ondulatória do calor como Melloni sugere.

A descrição que Gay-Lussac faz do experimento que realizou é relevante do ponto de vista da sua reprodução em sala de aula, tanto no nível médio quanto num curso de graduação. O experimento pode gerar um conflito cognitivo no estudante em relação à sua concepção prévia do fenômeno, levando-o a rever o conceito tal como propôs o cientista. Gay-Lussac utiliza em seu experimento dois balões e dois tubos, cada qual tendo 12 litros de capacidade; em um conjunto formado por balão e tubo foi adaptada uma torneira e no outro um termômetro a álcool muito sensível, graduado em graus centígrados e subdividido em centésimos de grau. Gay-Lussac comenta que já utilizou termômetros a ar construídos através dos princípios de Rumford (Benjamin Thompson - (1753-1814)) e de John Leslie (1766-1832), porém, ele os considera infimamente sensíveis em relação ao termômetro a álcool, sendo inconvenientes para a realização de medidas precisas. Para evitar a humidade os balões foram acondicionados com cal seca (*chaux desséchés*), mantendo os aparelhos dispostos para cada experiência. Foi feito vácuo em cada um dos recipientes (balões de vidro), para assegurar que as características físicas permaneçam constantes. Gay-Lussac, então, enche um dos balões vazios com gás, mas não identifica neste momento qual gás, oxigênio ou hidrogênio. Uma descrição feita por Gay-Lussac sobre os procedimentos de observação e as consequências em termos de equilíbrio da mistura após a abertura da válvula (robinets) de controle são as seguintes:

Environ douze heures après, j'établissois entre eux une communication au moyen d'un tuyau de plomb, et en ouvrant les robinets, le gaz se précipitoit alors dans le ballon vide jusqu'à ce que l'équilibre de pression fût rétabli de part et d'autre. Pendant ce tems, le thermomètre éprouvoit des variations que je notois avec soin. Cerca de doze horas depois, foi estabelecida a comunicação de um balão com o outro através de um tubo de chumbo, e aberta a válvula de controle, em seguida, a massa de gás migrou pelo tubo até uma região de equilíbrio, atingindo igualdade de pressão. Durante este tempo, as variações de temperatura ocorridas no termômetro foram anotadas cuidadosamente. (GAY-LUSSAC, 1806, p. 184).

Gay-Lussac relata que começou sua experiência utilizando uma câmara de ar atmosférico e observou da mesma maneira que Laplace e Berthollet, que quando ocorre a

transferência do ar do balão cheio para o balão vazio, há mudança na marcação do termômetro, exatamente como já tinha sido detectado por vários físicos anteriormente. Já se sabia que o ar dilata-se quando há diminuição da pressão sobre suas moléculas absorvendo calor (calórico), por outro lado, pode ocorrer o inverso, contrair-se com o aumento de pressão sobre suas moléculas e liberar calor (calórico). Neste ponto, Gay-Lussac utiliza a palavra *condesant* (*condensação*), que é a transformação da matéria do estado gasoso para o líquido, mas que não é o contrário de dilatação, que seria compressão. Uma conclusão que Gay-Lussac estabelece é, “[...] que qualquer físico pode ser levado a pensar que a capacidade do ar dilatado para o calórico é maior do que para o ar condensado (comprimido) e que o espaço vazio deve conter mais calórico do que o espaço ocupado pelo ar.” (GAY-LUSSAC, 1806, p. 184). Esta conclusão de Gay-Lussac é fundamental do ponto de vista da termodinâmica do Universo, pois, se o espaço não for preenchido por alguma substância material ou energia de vibração, significa uma temperatura absoluta negativa (zero absoluto) neste ponto e fluxo infinito de matéria para ele. Depois, ele considera o experimento em que os pesos dos fluidos são iguais, as pressões diferentes e as temperaturas iguais, afirmando que não resta dúvida de que há mais calórico quando o ar está comprimido do que dilatado, uma vez que a dilatação acontece porque o ar absorve-o continuamente. Porém, quando se considera que os volumes são iguais, Gay-Lussac, observa que nada leva a crer que possa ocorrer o mesmo, ou seja, o ar expandido que fica dentro do balão absorver menos calórico do que o ar comprimido, e conclui que em relação à posição de outros cientistas que acreditam no contrário:

Par conséquent, l'opinion de ceux qui croient qu'un espace vide contient plus de calorique qu'un espace plein d'air, et qui n'est appuyée que sur ces considérations, est absolument sans fondement. Portanto, a opinião daqueles que acreditam que o espaço vazio contém mais calor (calórico) do que um espaço repleto de ar, apoiando-se apenas nestas considerações, está absolutamente equivocada. (GAY-LUSSAC, 1806, p. 185).

Gay-Lussac afirma que não se pode acreditar, como crê Leslie que é o ar que fica no recipiente, devido à existência de um vácuo imperfeito, o responsável pela origem do calor, se fosse desta forma, bastaria inserir um pequeno volume de ar no recipiente vazio para se ter a absorção de calórico, pois certamente haveria algum acréscimo de temperatura. Independentemente do espaço estar totalmente vazio ou ocupado com algum volume de ar, sempre há uma quantidade de calor liberada, segundo Gay-Lussac, o que leva a conclusão que, embora Leslie esteja correto ao afirmar que possa existir um vácuo imperfeito, não quer dizer que isto se deva necessariamente à presença do ar, pode ser que este espaço esteja ocupado por uma outra substância material mais sutil, o éter por exemplo, pois ocorre variação de temperatura. No entanto, isto pode ser causado por algumas moléculas de ar que, para manter o equilíbrio dinâmico, liberam quantidades pequenas de calor.

No entanto, ao final do primeiro parágrafo, a observação de Gay-Lussac em relação às suas medidas deixa em dúvida se é possível estabelecer um vácuo perfeito, ou se, obtendo-se o vácuo perfeito ainda assim o termômetro marcaria de forma acentuada valores de temperatura. Então, o que estaria causando esta medida de temperatura?

Pour moi, malgré le vide le plus parfait que j'aie pu produire dans un de mes récipients, j'ai toujours vu le thermomètre s'élever d'une manière très-marquée lorsque l'air de l'autre s'y est précipité, et je ne puis m'empêcher de conclure que la chaleur ne vient point de celui qui pouvoit y être resté. Para mim, apesar do vácuo mais perfeito que eu possa produzir em um de meus recipientes, eu sempre observo a elevação do termômetro de forma muito acentuada, quando o ar do outro recipiente foi liberado, e eu não posso deixar de concluir que o calor não vem do que poderia ter ficado no recipiente. (GAY-LUSSAC, 1806, p. 186).

É nítida a posição em relação à existência de uma outra substância presente no espaço material que pode ser uma espécie de éter calórico, que pode ser responsável pela transferência de calor, ou simplesmente o calórico. Gay-Lussac, ressalta que tendo assegurado um vácuo o mais próximo do perfeito por meio de experimentos precisos, mesmo assim há liberação de calor para o meio exterior, sendo necessário determinar que relação existe entre o calórico absorvido em um dos recipientes e liberado no outro. Nestas experiências, Gay-Lussac também procurou demonstrar que existe uma relação próxima entre as variações ocorridas por conta da transferência de calórico de um recipiente a outro e, a densidade do ar. Resumindo sua experiência, com o balão 1 contendo o gás e no balão 2 sendo feito o vácuo, diminui-se a temperatura em 1 e aumenta-se em 2. De acordo com a descrição dos experimentos, mostra-se que o termômetro externo e o barômetro variam entre 19 e 21 graus centígrados e $0^m,755$ e $0^m,765$, provavelmente milímetros de Hg, respectivamente. Gay-Lussac considera que as correções são muito pequenas para serem relevantes. A ideia é mostrar que existe de alguma forma a conexão entre a densidade do ar no interior do balão e a variação de temperatura. Ele opera o experimento verificando que a densidade diminui na seguinte proporção: 1, $1/2$, $1/4$, sucessivamente e, toda vez que é necessário repetir o experimento, um novo vácuo é feito no balão 2, mantendo novamente o equilíbrio de temperatura no balão 1. Gay-Lussac relata que: “A cause de l'égalité de capacité des deux récipients, la densité de l'air se trouvoit alors réduite à moitié.” “Devido à capacidade igual dos dois recipientes, a densidade do ar é reduzida pela metade.” (GAY-LUSSAC, 1806, p. 187). Continuando a sequência da experiência, ele abre as válvulas entre os dois balões, permitindo o escoamento do gás, observando que a densidade é reduzida à quarta parte e assim sucessivamente, obtendo a seguinte sequência exponencial (densidade de temperatura): 2^0 , 2^{-1} , 2^{-2} , 2^{-3} , 2^{-4} , 2^{-5} No entanto, ele observa que o valor até a oitava potência da base de redução da densidade do gás, é válido para temperaturas mais elevadas e observa que há grande dificuldade na sua determinação matemática, sendo imprecisa a sua observação experimental. Gay-Lussac mostra através de uma tabela de valores médios de temperatura e densidade de dois experimentos que foram realizados com o ar. Segue abaixo a tabela de medidas experimentais.

Tabela 1 - Tabela de medidas de pressão e temperatura estabelecido por Gay-Lussac no experimento com ar (1806, p. 188)

DENSIDADE DO AR MEDIDA PELO BARÔMETRO	FRIO PRODUZIDO NO INTERIOR DO BALÃO n ^o . 1.	CALOR PRODUZIDO NO INTERIOR DO BALÃO n ^o . 2.
0 ^m , 76 ...	0 ^o , 61 ...	0 ^o , 58
0 ^m , 38 ...	0 ^o , 34 ...	0 ^o , 34
0 ^m , 19 ...	0 ^o , 20 ...	0 ^o , 20

Os resultados da tabela mostram os valores médios das medidas de densidade do ar e da diferença de temperatura nos balões, com um desvio médio de 0,05. Comparando as medidas, Gay-Lussac observa que o calórico absorvido pelo ar no balão n^o. 1 na primeira experiência é de 0^o, 61 e no balão n^o. 2 é somente 0^o, 58. No entanto, ele admite que esta diferença pode ser atribuída a qualquer coisa ou mesmo a erros de medida.

La différence entre ceux deux nombres est déjà assez petite pour qu'on pût attribuer à quelques circonstances dont on peut entrevoir l'influence, ou même aux erreurs de l'observation; mais si on considère les résultats qui sont compris dans la deuxième et la troisième colonnes horizontales, on voit que les variations de température sont parfaitement égales entre elles. A diferença entre esses dois números é muito pequena e se pode atribuir à algumas circunstâncias que podemos só vislumbrar a influência, ou mesmo a erros de observação; mas se considerarmos os resultados que estão incluídos na segunda e terceira colunas horizontais, vemos que as variações de temperatura são perfeitamente iguais entre si. (GAY-LUSSAC, 1806, pp. 188-189).

Segue desta observação a seguinte conclusão a respeito do experimento de transferência do calórico entre as substâncias materiais. “Je me crois donc suffisamment autorisé à conclure que lorsqu'on fait passer un volume donné d'air d'un récipient dans un autre qui soit vide et de même capacité, les variations de température sont égales de part et d'autre dans chaque récipient.” (GAY-LUSSAC, 1806, p. 189). “Creio-me suficientemente autorizado a concluir que quando transferimos um determinado volume de ar de um recipiente para outro que está vazio e com a mesma capacidade, as variações de temperatura são iguais em ambos os lados em cada recipiente.” (GAY-LUSSAC, 1806, p. 189).

Gay-Lussac analisa a segunda coluna vertical observando que as variações de temperatura sofridas, neste caso, não seguem exatamente a razão da diminuição da densidade do ar, elas diminuem segundo a uma taxa mais rápida; porém, se for levado em consideração o tempo necessário para que todo o efeito seja produzido, tanto o resfriamento como o aquecimento são relativamente maiores para o mesmo intervalo de tempo, tornando-se a diferença de temperatura para os pontos médios maior. Na tabela acima, enquanto a pressão na coluna vertical 1 cai pela metade, o mesmo não acontece com

a temperatura; a média aritmética nas colunas verticais 2 e 3 seriam respectivamente: $0^0,405$ e $0^0,390$ e ainda, a medida $0^0,20$ é mais do que $1/4$ de $0^0,61$, mas não é exatamente $1/4$, o mesmo ocorrendo com a media $0^0,34$, que não corresponde exatamente à metade de $0^0,61$. Gay-Lussac conclui então que “[...] nous concluons qu’il est probable que lorsqu’on condense ou dilate l’air, les variations de température qu’il éprouve sont proportionnelles à ses variations de densité”. “[...] nós concluimos que a condensação ou dilatação do ar, são causadas pela variação de temperatura são proporcionais às variações da densidade.” (GAY-LUSSAC, 1806, pp. 190-191).

Gay-Lussac considera duvidoso o número $0,61$ quando se estabelece uma pressão de $0^m,76$, afirmando ser muito foible (fraco); o correto seria a pressão assumir um valor de pelo menos $0,80$, não podendo se afirmar que este último número implique em que todo calórico seja absorvido ou liberado. Em relação ao experimento, Gay-Lussac observa que para se ter uma ideia mais precisa dos valores da tabela, seria importante considerar as massas do recipiente e do termômetro. O termômetro utilizado nessa experiência era a álcool, no entanto, ele acha que um termômetro a ar colocado nas mesmas condições indicaria um valor de $5^0,0$, enquanto o termômetro à álcool marcaria o valor de $0^0,61$. Ele finaliza parte da explicação deste trecho do artigo (p. 190) chamando a atenção para o fato de que o calor absorvido ou perdido é muito grande se comprado com a massa de ar.

Ele acrescenta ainda que o controle da humidade foi feito aos dois recipientes, aplicando em um deles o muriato de cal para secá-lo. No entanto, com a entrada de ar do meio exterior para o recipiente no qual se fez o vácuo os efeitos termométricos praticamente dobraram e, de acordo com a lei que foi estabelecida nas suas experiências ele conclui que ao se diminuir ou aumentar subitamente o espaço, fazendo um vácuo perfeito, não se produzirá qualquer variação de temperatura. Esse é um processo em que não há trocas de calor, que conhecemos como transformação adiabática.

Após as experiências realizadas, suas modificações e conclusões em relação a lei que define o comportamento do ar atmosférico, Gay-Lussac conjectura se haveria alguma diferença entre o gás hidrogênio e o ar atmosférico, se aquele fosse submetido às mesmas condições impostas a este. Assim como fizera com o ar atmosférico, ele preencheu totalmente o balão nº. 1 com gás hidrogênio, deixando-o por doze horas em contato com muriato de cal (muriate de chaux), tomando o cuidado ao fazer a substituição pela nova substância (gás hidrogênio). Em seguida ele abriu a válvula de comunicação que liga os dois recipientes, o preenchido com o gás e o recipiente onde fora feito o vácuo, balão nº. 2. Gay-Lussac observou que o escoamento (fluxo) foi instantâneo se comparado com o ar atmosférico e, as variações de temperatura registradas foram mais consideráveis. A abertura da válvula de comunicação foi a mesma para os dois gases, tendo apresentado uma grande diferença em relação aos seus pesos específicos, talvez fluxo de viscosidade; isto em decorrência da diferença de tempo que ambos tiveram em relação à fluidez de um recipiente para outro. Neste ponto do artigo, Gay-Lussac não deixa claro qual dos dois gases obteve maior fluidez quando da abertura da válvula de comunicação. Ele chama a atenção para o processo de compressão de ambos os gases em relação a uma pequena abertura (um orifício circular muito pequeno), onde concluiu que a lei que define suas velocidades tem razão inversa da raiz quadrada de suas densidades - “...leurs vitesses sont

en raison inverse de la racine carrée de leurs densités.” (GAY-LUSSAC, 1806, p. 192). No capítulo 4, mostraremos como o software *Mathematica* pode ser utilizado juntamente com o desenvolvimento histórico produzido pelos cientistas numa exposição didática em sala de aula.

De uma forma mais completa, ele relaciona sua afirmação acima sobre a lei das velocidades da seguinte maneira: “Si donc on veut, dans nos expériences, que les tems des écoulemens soient égaux, il faudra que les orifices soient entre eux comme les racines carrées des densités.” “Então, se observarmos, nos experimentos, que os tempos de escoamento são iguais, e tomando os orifícios iguais, funcionará como as raízes quadradas das densidades.” (ibid., 1806, p.192). Obviamente na citação, Gay-Lussac está se referindo à velocidade de escoamento dos fluidos.

No parágrafo seguinte na mesma página 192 Gay-Lussac considera que Leslie, encontrou um método muito elegante para determinar os pesos específicos dos fluidos elásticos. Gay-Lussac toma um vaso (recipiente) cheio de gás, conectando-o com um outro recipiente pleno de água e controlado por meio de uma torneira (robinet) com uma abertura muito pequena. Este último é colocado sobre um outro recipiente contendo o mesmo líquido. Ele não descreve com precisão os valores numéricos do volume contido nesses recipientes. O experimento inicia-se quando abre-se a torneira e o gás passa do vaso para o recipiente contendo a água, até que haja um equilíbrio na pressão após um determinado tempo, de forma que os pesos específicos estejam na razão direta dos quadrados dos tempos; modernamente poderíamos escrever: $\rho = Ct^2$, onde C seria uma constante a ser determinada. Gay-Lussac cita numa nota de rodapé a página 534 de um trabalho de Leslie - *An experimental inquiry into the nature and propagation of heat*.

Na sequência, Gay-Lussac observa que para comparar os efeitos produzidos em gases diferentes e verificar se as variações de temperatura são capazes de produzir variação de volume é necessário que as condições iniciais sejam iguais para todos eles, sendo assim, seria também necessário fazer modificações no aparato. (GAY-LUSSAC, 1806, p. 193). Uma dificuldade relatada por ele, neste caso, seria como medir o tempo de escoamento do gás: “Il falloit d’abord avoir un moyen de mesurer le tems de l’écoulement pour une ouverture donnée, et d’en avoir ensuite un autre pour varier les ouvertures, afin d’avoir le tems de l’écoulement constant.” (ibid, p. 193). “Foi primeiro necessário ter um meio de medir o tempo de fluxo para uma dada abertura, e em seguida, ter um outro meio para aberturas variáveis, a fim de manter o tempo de fluxo constante.” (ibid, p. 193). A solução dada por ele para obter esta precisão na medida do tempo de escoamento, foi colocar um pequeno disco de papel de dois centímetros de diâmetro sob a abertura da válvula do balão vazio. O disco foi preso por um anel de arame, com um pequeno prolongamento que serviria como alavanca e suportaria o contrapeso. Gay-Lussac utilizou dois fios de seda, provocando uma pequena torção neles de forma que estes obrigavam o disco a ficar numa posição horizontal à medida que o gás passasse pelo orifício onde está o disco. Ficando ora na posição vertical, ora na horizontal pela pressão do gás, o disco controlaria o fluxo e impediria seu retorno, assim o tempo de escoamento seria medido cada vez que o disco retornasse à posição horizontal. Gay-Lussac afirma que a variação da abertura do orifício foi possível graças à construção por Jean N. Fortin (1750-1831, engenheiro, físico e

inventor francês) de um pequeno aparelho que é constituído de um disco metálico no qual uma aberura termina em dois círculos concêntricos e, dois raios que fazem um ângulo médio de 180 graus; um segundo disco em semi-círculo é colocado frontalmente sobre o primeiro, de forma que em diversas posições intercepta mais ou menos a abertura. Com esta disposição, seria possível dividir e gravar valores numéricos sobre o contorno de cada disco de forma a se poder variar à vontade a abertura e, por quantidades perfeitamente determinadas. (ibid., p. 194).

Depois de ter configurado o equipamento para as medições de tempo, Gay-Lussac reinicia as medidas para o ar atmosférico obtendo um tempo de escoamento de 11'' (11 s), afirmando que: “Ce tems n’a pas varié avec la densité de l’air, et cela devoit être; mais il n’en est pas moins curieux de voir la théorie si bien confirmée par l’expérience.” (ibid., p. 195). “Esse tempo não variou com a densidade do ar, como deveria ser; mas, não deixa de ser curioso se a teoria pode ser confirmada pela experiência.” (ibid., p. 195).

Para o gás hidrogênio, Gay-Lussac diminuiu a abertura do orifício e observou que o tempo de escoamento foi igual ao do ar atmosférico e, conclui que: “Malgré cette égalité de circonstances, les variations de température ont été très-différentes, comme on le voit par les résultats moyens de quatre expériences.” (ibid., p. 195). “Apesar desta igualdade de circunstâncias, as variações de temperatura foram muito diferentes, como podemos ver pelos resultados médios de quatro experiências.” (ibid., p. 195).

Tabela 2 - Tabela de medidas de pressão e temperatura estabelecido por Gay - Lussac no experimento com gás hidrogênio (1806, p. 195)

DENSIDADE DO GÁS HIDROGÊNIO EXPRESSAS PELO BARÔMETRO	FRIO PRODUZIDO NO INTERIOR DO BALÃO n ^o . 1.	CALOR PRODUZIDO NO INTERIOR DO BALÃO n ^o . 2.
0 ^m , 76 ...	0 ^o , 92 ...	0 ^o , 77
0 ^m , 38 ...	0 ^o , 54 ...	0 ^o , 54

A análise de Gay-Lussac é a seguinte: O frio produzido no balão onde está o gás hidrogênio ao invés de ser 0^o, 61 como no ar atmosférico é 0^o, 92 e, o calor ao invés de ser 0^o,58 apresentou o valor de 0^o,77, sendo a diferença entre as medidas de temperaturas para a produção de frio (0^o, 92 - 0^o,77 = 0^o,15) muito maior do que para a produção de calor (0^o, 61 - 0^o,58 = 0^o,03). O que decorre desta diferença de medida ser tão alta, segundo ele é que:

[...] mais comme il n’est pourtant pas probable que les variations de température qui sont dues au gaz hydrogène, suivent entre elles un autre rapport que celles qui sont dues à l’air atmosphérique, je suis porté à croire que la différence de 0,77 à 0,92 tient uniquement à quelque circonstance de l’expérience. On va voir en effet, que lorsque les températures s’éloignent

moins en dessus ou en dessous de celles du milieu ambiant, il y a une plus grande égalité dans leur intensité. (ibid., p. 196).

[...] contudo, não é provável que as variações de temperatura sejam devido ao gás de hidrogênio, num outro relatório verifica-se que são devidas ao ar atmosférico, estou inclinado a acreditar que a diferença de 0,77 para 0,92 encontra-se apenas em alguma circunstância da experiência. Veremos na verdade, que quando as temperaturas estão pouco acima ou abaixo do ambiente, há uma maior igualdade em sua intensidade. (ibid., p. 196).

O outro relatório a que Lussac se refere é a tabela 1 acima em que estão os valores das temperaturas da experiência com o ar atmosférico; de fato a diferença para este gás é menor ($0^0, 61 - 0^0,58 = 0^0,03$) para o frio produzido e ($0^0, 34 - 0^0,34 = 0^0,00$) para o calor produzido em relação à mesma densidade de ar ($0^m, 76$ e $0^m, 38$). Ver tabelas 1 e 2 acima para comparação dos valores de pressão a que foram submetidos os dois gases (ar atmosférico e gás hidrogênio).

O comentário de Gay-Lussac sobre a densidade do gás hidrogênio na tabela 2 ser reduzido à metade, mostra que a temperatura já apresenta igualdade tanto na produção de frio como na de calor ou seja, $0^0, 54$ e $0^0, 54$ respectivamente; Gay-Lussac supõem então que:

Je suppose ici que je n'ai fait qu'une expérience; mais c'est effectivement le résultat moyen de quatre expériences que je considère. La chaleur absorbée a été $0^0, 54$, et celle dégagée également $0^0, 54$. Ce nombre est au-dessus de la moitié de celui $0^0, 92$ qu'a donné la première expérience, et leur différence est plus grande que elle qu'ont présentée les deux nombres correspondants $0^0, 34$ et $0^0, 61$ dans les expériences sur air atmosphérique; ce qui me semble confirmer encore que c'est lorsque les variations de température sont très-grandes, que les erreurs sont aussi le plus fortes. Il me semble donc que lorsque le gaz hydrogène éprouve des variations de volume, par un accroissement ou par une diminution des poids qui le compriment, les variations de température qui en résultent suivent la même loi que celles due à l'air atmosphérique, mais qu'elles sont beaucoup plus considérables. (ibid., pp. 196-197).

Eu assumo aqui que eu não fiz mais do que uma experiência; porém, este é realmente o resultado médio de quatro experiências que eu realizei. O calor absorvido foi de $0^0, 54$, e o liberado também foi $0^0, 54$. Este número é superior à metade $0^0, 92$ que resultou da primeira experiência, e sua diferença é maior do que os valores dos dois números correspondentes, $0^0, 34$ e $0^0, 61$ nas experiências com o ar atmosférico; isto parece confirmar novamente que quando as variações de temperatura são muito grandes, os erros são também maiores. Parece-me que, quando o gás hidrogênio está experimentando mudanças de volume, por um aumento ou uma diminuição do peso que foi comprimido, as variações de temperatura vão obedecer à mesma lei adotada para o ar atmosférico, porém, com valores um pouco maiores. (ibid., pp. 196-197).

Gay-Lussac observa que na obra de Leslie (1804) sobre o calor há, très-belles expériences (experiências muito bonitas) e com novas interpretações, mas que pode induzir

ao erro para o caso particular do gás hidrogênio. De acordo com Gay-Lussac, Leslie conseguiu produzir o mesmo efeito com apenas 1/10 do volume de ar atmosférico colocado no recipiente, concluindo que: “Nous venons de voir que les variations de température que produisent ces deux fluides élastiques sont très-différentes, et que par conséquent la conclusion qu’il avoit tirée, qu’ils contiennent sous le même volume la même quantité de calorique, tombée elle-même (I).” (ibid. pp. 196-197). (“Vemos que as mudanças de temperatura que ocorrem em ambos os fluidos elásticos são muito diferentes e, portanto, concluímos que, ambos contêm para o mesmo volume a mesma quantidade de calórico, proveniente deles mesmos (I).” (ibid. pp. 196-197).

Gay-Lussac cita o trabalho de Leslie (1804), *An experimental inquiry*, etc. pag. 533, cuja referência é o número (I) em romanos, afirmando que nos experimentos sobre o gás de ácido carbônico, o tempo de escoamento foi de 11” (11s), semelhante aos resultados obtidos para os dois gases acima (ar atmosférico e gás hidrogênio). Os procedimentos adotados no experimento do gás de ácido carbônico foram idênticos aos empregados para o gás hidrogênio, sendo construídas duas tabelas para cinco experiências, de acordo com a tabela 3, abaixo.

Tabela 3 - Tabela de medidas de pressão e temperatura estabelecido por Gay-Lussac no experimento com gás de ácido carbônico (1806, p. 199)

DENSIDADE DO GÁS DE ÁCIDO CARBÔNICO MEDIDO PELO BARÔMETRO	FRIO PRODUZIDO NO INTERIOR DO BALÃO n°. 1.	CALOR PRODUZIDO NO INTERIOR DO BALÃO n°. 2.
0 ^m , 76 ...	0 ^o , 56 ...	0 ^o , 50
0 ^m , 38 ...	0 ^o , 30 ...	0 ^o , 31

Gay-Lussac observa que: “Il est à remarquer que lorsque le gaz acide carbonique se précipitoit dans le ballon vide, il faisoit entendre un grand sifflement. Il est en général d’autant plus grand, que les gaz ont plus de pensateur spécifique.” (ibid. p. 198). “Notamos que quando o gás carbônico entrou no balão de vácuo, ele fez um grande som de assobio. Em geral, isto é mais intenso quando o gás tem maior peso específico.” (ibid. p. 198).

Outro experimento foi realizado por Gay-Lussac para o gás oxigênio, também em uma única situação experimental, com os seguintes resultados apresentados na tabela 4:

Tabela 4 - Tabela de medidas de pressão e temperatura estabelecido por Gay-Lussac no experimento com gás oxigênio (1806, p. 199)

DENSIDADE DO GÁS OXIGÊNIO MEDIDO PELO BARÔMETRO	FRIO PRODUZIDO NO INTERIOR DO BALÃO n ^o . 1.	CALOR PRODUZIDO NO INTERIOR DO BALÃO n ^o . 2.
0 ^m , 76 ...	0 ^o , 58 ...	0 ^o , 56
0 ^m , 38 ...	0 ^o , 31 ...	0 ^o , 32

Ele compara os experimentos e observa ser impossível tirar novas consequências além do que já estabelecera antes, ou seja, seus novos resultados confirmam o que já obtivera em experimentos anteriores, mesmo porque, todas as condições que aplicara nestes novos experimentos foram obedecidas e ele reconhece que:

[...] nous reconnoîttons en effet que les variations de température produites par le changemens de volume des gaz sont d'autant plus grand, que les pensateurs spécifiques de ces derniers sont plus petites.[...]De plus, si nous remarquons que tous les gaz se dilatent également par le chaleur, et que, dans nos expériences, en occupant des volumes plus grands, mais égaux, ils ont absorbé des quantités de calorique d'autant plus grandes qu'ils ont moins de pensateur spécifique, nous tirons cette conséquence importante, savoir, que les capacités de gaz pour le calorique, sous des volumes égaux, suivent un rapport croissant quand leurs pensateurs spécifiques diminuent. (ibid., pp. 200-201).

[...] reconhecemos o fato de que as variações de temperatura produzidas pelas mudanças de volume do gás são ainda maiores quando os pesos específicos destes são menores. [...] Além disso, se observarmos que todos os gases se dilatam igualmente em relação ao calor, e que, em nossos experimentos, nos ocupamos de volumes muito maiores, mas iguais, eles absorvem quantidades de calórico em maior quantidade quanto menor for o seu peso específico, nós tiramos esta consequência importante, ou seja, que as capacidades do gás para o calórico, à volumes iguais, seguem uma proporção crescente quando seus pesos específicos diminuem. (ibid., pp. 200-201).

Suas observações são acrescidas pela análise de cada composto separadamente; o gás hidrogênio, por exemplo, apresenta maior capacidade para o calórico. Dentre os gases oxigênio e azoto (nitrogênio) há uma pequena diferença em relação aos seus pesos específicos, mas ambos possuem quase (très-peu-près) a mesma capacidade para o calórico e, é por isso que sendo o ar composto pelos gases oxigênio e nitrogênio, estes possuem quase que o mesmo ponto de combustão do gás hidrogênio, sendo que este último cessa mais rapidamente a [combustão] do que o oxigênio e o azoto. Gay-Lussac acha que seria curioso “[...] connaître exactement l’influence de chaque gaz pour arrêter la combustion du gaz hydrogène, et je compte aussi faire à ce sujet de nouvelles recherches.” (ibid. p. 201). “[...] conhecer exatamente a influência de cada gás para parar a combustão do hidrogênio

gasoso e, eu também pretendo fazer novas pesquisas”.

As seis consequências e conclusões de Gay-Lussac seguem abaixo na íntegra pois, são importantes quando se quer compreender exatamente o que resultou dos seus experimentos como lei empírica.

1^o. Lorsqu'un espace vide vient à être occupé par un gaz, le calorique qui se dégage n'est point dû au peu d'air qu'on pourroit supposer y être resté. 1^o Quando um espaço vazio vem a ser ocupado por um gás, o calórico que surge neste ponto é devido a um pouco de ar que supostamente permaneceu ali.

2^o. Si l'on fait communiquer deux espaces déterminés, dont l'un soit vide et l'autre plein d'un gaz, les variations thermométriques qui ont lieu dans chaque espace sont égales entre elles. 2^o. Se fazemos comunicar dois espaços determinados, um estando vazio e o outro pleno de gás, as mudanças de temperatura que ocorrem em cada espaço são iguais.

3^o. Pour le même gaz, ces variations thermométriques sont proportionnelles aux changemens de densité qu'il éprouve. 3^o. Para o mesmo gás, as variações de temperatura são proporcionais às variações de densidade sofridas pelo gás.

4^o. Les variations de température ne sont pas les mêmes pour tous les gaz. Elles sont d'autant plus grandes, que leurs pensateurs spécifiques sont plus petites. 4^o. As variações de temperatura não são as mesmas para todos os gases. Elas são muito maiores se seus pesos específicos são muito menores.

5^o. Les capacités d'un même gaz pour le calorique diminuent sous le même volume avec sa densité. 5^o. As capacidades de um mesmo gás para o calórico diminuem sob o mesmo volume e mesma densidade.

6^o. Les capacités des gaz pour le calorique, sous des volumes égaux, sont d'autant plus grandes, que leurs pensateurs spécifiques sont plus petites. 6^o. As capacidades do gás para o calórico, com volumes iguais, são ainda maiores se seus pesos específicos são muito menores. (ibid., p. 202).

Gay-Lussac finaliza este artigo com as seguintes colocações, mostrando o seu espírito experimental e sua defesa na existência do calórico, mas, encontrando muitas críticas na época. No entanto, devemos perceber que somente um aprofundamento cada vez maior pode trazer novos métodos de medida, consequentemente melhores e mais precisos dados obtidos da observação do fenômeno e, possíveis confrontações com a teoria.

[...] je crois devoir rappeler encore que je ne présente ces conséquences qu'avec la plus grande réserve, sentant moi-même combien j'ai encore besoin de varier mes expériences, et combien il est facile de s'égarer dans l'interprétation des résultats: mais quoique les nouvelles recherches dans lesquelles elles m'ont engagé soient immenses, je ne me laisserai point rebuter par leur difficulté. (ibid., pp. 202-203).

[..] eu creio ainda que deve-se lembrar que eu apresento essas consequências com a maior reserva, sentindo-me o quanto eu ainda preciso variar minhas experiências, e como é fácil se perder na interpretação dos resultados: embora as novas pesquisas nas quais eu me angajei sejam imensas, não me deixarei desencorajar pelas dificuldades. (ibid., pp. 202-203).

Dos três textos analisados acima verificamos que o químico francês procurou demonstrar a importância e a necessidade da existência do calórico como mecanismo transmissor da força e da energia nos processos termodinâmicos, não se atendo muito à questão do éter como agente de troca. Porém em Brush (197) há uma importante citação ao trabalho de Philip Kelland (1808-1879), que era professor de matemática na Universidade de Edimburgo, à respeito do que é o calórico e, qual sua função no processo de transmissão da força e da energia. Segue abaixo a citação.

An especially interesting case is the theory of Philip Kelland (Professor of Mathematics at Edunburgh University) who did actually did state that the atmosphere of an atom is composed of caloric particles; yet then went on to suggest that heat is transmitted by the vibrations of the particles of caloric. This example shows how a scientist may adhere to the terminology of the caloric theory yet abandon its substance; perhaps one should translate caloric fluid as ether in all works written after 1830. (BRUSH, 1970, p. 157).

Um caso especialmente interessante é a teoria de Philip Kelland (Professor de Matemática na Universidade de Edimburgo) que estabeleceu que a atmosfera de um átomo é composta de partículas de calórico; além disso, chegou a sugerir que o calor é transmitido pelas vibrações das partículas de calórico. Este exemplo mostra como um cientista pode aderir à terminologia da teoria do calórico sem abandonar a sua substância; talvez se devesse traduzir fluido calórico como éter em todas as obras escritas depois de 1830. (BRUSH, 1970, p. 157).

De fato, Philip Kelland, na página 88 do seu livro - *Theory of Heat* (1837), mostra que a lei de Dalton e Gay-Lussac não só é válida, como resultado dos experimentos, para temperaturas moderadas, mas também, para os experimentos de Dulong-Petit a altas temperaturas. Uma análise mais pormenorizada deste trabalho do professor Kelland seria interessante. No próximo tópico verificaremos o trabalho de Dulong-Petit a acerca dos experimentos relativos à teoria do calor.

1.5 Dulong-Petit e o artigo de 12/04/1819

A análise deste artigo de Pierre Louis Dulong (1785-1838) e Alexis Thérèse Petit (1791-1820) passa a ser importante dentro do contexto da termodinâmica e sua conexão com os aspectos iniciais da física moderna, a teoria quântica, pois é a explicação dada por

Einstein a partir da teoria de Planck que vai fazer mudar o perfil e a crença na necessidade de se discutir com maior profundidade a permanência ou não da teoria dinâmica de Newton como modelo explicativo do mundo microfísico. Este artigo é exatamente o trabalho que mostrou como uma lei sobre o comportamento termodinâmico das substâncias materiais (compostos químicos), sólidos, líquidos e gases, pode ser descoberta empiricamente e, qual sua importância para o desenvolvimento teórico posterior.

Em uma carta para Berzelius em 1820 sobre a teoria vibracional do calor, Dulong afirma que:

New experiments have brought me to regard as an incontestable truth that all phenomena that are not related to radiant caloric are only the result of vibratory motions of the material molecules themselves. Radiant caloric propagates itself, according to this viewpoint, by the vibrations of the same fluid with, with a greater speed, produces in us the sensation of light. (BRUSH, 1970, p. 152).

Novos experimentos levaram-me a considerar como uma verdade incontestável que todos os fenômenos que não estão relacionados ao calórico radiante são apenas o resultado de movimentos vibratórios das próprias moléculas materiais. O calórico radiante se propaga, de acordo com este ponto de vista, pelas vibrações do mesmo fluido, que, com uma velocidade maior, produz em nós a sensação de luz. (BRUSH, 1970, p. 152).

O trecho acima é parte de uma carta enviada a Berzelius onde Petit (Brush, 1970) argumenta a respeito de seus novos resultados obtidos empiricamente e de sua posição em defesa da teoria vibracional do calor. Abaixo colocamos a carta integralmente, com o original seguido da sua tradução para o português. De acordo com (FOX, 1968) Petit expressou sua aceitação à origem elétrica do calor e, isto se deve ao seu artigo de abril de 1819, onde as preocupações de Dulong e Petit estavam concentradas em não mais apresentar sua crença como a mais alta conjectura, mas, sim abandonar as teorias até então aceitas sobre o calórico e admitir a teoria vibracional do calor, ou seja, a origem da teoria de Dulong-Petit sobre os calores específicos das substâncias químicas está assentada sobre a propagação ondulatória. Isto requer, como no caso da luz, a ideia de um meio material, se o éter ou outro meio verificaremos na análise integral do artigo publicado em 1819.

Nous avons déjà porté un coup funeste à la théorie chimique de la chaleur dans le mémoire que nous avons lu à l'Institut pendant votre séjour à Paris. De nouvelles expériences me portent à regarder comme une vérité incontestable que tous les phénomènes qui n'ont point de rapport avec la chaleur rayonnante ne sont que le résultat des *mouvements vibratoires* des molécules matérielles elles-mêmes. Le calorique rayonnant se propagerait, d'après cette manière de voir, par les *vibrations du même fluide* qui, avec une plus grande vitesse, produit sur nous la sensation de la lumière. Ainsi la pile voltaïque ne développerait le phénomène du feu qu'en excitant par le courant électrique les vibrations des particules matérielles. MM. Clément et Desormes ont

publié un fait qui vient à l'appui de mon opinion dont je n'ai au reste parlé encore à personne. C'est qu'un même poids de vapeur d'eau, prise sous une force élastique quelconque et avec la température qui convient à cette force élastique, contient toujours la même quantité de chaleur. M. Despretz a trouvé qu'il en était de même pour les autres liquides. Or, je puis prouver qu'en faisant varier subitement le volume d'un gaz ou d'une vapeur, on produit par là des changements de température incomparablement plus grands que ceux qui résulteraient des quantités de chaleur développées ou absorbées, s'il n'y avait pas de chaleur engendrée par le mouvement. Rumford avait déjà employé à peu près le même mode de raisonnement pour soutenir son opinion, mais il avait pris pour sujet de ses observations les corps solides, ce qui rendait ses arguments beaucoup plus faciles à attaquer. (FOX, apud., PETIT, 1968, p. 13).

Um golpe fatal foi dado à teoria química do calor pela leitura da breve memória no Instituto quando esteve em Paris. Novas experiências levam-me a olhar como uma verdade inegável que todos os fenômenos que não têm ligação com o calor radiante são apenas o resultado do *movimento vibratório* das moléculas de matéria. O calórico radiante se propaga, de acordo com este ponto de vista, pelas *vibrações do mesmo fluido* que, com maior velocidade, produz-nos a sensação de luz. Desta forma, a pilha voltaica não produzirá os efeitos do fogo [calor], a não ser pela excitação da corrente elétrica produzindo vibrações das partículas materiais. Os senhores Clément e Desormes me comunicaram um fato que eu ainda não contei a ninguém. Com o mesmo peso de vapor de água, e tomando a mesma força elástica e com a temperatura adequada à esta força elástica, produzirá sempre a mesma quantidade de calor. O senhor Despretz encontrou o mesmo resultado para outros líquidos. Agora, eu posso provar que a variação súbita do volume de um gás ou de um vapor, é produzida pelas mudanças de temperatura incomparavelmente maiores do que as quantidades resultantes das quantidades de calor cedido ou absorvido, se o calor não fosse gerado pelo movimento. Rumford já havia aplicado um raciocínio parecido para apoiar sua própria opinião, mas suas observações focaram nos corpos sólidos, tornando seus argumentos mais fáceis de serem atacados. (FOX, apud., PETIT, 1968, p. 13).

Os dois trechos em itálico nos dão uma visão muito boa sobre a posição de Petit em relação à produção e transmissão da força e da energia nos processos termodinâmicos. Petit deixa claro que sua defesa é de uma teoria ondulatória da propagação do calor por meio de *...vibrações do mesmo fluido...* Neste sentido observamos que suas concepções se aproximam muito mais dos físicos italianos Macedônio Melloni e Leopoldo Nobili do que das ideias de Gay-Lussac sobre o calórico. Porém, a utilização do termo calórico radiante nos dá a impressão de uma teoria híbrida, podendo abarcar os dois aspectos, o calórico radiante como corpúsculo material e calor radiante como um efeito ondulatório, ou seja, há uma partícula com massa que transfere energia através de ondas de calor. Fox (1968) assume que Petit rejeitou a teoria do calórico e advogou em causa da teoria vibracional do calor e, isto graças à palavra engendrée, que traduzindo para o português significaria gerado, referindo-se ao calor gerado pelo movimento (*chaleur engendrée par le mouvement*). Na opinião de Fox, Dulong percebeu que mudanças de temperatura eram acompanhadas de rápida compressão do gás ou pelo menos em parte há, durante o processo a conversão de calor em trabalho. (FOX, 1968, p. 14).

Isto posto, faremos a análise do artigo original de Dulong-Petit publicado em 12/04/1919 seguindo também de forma pormenorizada as críticas e observações publicadas por Robert Fox em seu artigo sobre o background da descoberta da lei que leva o nome dos físicos franceses. Este artigo é muito importante do ponto de vista histórico porque a partir de um artigo publicado por Albert Einstein em 1907 - *Planck's Theory of Radiation and the Theory of Specific Heat* (EINSTEIN, 1907, pp. 214-233), a teoria de Planck da radiação do corpo negro pôde ser utilizada para explicar o comportamento das substâncias materiais em termos de seus calores específicos. O artigo de Einstein foi recebido para publicação em 09/11/1906 e ele fez uma correção, recebida em 03/03/1907, ambos publicados na *Annalen der Physik*, com o título original - *Die Plancksche Theorie der Strahlung und die Theorie der spezifischen Wärme*. Uma posição sobre este trabalho de Einstein pode ser encontrada no livro *História da teoria quântica - a dualidade onda partícula de Einstein a De Broglie*. (MARTINS & ROSA, 2014, p. 57). Uma outra referência sobre Einstein entre 1902-1909 e a radiação do corpo negro pode ser encontrada no livro de Kuhn - *Black-body Theory and the Quantum Discontinuity (1894-1912)*. (KUHN, 1978).

Dulong e Petit começam o artigo enfatizando que o trabalho considerará um conjunto de leis relativas às proporções dos compostos químicos (corpos materiais) e sua constituição química. A concepção é a de que as pesquisas desenvolvidas por ambos parecem estar mais intimamente ligadas às ações de moléculas materiais individuais e os resultados positivos obtidos nos experimentos em relação aos obtidos em pesquisas anteriores se deve à teoria corpuscular, ou seja, Dulong e Petit no início do artigo defendem não uma teoria ondulatória da propagação do calor e sim uma explicação centrada na ideia de corpúsculo. Neste caso, a determinação dos calores específicos só poderia ser explicada pela teoria corpuscular da matéria e não ondulatória.

Os resultados de Dulong e Petit, para as propriedades da matéria dependem da ação do calor e, os calores específicos obtidos por eles quando comparados com os trabalhos anteriores de outros físicos pode dar maior amplitude do método para uma grande quantidade de substâncias materiais. Por meio de observações adequadas, eles pensavam ser possível compreender através de relações simples a ligação entre os vários fenômenos físicos relativos às trocas de calor. Eles acreditavam que este artigo traria à luz resultados que não foram demonstrados ainda. (DULONG-PETIT, 1819, pp. 396-397). Para Dulong e Petit.

“La détermination de cet élément important a été, comme l'on sait, l'objet des travaux de beaucoup de physiciens qui se sont, en général, efforcés d'étendre à un grand nombre de corps les méthodes qu'ils avaient ou imaginées ou perfectionnées.” (ibid., p. 397). “A determinação deste importante elemento [calor específico] foi, como se sabe, o objetivo do trabalho de muitos físicos que têm, em geral, trabalhado para estender a muitos corpos os métodos que tinham imaginado ou aperfeiçoado.” (ibid., p. 397).

Por exemplo, citando Irvine e Adair Crawford (1748-1795) que:

“[...] admettant que la quantité de chaleur contenue dans les corps est proportionnelle à leur capacité, en ont conclu que toutes les fois que la chaleur spécifique d'un composé se trouve plus grande ou moindre que la somme de celles de ses élémens, il doit se produire, au moment de la combinaison, une absorption ou un dégagement de chaleur.” (ibid., p. 397). “[...] supondo que a quantidade de calor no corpo seja proporcional à sua capacidade, concluimos que, sempre que o calor específico de um composto é maior ou menor do que a soma dos seus elementos, deve haver, no momento da combinação, a absorção ou a geração de calor.” (ibid., p. 397).

Dulong e Petit argumentam que este princípio proposto por Irving e Crawford se aplica à circunstâncias que acopanam mudanças no estado de agregação, como no caso em que Crawford utilizou a sua teoria do calor animal, que é contrária a um grande número fatos observados.

Em seguida, Dulong e Petit mencionam uma très-ingénieuse (muito engenhosa) hipótese feita pelo químico John Dalton (1766-1844). Segundo Dalton, “[...] les quantités de chaleur unies aux particules élémentaires des fluides élastiques seraient les mêmes pour chacun d’eux [...]” (ibid., p. 397) “[...] as quantidades de calor para as partículas elementares que unem os fluidos elásticos seriam as mesmas para cada um deles [...]” (ibid., p. 397). De acordo com a hipótese de Dalton, poder-se-ia a partir do conhecimento do número de partículas contidas num mesmo peso ou no mesmo volume de gases diferentes, calcular os calores específicos dos corpos (ibid., pp. 397-398). Porém, comparando os resultados de suas experiências com a hipótese de Dalton em relação à constituição dos gases verificaram que havia uma grande diferença, sendo impossível não rejeitar tais valores, pois Dalton partiu de uma hipótese puramente teórica e, concluindo que até este ponto ainda não fora possível determinar com precisão os calores específicos dos corpos. “Les tentatives faites jusqu’à ce jour, pour reconnaître quelques lois dans les chaleurs spécifiques des corps, ont donc été totalement infructueuses.” (ibid., p. 398). “As tentativas feitas até aqui, para determinar a lei dos calores específicos dos corpos, são totalmente infrutíferas.” (ibid., p.398). Criticaram a precisão da maioria das medidas que foram feitas por outros físicos, que pareciam confiar somente nos resultados obtidos por Laplace e Lavoisier (1743 – 1794). Apesar de pouco numerosos, os resultados experimentais publicados por Laroche e Berard foram considerados muito bons por Dulong e Petit, mas, somente para o caso dos fluídos elásticos, no entanto, para outras substâncias tais resultados estão em completa discordância com a maioria dos outros físicos (ibid., p. 398). O erro estimado seria da ordem de três a quatro vezes do que deveria ser.

O método utilizado por Dulong e Petit na determinação das capacidades (détermination des capacités) térmicas consistia no derretimento do gelo em um recipiente ou numa mistura de corpos com a água. De acordo com os dois cientistas uma quantidade maior de substâncias materiais misturadas poderia levar a resultados mais precisos. Mais precisamente, o método consistia em determinar as velocidades de resfriamento de diferentes corpos submetidos às mesmas condições; sabendo-se os calores específicos destes corpos seria possível deduzir o tempo de resfriamento. O primeiro cientista a aplicar este princípio foi Julius Robert von Mayer (1814-1878), que assegurou que as capacidades calóricas fornecidas por este método divergem muito pouco quando se mede para as

mesmas substâncias do que pelo método da mistura. Leslie adotou o mesmo método de Mayer, segundo Dulong e Petit, mas fez uma observação que não havia sido notada por eles: “[...] c’est celle de renfermer les corps sur lesquels on opère dans une enveloppe dont la nature soit toujours la même, afin d’éviter l’erreur qui proviendrait d’une inégalité dans le pouvoir raynant des surfaces.” (ibid., p. 399). “[...] colocar os corpos sobre os quais se está fazendo o experimento num local [recipiente] onde as condições naturais sejam sempre as mesmas, afim de se evitar o erro que seria originado de uma diferença fornecida pelas superfícies radiantes [refletoras].” (ibid., p.399). De acordo com ambos, as incertezas tanto de Mayer quanto de Leslie não são mais importantes do que aquelas que eles não levaram em consideração a “[...] l’inégale conductibilité des substances que l’on compare entre elles. L’influence de cette cause est d’autant moindre que le volume des corps qu’on emploie est plus petit, et que la déperdition de la chaleur s’effectue plus lentement.” (ibid. pp. 399-400). “A diferença na condutividade das substâncias quando comparada umas com as outras. A influência desta causa é ainda menor quando o volume do corpo em questão é menor, e a perda de calor é mais lenta.”(ibid. pp. 399-400). Dulong e Petit acreditavam que é difícil reconciliar os dois métodos, pois diminuindo a massa de um corpo, aumenta a velocidade de dissipação do calor. E, embora fossem feitas tentativas de unificar todas as causas que para uma determinada massa contribuem para a diminuição de temperatura durante o experimento, verificou-se que os diferentes graus de condutibilidade são influenciados mais sensivelmente pelas medidas das capacidades térmicas.

As observações experimentais da temperatura dos corpos tiveram como base a diferença entre a temperatura destes e a vizinhança, num intervalo que variou de 10^0 e 5^0 em relação à temperatura ambiente. Ambos estavam preocupados com a precisão nas medidas, pois qualquer erro poderia ocasionar em má interpretação dos resultados. O controle da temperatura na graduação do termômetro fora feito por meio de uma luneta microscópica, cuja capacidade de ampliação na visualização da medida da temperatura era muito boa, de acordo com Dulong e Petit, assegurando um erro em torno de meio centésimo de grau e, que produziria sobre o cálculo do calor específico do material um valor totalmente negligenciável. Mas, o fator que mais preocupou ambos foi manter a temperatura constante do meio ambiente rigorosamente a mesma para todos os casos, ou seja, obter um bom isolamento térmico durante a realização do experimento. Isto fora garantido pelo fato do recipiente possuir uma superfície interna (paredes internas) enegrecida e estar circundado com uma camada de gelo em processo de fusão.

Este mecanismo seria necessário para garantir o retardamento no resfriamento interno, sem deixar ocorrer perda na precisão da medida, possibilitando desta forma saber de fato quais seriam as formas (leis) de transmissão do calor, resultando disto que a velocidade de resfriamento dos corpos pode ser igual em todos os casos e, consideravelmente diminuída quando a superfície tem um poder radiante muito baixo, quando imersa no ar extremamente dilatado (rarefeito). Dulong e Petit, decidiram trabalhar experimentalmente com materiais sólidos triturando-os e deixando-os em estado de pó muito fino e, em seguida tornando-os densos (compactando-os) e confinando-os em um recipiente cilíndrico de prata, bem fino e de baixa capacidade térmica, com um termômetro colocado no eixo central para acompanhar a evolução do resfriamento. Em seguida, o recipiente cilíndrico foi colocado no centro de um invólucro contendo ar, cuja variação de

temperatura provocou uma tensão em sua superfície, dilatando-o em aproximadamente 2 mm, sendo reproduzido de maneira idêntica em cada caso.

A ideia central das medidas seria aferir as capacidades térmicas dos corpos mais densos, tais como, o ouro, a platina, massas que não ultrapassam 30 g, e cujo resfriamento é mais rápido, durando em média 15 minutos, possibilitando com isso a obtenção do comportamento empírico do fenômeno e posteriormente uma explicação teórica. Abaixo segue a tabela com os valores obtidos por Dulong e Petit para diversos materiais.

Tabela 5 - Tabela de medidas dos calores específicos da água em função dos pesos relativos dos átomos e do produto de cada átomo pela capacidade térmica correspondente (1819, p. 403)

CALORES ESPECÍFICOS (1).	PESOS RELATIVOS DOS ÁTOMOS (2).	PRODUTOS DOS PESOS DE CADA ÁTOMO PELA CAPACIDADE TÉRMICA CORRESPONDENTE
Bismuto, 0, 0288	13, 30	0, 3830
Chumbo, 0, 0293	12, 95	0, 3794
Ouro, 0, 0298	12, 43	0, 3704
Platina, 0, 0314	11, 16	0, 3740
Estanho, 0, 0514	7, 35	0, 3779
Prata, 0, 0557	6, 75	0, 3759
Zinco, 0, 0927	4, 03	0, 3736
Telúrio, 0, 0912	4, 03	0, 3675
Cobre, 0, 0949	3, 957	0, 3755
Níquel, 0, 1035	3, 69	0, 3819
Ferro, 0, 1100	3, 392	0, 3731
Cobalto, 0, 1498	2, 46	0, 3685
Enxofre, 0, 1886	2, 011	0, 3780

A lei que pode ser inferida é a de que existe uma relação, de acordo com os dados da tabela acima, entre os calores específicos de diferentes corpos simples e os pesos relativos de seus átomos, que podem ser deduzidos das quantidades ponderáveis das substâncias elementares de que são formadas. Esta lei foi obtida por Dulong e Petit após quelques années (alguns anos) da determinação das relações de proporção da maioria dos compostos químicos à época, não restando dúvidas quanto às pequenas incertezas de medida. Os números entre parênteses no quadro acima referem-se respectivamente: (1) La chaleur spécifique de l'eau est prise pour unité; (2) Le poids de l'atome d'oxigène est supposé égal à un. (1) Calor específico da água tomado como unidade; (2) Peso do oxigênio suposto igual a um. (ibid., p. 403).

Um trabalho fundamental é o artigo já mencionado acima de Robert Fox (1968). No tópico 2, The origins of the Law - As origens da lei, há uma discussão sobre as incertezas em torno de como a lei de Dulong e Petit fora descoberta, apontando um elemento de análise histórica importante. O químico francês Jean-Baptiste Dumas (1800-1884), à época com apenas 19 anos e, conhecido por seus trabalhos em análise e

síntese orgânica admitiu que a lei de Dulong e Petit deve mais à François Arago, do que aos dois anteriores. Numa trabalho publicado por Dumas na *Mém. Acad. Sci.*, xlii (1883), p. xlviii - “Éloge historique de Henri-Victor Regnault”, Fox transcreveu para o seu artigo o texto abaixo:

Le lundi 5 avril 1819, date mémorable, Petit...montrait, en confidence, à son beau-frère Arago,² un chiffon de papier, sur lequel se trouvaient inscrits les rapports selon lesquels les corps simples se combinent, et les quantités de chaleur exigées par chacun d’eux pour s’échauffer d’une manière égale sous le même poids. Au premier aspect, c’était le désordre; mais, en multipliant pour chacun de ces corps les deux chiffres l’un par l’autre, tous les produits se trouvaient égaux. Une heure après, l’illustre secrétaire perpétuel,³ convaincu que Dulong, toujours hésitant, pourrait s’opposer à la divulgation de cette belle loi, en entretenait ses confrères, par une indiscretion calculée.⁴ Huit jours plus tard, les deux collaborateurs l’énonçaient devant l’Académie elle même ... (FOX, apud., DUMAS, 1968, p. 2).

Segunda-feira 5 de abril de 1819, data memorável, Petit... apresentou, em segredo, ao seu cunhado *Arago*, um pedaço de papel, sobre o qual se encontravam os relatórios de como os corpos simples se combinam, e as quantidades de calor exigidas para que cada um se aqueça de igual maneira e tendo o mesmo peso. A princípio, o estado parecia desordenado, mas ao se multiplicar as duas colunas entre si, todos os produtos levavam ao mesmo resultado. Uma hora depois, o ilustre secretário perpétuo, convencido de que Dulong, sempre hesitante, poderia se opor à divulgação desta bela lei, mantida pelos seus colegas, por uma indiscrição calculada. Oito dias depois, os dois colaboradores anunciaram eles mesmos à Academia... (FOX, apud., DUMAS, 1968, p. 2).

Petit e Arago eram cunhados, suas esposas eram irmãs e, isso talvez tivesse tido alguma interferência em relação à proposta da lei. De qualquer maneira é uma situação que requer um pouco mais de investigação, pois, a carta de Dumas serve como um indício de que a descoberta da lei não foi algo natural, revelando aspectos da pesquisa científica e seus atores em relação à autoria da lei.

Na carta Dumas comenta que: “Au premier aspect, c’était le désordre; mais, en multipliant pour chacun de ces corps les deux chiffres l’un par l’autre, tous les produits se trouvaient égaux.” “À princípio, o estado parecia desordenado, mas ao se multiplicar as duas colunas entre si, todos os produtos levavam ao mesmo resultado.” Dulong e Petit observam que: “[...] On arrivera donc au résultat cherché en multipliant chacune des capacités déduites de l’expérience par les poids de l’atome correspondant. Ce sont ces divers produits que l’on a réunis dans la dernière colonne du tableau.” (ibid. p. 404). “[...] Assim, chega-se ao resultado desejado, multiplicando cada uma das capacidades obtidas da experiência pelo peso do átomo correspondente. São esses produtos que foram reunidos na última coluna da tabela.” (ibid. p. 404). De fato, se se multiplicar os resultados da coluna 1 com os valores da coluna 2, obtém-se uma coluna de valores constantes que correspondem à capacidade de absorção e transferência de calor num processo de troca. Porém, há dois erros no cálculo da terceira coluna da tabela que parecem ter passado despercebidos por

Dulong e Petit, e que foi notado e comentado por Robert Fox (1968, p. 9), por exemplo, o produto correto que se obtém para a Platina é: $0,0314 \times 11,16 = 0,350424$, que difere em 0,023576 do valor publicado na tabela. Na coluna da tabela 5 abaixo refizemos os produtos e colocamos os valores na terceira coluna de forma integral, mantendo ao máximo as casas decimais.

Tabela 6 - Tabela de cálculos corretos da Tabela 5 (valores da terceira coluna)

Fonte: O autor

Elemento	Valor correto	Valor original
Bismuto	0, 38 304	0, 3830
Chumbo	0, 379 435	0, 3794
Ouro	0, 370 414	0, 3704
Platina	0, 350 424	0, 3740
Estanho	0, 37 779	0, 3779
Prata	0, 375 975	0, 3759
Zinco	0, 373 581	0, 3736
Telúrio	0, 367 536	0, 3675
Cobre	0, 3 755 193	0, 3755
Níquel	0, 381 915	0, 3819
Ferro	0, 37 312	0, 3731
Cobalto	0, 368 508	0, 3685
Enxofre	0, 378 068	0, 3780

Pode-se observar que há dois valores que divergem da tabela original; a partir da segunda casa após a vírgula, a Platina é um dos elementos que apresenta valor divergente; já o Estanho apresenta um erro no valor da terceira casa após a vírgula. O erro cometido na determinação numérica do Estanho é menos grosseiro do que o cometido para a Platina, que apresenta uma diferença percentual razoável em relação à medida original. Robert Fox ao comentar os valores da tabela em seu artigo escreve que os cientistas franceses para chegar à lei utilizaram os valores para os pesos atômicos obtidos pelo químico sueco Jöns Jacob Berzelius (1779-1848) em seu *Essai sur les Proportions Chimiques*, publicado em 1819, cuja origem seria o *Lärbok i Kemien* (Livro didático de química) de 1818. De acordo Fox, os pesos atômicos para oito casos foram reduzidos à metade. Porém, para outros três elementos, frações simples de seus pesos atômicos foram utilizadas. Para a Platina e para o Enxofre, Dulong e Petit não fizeram modificações, embora, o valor original obtido por Berzelius (12,15) seja diferente do utilizado na tabela 5 (11,16) (Fox, 1968, p. 9), dando um resultado diferente para o produto. Este erro estaria, segundo Fox, associado a algum erro de impressão (misprint). (ibid., p. 9) em relação ao peso da Platina. Fox sugere a leitura do artigo - The history and the prehistory of the law of Dulong and Petit as applied to the determination of atomic weights, de J. W. Van Spronsen (1969).

1.5.1 Objeções à teoria do calórico e o enfraquecimento da teoria ondulatória do calor

Neste tópico trataremos especificamente de dois aspectos relevantes a uma possível construção teórica do éter na termodinâmica que ficou relegada a um segundo plano, pois, não foi possível verificar a sua existência até 1887. Temos dois pontos controversos, o abandono ou as objeções à teoria do calórico e o declínio da teoria ondulatória do calor. Consideramos estas duas características da termodinâmica como fundamentais para a compreensão do processo de transferência de energia através do éter, sabendo que Henri Poincaré em seu artigo de 1912, a ser comentado no capítulo 3, se propõem a construir tal teoria.

Discutindo primeiramente as objeções à teoria do calórico seguiremos com o trabalho original de Dulong e Petit (1819), confrontando com os artigos de Robert Fox (1968) e Stephen G. Brush (1970) para compreender melhor se os físicos franceses se posicionaram em defesa da teoria do calórico ou na defesa da teoria ondulatória do calor e, se neste trabalho há algum aspecto que mencione o éter como substância que transfere energia na combinação das substâncias simples. De qualquer forma, temos duas ideias paralelas neste período (1800-1850) para o processo de transmissão de energia termodinâmica, o conceito de calórico como partícula material e a propagação do calor radiante, ou seja, um efeito ondulatório. É pouco provável que tenhamos uma teoria completa de síntese entre o corpúsculo calórico e a propagação ondulatória do calor neste período. Dentre os principais formuladores da explicação mecânica do calor, Carnot, Clausius, Gibbs, Boltzmann, Maxwell, Poincaré, Boussinesq, somente os dois últimos parecem ter se preocupado com este elemento de forma mais efetiva. No entanto, uma síntese onda-partícula levando em consideração os aspectos termodinâmicos fora conseguida posteriormente entre 1922 e 1924 por Louis de Broglie, que obviamente foi influenciado por Poincaré e provavelmente leu o artigo de 1912, embora, Roberto Martins acredite que Louis de Broglie possa não ter lido Poincaré. Se assim o fez, porque o éter não aparece em sua teoria, ou aparece, mas não se percebe! A esta altura a mecânica quântica já estava ganhando corpo e o éter talvez nem fosse necessário ou fora substituído pela noções relativísticas de espaço-tempo.

Em Dulong e Petit (1819) há a tentativa de justificar os pesos atômicos em função do número de partículas que estes contém, associando a tabela das capacidades térmicas com os pesos atômicos correspondentes, “[...] On arriera donc au résultat cherché en multipliant chacune des capacités déduites de l’expérience par le poids de l’atome correspondant.” (Dulong e Petit, 1819, p. 404). “Desta forma, chegamos ao resultado desejado multiplicando cada uma das capacidades obtidas da experiência pelos respectivos pesos atômicos.” (Dulong e Petit, p. 404, 1819). Concluem com isto que devido à simplicidade com que obtiveram os resultados dos calores específicos e sua importância para o desenvolvimento posterior da física será possível generalizar a lei e expandi-la para

um número maior de átomos. Realmente a lei é simples, ela afirma que: [*Les atomes de tous les corps simples ont exactement la même capacité pour le chaleur*]. (ibid., p. 405). [*Os átomos de todos os corpos simples tem exatamente a mesma capacidade para o calor*]. (ibid., p. 405). Esta afirmação se não fosse originada de resultados meticulosamente experimentais seria muito forte e sua generalização requereria talvez um aparato matemático muito sofisticado. Na época isto não foi possível, mas Einstein explicou-a em seu artigo de 1907 utilizando a lei de Planck.

Ambos mostraram-se duvidosos em função da incerteza para se obter corretamente os pesos específicos, caso em que a lei poderia sofrer alteração quando se adotasse a densidade de partículas nos átomos elementares. Porém, em seguida afirmaram que: “La loi que nous venons d’énoncer paraît être indépendante de la forme qu’affectent les corps, pourvu toutefois qu’on les considère dans les mêmes circonstances.” (ibid., p.406). “A lei que acabamos de afirmar parece ser independente da forma com que os corpos são afetados, desde que eles sejam considerados sob as mesmas circunstâncias.” (ibid., p.406).

De acordo com Dulong e Petit, suas conclusões sobre as determinações dos calores específicos dos sólidos estão baseadas nas experiências de Laroche e Berard que calcularam estes calores específicos para os gases. Laroche e Berard determinaram os calores específicos para o gás oxigênio e para o azoto (gás nitrogênio) que estão, “[...] s’accorder rigoureusement avec notre loi, que d’une quantité inférieure aux erreurs probables dans ce genre d’expériences. Le nombre relatif au gaz hydrogène trouve, il est vrai, un peu trop faible.” (ibid., p. 406). “[...] concorda exatamente com a nossa lei, com uma quantidade inferior de erros prováveis para este gênero de experiência. O número relativo encontrado para o gás hidrogênio, é de fato, um pouco menor.” (ibid., p. 406). Dulong e Petit analisaram os dados e concluíram que a rapidez do gás hidrogênio permite que ele esteja em equilíbrio térmico com os corpos ao seu redor, quando comparado com outros fluidos elásticos. Ambos acreditavam que se a lei dos calores específicos pudesse ser determinada para substâncias elementares, seria importante, então, determiná-la também para as substâncias compostas, ou seja, a lei tem caráter geral para qualquer grau de condutibilidade ou estado de agregação molecular e, mostra que as relações de proporcionalidade da substância podem ser consideradas constantes.

[...] quand on cherche à remonter de ces déterminations à celle de la chaleur spécifique de chaque atome composé, par une méthode analogue à celle que nous avons indiquée plus haute pour les corps simples, on se trouve bientôt arrêté par le nombre de suppositions également vraisemblables entre lesquelles il faut choisir. (ibid., p. 40). [...] quando tentamos determinar o calor específico de cada átomo composto, por um método análogo ao que indicamos acima para corpos simples, ficamos presos por um número de suposições igualmente verdadeiras entre aquelas que escolhemos. (ibid., p. 40).

Embora utilizem de certa maneira um mecanismo de cálculo dos pesos específicos dos átomos, admitem que tais determinações não obedecem a uma regra certa e, por razões que são puramente arbitrárias, sendo assim, passíveis de serem modificadas.

Apesar destas dificuldades e, em certo sentido da falta de precisão nos cálculos, ambos acreditavam que com esta nova ordem de considerações seria possível aplicar a

regra para um grande número de corpos. Não se trata de abstraction (abstração), de suposições particulares, mas de resultados de observações do comportamento termodinâmico dos átomos. Uma outra consequência deduzida da experiência para a teoria geral das ações químicas é que:

[...] c'est que les quantités plus ou moins grandes de chaleur qui se développent au moment de la combinaison des corps n'observent aucun rapport avec la capacité des élémens, et que, dans le plus grand nombre de cas, cette perte de chaleur n'est suivie d'aucune diminution dans la capacité des composés qui en résultent. (ibid., p. 408). [...] é que quantidades maiores ou menores de calor que variam no momento da combinação dos corpos não mantém qualquer relação com a capacidade dos elementos e, na maioria dos casos, esta perda de calor é seguida de uma diminuição da capacidade dos compostos resultantes. (ibid., p. 408).

Assim, numa combinação entre o oxigênio e o hidrogênio ou entre o chumbo e o enxofre, os quais produzem grande quantidade de calor, tendo como subprodutos água e sulfeto de chumbo, as capacidades térmicas mantêm-se constantes.

Dulong e Petit admitem ser difícil conciliar estes fatos com as ideias geralmente aceitas sobre a produção de calor nos fenômenos químicos, neste caso, dever-se-ia admitir a existência do calor entre os corpos sob duas formas diferentes, de acordo com a diferença em suas constituições atômicas, o que os tornaria independentes em relação ao calor específico, ou seja, este seria uma consequência da natureza química do material e, não do estado de agregação molecular.

Em (Dulong-Petit, 1819, p. 409), eles afirmam ser a combustão um modo de ação química e, consequentemente seria inútil tentar encontrar uma *théorie plausible* (teoria plausível) deste modo de produção de calor, pois os trabalhos de Lavoisier haviam contribuído muito com as explicações deste fenômeno. Lavoisier estudou o comportamento do oxigênio no estado gasoso e seu processo de formação baseando-se nas ideias de Joseph Black (1728-1799), físico e químico escocês, sobre o calor latente. A ideia básica era que o calor liberado durante a combustão era proveniente da mudança de estado do oxigênio. Em seguida, observam que Laplace tentou oferecer argumentos favoráveis às conjecturas propostas acima, generalizando-as para qualquer substância. De fato, a experiência mostra que uma mesma quantidade de oxigênio combinando sucessivamente com o fósforo, o hidrogênio e o carbono libera mais calor na primeira reação, do que na segunda e, mais na segunda do que na terceira, ou seja, o calor liberado na combustão do fósforo libera mais energia do que na combustão do hidrogênio e carbono respectivamente, sendo que a substância material na primeira é um sólido, na segunda é um líquido e na terceira é um gás. Por outro lado, ambos admitem que o calorique latent (calor latente) do oxigênio deve ser superior ao de outros fluidos elásticos. Uma dificuldade que apontaram diz respeito ao ácido nítrico, no qual, o oxigênio perde a propriedade de elasticidade, ou seja, perde a forma de fluido elástico, decompondo-se em menor quantidade quando reage com corpos combustíveis, que resulta numa quantidade de calor ligeiramente diferente do peso do oxigênio no estado gasoso. Este fato mostra, de acordo com Dulong-Petit, que as explicações anteriores eram duvidosas e já deveriam ter sido observadas, restringindo de

certa forma a generalização da lei. A explicação para esta diferença de estado do oxigênio nas diferentes combinações químicas poderia estar no fato de que este retém grande quantidade de calor, permitindo-lhe permanecer no estado de fluido elástico. A conclusão de Dulong e Petit centrava-se no fato de que em observações posteriores realizadas com o auxílio da teoria vigente não havia explicação do porque em certas combinações este reter quantidade de calor superior a que reteria em estado livre, além de não explicar as explosões provocadas pela mistura de cloreto de potássio com diversos combustíveis, ou as explosões espontâneas de l'euchlorine de M. Davy (Humphrey Davy - 1788-1829) e, também não explicar a formação de cloreto e iodo de nitrogênio.

Chegam, então, a uma importante conclusão acerca do estabelecimento da lei e sua generalização para as combinações entre os vários tipos de átomos em relação às trocas de calor com suas respectivas estruturas materiais e a liberação de calor. A palavra utilizada na linguagem da química, segundo Dulong-Petit, seria: *condensation* (condensação).

On a ensuite étendu cette explication à toutes les combinaisons, et l'on a regardé comme un principe suffisamment établi, qu'un même corps, en se combinant avec un certain nombre d'autres, pouvait abandonner une partie plus ou moins considérable de sa chaleur propre, selon que, dans chaque cas, les divers degrés d'affinité des élémens en contact déterminaient un rapprochement plus ou moins intime entre leurs molécules. (ibid., p. 410).

Extendemos essa explicação para todas as combinações, e consideramos como um princípio suficientemente estável, de que o mesmo corpo, combinando com uma série de outros poderia liberar uma parte mais ou menos considerável do seu próprio calor, considerando em cada caso, os diferentes graus de afinidade dos elementos em contato, determinado por uma conexão mais ou menos íntima entre as ligações de suas moléculas. (ibid., p. 410).

Adotada em toda a França, muitos físicos estrangeiros assinalaram sua inexatidão e sugeriram modificações em vários pontos, mas sem uma prova matemática rigorosa que justificasse a relação entre a constância do produto da massa atômica pelo calor específico nos sólidos. De acordo com Cássio Laranjeiras esta demonstração rigorosa teria sido estabelecida pela primeira vez por Boltzmann em seu artigo de 1866: *Über die mechanische bedeutung des zweiten hauptsatzes der wärmetheorie - Sobre o significado mecânico da segunda lei da teoria termodinâmica*. Num trecho bem explícito, Laranjeiras (2002) afirma que:

Ao final do seu artigo, Boltzmann realizou o cálculo da desagregação de Clausius, que culminou com aquilo que poderíamos chamar de a primeira prova teórica da lei de Dulong-Petit, que estabelece a constância do produto da massa atômica pelo calor específico nos sólidos, independentemente da natureza da substância. (LARANJEIRAS, 2002, p. 91).

Acima já mencionamos que Einstein utilizou em 1907 a teoria quântica ou a hipótese de Planck da radiação do corpo negro para explicar de forma analítica a lei de

Dulong-Petit. Mas, de acordo com Laranjeiras o primeiro a explicitá-la matematicamente foi Boltzmann em 1866, portanto, 41 anos se passaram até uma nova tentativa de teorizar uma lei empírica extremamente importante para a compreensão da estrutura da matéria em termos mecânicos e térmicos. Alguns detalhes da demonstração serão estudados no capítulo 2 desta tese, onde faremos a comparação do enunciado da lei de Dulong-Petit: *Os átomos de todos os corpos simples tem exatamente a mesma capacidade para o calor*, com as conclusões de Boltzmann da prova analítica (LARANJEIRAS, 2002). Boltzmann escreveu a equação (1) mostrando que: o produto do calor específico pela massa atômica é o dobro daquele para o caso de gases absolutos a volume constante [gás ideal].

$$\frac{\alpha\gamma}{n} = 2 \quad (1)$$

Onde α representa a massa atômica ou massa molecular no caso de moléculas poliatômicas, n é o número de átomos de cada molécula e γ é a capacidade de calor ou modernamente calor específico. (LARANJEIRAS, 2002, p. 93). A demonstração é longa e exigiria a compreensão de argumentos envolvendo os princípios de mínima ação da óptica (Fermat) (Pierre de Fermat - 1601-1665) e da mecânica (Maupertuis) (Pierre Louis Moreau de Maupertuis - 1698-1759). Este aspecto é importante historicamente porque Louis de Broglie “retomou” estes mesmos princípios para fundamentar sua Mecânica Ondulatória para os átomos de matéria, em particular os elétrons, uma das linhas de interpretação da mecânica quântica, mostrando o comportamento dos átomos materiais com a introdução da cinemática relativística de Lorentz, Poincaré e Einstein, dando caráter físico àquilo que pareciam à época, em 1905, com as publicações de Einstein, somente equações matemáticas sem nenhum sentido.

Retornando ao artigo de Dulong e Petit de 1819, verificamos que há influência de Lavoisier nas pesquisas de ambos em relação às combinações químicas:

On voit donc que les diverses explications relatives au développement de la chaleur dans les combinaisons chimiques se réduisent à de simples assertions dérivées de la première hypothèse de Lavoisier. (DULONG e PETIT, 1819, p. 411). Isto mostra que as várias explicações relacionadas com o comportamento do calor nas combinações químicas são reduzidas a meras afirmações derivadas da primeira hipótese de Lavoisier. (DULONG e PETIT, 1819, p. 411).

A primeira hipótese ou lei da conservação da massa não é citada por eles, mas pode ser encontrada nas obras de Lavoisier nas referências bibliográficas.

Com os resultados obtidos pelos experimentos, eles acreditavam que as propriedades do calor específico para os corpos simples e para os corpos compostos não permitiria mais supor que devesse, nas ações químicas, ser produzido por mudanças de

estado ou pela combinação das moléculas materiais, mas se explicaria de uma maneira um pouco mais satisfatória. Davy provou que o estado de explosão - violent ignition (ignição violenta), de um pedaço de carvão colocado entre os pólos de uma pilha e inserido em um determinado gás não combustível, após longo tempo de atividade, não causou qualquer alteração no pedaço de carvão. Desta forma, sentem-se à vontade para concluir também com o auxílio das experiências galvânicas realizadas pelo químico sueco, Wilhelm Hisinger (1766-1852), Berzelius e Davy que:

[...] tous les corps qui si combinent se trouvent, l'un par rapport à l'autre, au moment de la combinaison, précisément dans les mêmes conditions électriques que les deux poles d'une pile. N'est-il donc pas probable que la même cause qui produit l'incandescence du charbon, dans la belle expérience que nous venons de citer, est aussi celle qui élève plus ou moins la température des corps pendant l'acte de la combinaison? C'est du moins un rapprochement fondé sur les plus fortes analogies, et qui mérite d'être suivi dans toutes ses conséquences. (ibid., 1819, p. 412).
 [...] todos os processos de ligação entre os corpos, estão um em relação ao outro, no momento da combinação, precisamente nas mesmas condições elétricas dos dois pólos de uma bateria. É, portanto, improvável que a mesma causa que produz o brilho do carvão na bela experiência que citamos, seja também aquela que eleva mais ou menos a temperatura do corpo durante o ato de combinação? Isto é, pelo menos, uma aproximação com base em fortes analogias, e que merece ser seguida em todas as suas consequências. (ibid., 1819, p. 412).

No final do artigo de 1819 eles admitem que estão longe de obter um resultado geral, mas que:

Nous sommes loin de prétendre, toutefois, que les changemens de constitution qui sont le résultat des combinaisons chimiques n'aient aucune part dans le développement de la chaleur qui les accompagne; nous voulons dire seulement que, pour les combinaisons très énergiques, cette cause ne produit, en général, qu'une très-petite partie de effet total. (ibid., 1819, p. 412). Nós estamos longe de afirmar, no entanto, que as mudanças de constituição resultantes das combinações químicas não tenham qualquer influência na produção de calor que as acompanha; admitimos somente que elas ocorrem para combinações muito energéticas, esta causa, em geral, é somente uma parte pequena do efeito total. (ibid., 1819, p. 412).

Uma outra aplicação que ambos consideravam muito importante é que se poderia conhecer o valor exato dos pesos específicos dos átomos, determinando com exatidão a densidade própria [absoluta] dos corpos materiais e calcular as distâncias entre os átomos. Estes cálculos são extremamente importantes para justificar e corroborar as teorias físicas vigentes no período, permitindo estabelecer um grau de comparação entre as distâncias das partículas e explicar determinados fenômenos para a maioria dos elementos novos. Um exemplo seria a explicação dos processos de dilatação que ocorre com os materiais em seus três estados físicos conhecidos até então. Ambos estavam certos de que existem relações simples entre a capacidade de dilatar (dilatabilités) dos líquidos e as distâncias entre as partículas que o compõem.

Uma observação que fizeram no final do artigo (ibid., p. 413) é que Gay-Lussac revelou resultados importantes sobre a identidade das contrações (contraction) na combustão do enxofre e do álcool, a partir dos seus respectivos pontos de ebulição e que estaria em acordo com seus próprios resultados. Estes dois líquidos possuem algumas particularidades a serem consideradas, por exemplo, à mesma temperatura os dois líquidos apresentam distâncias intermoleculares quase que exatamente as mesmas. Obviamente como em qualquer finalização de trabalho, restam dúvidas a serem esclarecidas e novas pesquisas se fazem necessárias para apurar (éclairci) o comportamento dos calores específicos nos corpos, bem como todas as consequências que podem conduzir ao conhecimento mais preciso sobre a constituição dos corpos. (ibid., p. 413).

1.5.2 Robert Fox e as implicações da descoberta de Dulong-Petit

Fox (1968) descreve com detalhes significativos como foram os precedentes históricos envolvendo a descoberta desta lei que pode ser considerada de extrema importância para os desenvolvimentos posteriores da física, principalmente da termodinâmica e da teoria quântica, permitindo compreender como a estrutura da matéria e seu comportamento termodinâmico foram estudados por físicos e químicos no período. Analisa também se os dois físicos franceses souberam como romper com a teoria do calórico, introduzindo o calor como uma entidade originada de vibrações e, conseqüentemente de propagações ondulatórias no éter. Portanto, o trabalho publicado por Fox ajuda a elucidar aspectos importantes de como o conceito do calor específico apareceu na física. A leitura de ambos os trabalhos, Dulong e Petit (1819) e Fox (1968), pode servir como argumento fundamental numa transposição didática em sala de aula, levando o estudante a ter uma visão mais contextualizada sobre o surgimento e evolução de um conceito ou uma teoria científica.

Ao final do artigo, Fox chega às seguintes conclusões de como esta lei foi estabelecida: 1) Acaso - Dulong e Petit *não* descobriram a lei como resultado de um programa de pesquisa bem planejado, mas, de forma inesperada, trabalhando sobre a resolução de problemas tradicionais; 2) Influência - É possível que a visita de Berzelius em 1818 e 1819 tenha incentivado ambos na procura da lei dos calores específicos, embora eles não tivessem sido capazes de romper com a teoria do calórico, a despeito de suspeitarem de que a teoria poderia ser falsa; 3) Convicção - ambos mostraram-se extremamente convictos após a descoberta de 1819 de suas explicações sobre a natureza do calor e a teoria atômica e, isto estaria ligado às novas medidas realizadas neste artigo de 1819; 4) Espírito crítico - Fox considera que este trabalho de Dulong e Petit expressa de alguma forma o novo espírito crítico da ciência física francesa, que entre 1815-1820 não apresentava este aspecto. Isto fica claro através do aparecimento súbito de Dulong em 1819 como um campeão na defesa da teoria atômica apesar de seu engajamento à química de Berthollet e, através de uma exposição de Petit aos estudantes da École Polytechnique sobre as propriedades do calórico, mas, sem fazer qualquer menção à teoria vibracional.

Estes aspectos levantados por Fox revelam ao que parece certa posição ambígua de Dulong e Petit na adoção de um modelo teórico que explicasse as propriedades das interações da matéria e, também de sua natureza, ou seja, observa-se que o estudo desenvolvido por ambos neste artigo de 1819 apesar de estar voltado para uma análise e interpretação atômica, não se pode descartar que tinham crenças na teoria ondulatória ou vibracional. Abaixo segue um trecho do artigo do Fox que facilita na compreensão dos acontecimentos históricos acerca da lei de Dulong-Petit e das teorias vigentes: corpuscular e vibracional.

But this is not the only evidence of change. We should recall that the period 1815-1820 also saw the young Augustin Fresnel's first attempts to establish his wave theory of light against the prevailing corpuscular advocated by Laplace and by his two closest disciples, Jean-Baptiste Biot and Poisson. Since Fresnel numbered among his earliest converts Arago, Petit and Dulong and since he was himself critical of the traditional versions of the caloric theory, the views which these men adopted on the important questions of the nature of heat, the nature of light and the atomic theory have a marked unifying theme. Clearly the case for seeing the work of Arago, Petit, Dulong and Fresnel as forming anything resembling a concerted movement would need to be made at far greater length than is possible here, but it is hoped that enough has been said at least to suggest, if not to establish, a broader context in which Dulong and Petit's work might meanfully be interpreted. (FOX, 1968, pp. 21-22).

Mas esta não é a única evidência da mudança. Recordemos que o período de 1815-1820 também presenciou as primeiras tentativas do jovem Augustin Fresnel para estabelecer sua teoria ondulatória da luz contra a prevalecente teoria corpuscular defendida por Laplace e por seus dois discípulos mais próximos, Jean-Baptiste Biot e Poisson. Desde Fresnel um dos primeiros a converter Arago, Petit e Dulong e sendo ele próprio crítico das versões tradicionais da teoria do calórico, os pontos de vista que estes homens adotaram sobre questões importantes da natureza do calor, da natureza da luz e da teoria atômica, tem um marcante sentido unificador. Claramente para poder considerar os trabalhos de Arago, Dulong-Petit e Fresnel como formando algo semelhante a um movimento unificado seria necessário estender muito mais este artigo, porém, espera-se que o muito que foi dito aqui, pelo menos, sugira, se não para estabelecer, num contexto mais amplo, o real significado em que o trabalho de Dulong e Petit está inserido. (FOX, 1968, pp. 21-22).

O texto acima mostra claramente uma posição de mais proximidade de Dulong e Petit com a teoria ondulatória do calor, pois, como descrevemos no artigo de 1819, ambos estavam inclinados a abandonar a teoria do calórico, embora, não apareça de forma tão explícita uma definição precisa sobre o calor específico. Seria este um processo ondulatório que depende do estado vibracional da molécula ou do próprio átomo? Se puder ser definido desta forma, teríamos estruturas microfísicas não rígidas e, as próprias moléculas nada mais seriam do que estados vibracionais, ou pontos geométricos vibrando no espaço de interação. De qualquer forma, neste período, seria inevitável a presença do

éter para explicar os efeitos termodinâmicos.

Um estudo interessante a se fazer seria comparar os artigos de Dulong e Petit de 1819 - *Sur quelques points importants de la théorie de la chaleur*, com o trabalho de Boltzmann de 1866 - *Über die mechanische bedeutung des zweiten hauptsatzes der wärmetheorie* e o artigo de Einstein de 1907 - *Die Plancksche Theorie der Strahlung und die Theorie der spezifischen Wärme - Planck's theory of radiation and the theory of specific heat*, juntamente com os trabalhos de Macedônio Melloni, pois eles foram fundamentais para o desenvolvimento da termodinâmica e uma possível teoria envolvendo o éter.

Os trabalhos de Planck de 1900, de Einstein de 1907, assim como as críticas de Poincaré aos teoremas termodinâmicos de Boltzmann podem mostrar como a teoria quântica inicialmente fundamentou-se a partir da termodinâmica, apesar do éter ter sido preterido por Einstein e mantido por Poincaré como meio propagador da energia-momento entre a radiação e a matéria. Acreditamos que os capítulos 2 e 3 desta tese, dedicados respectivamente a Boltzmann e a Poincaré, podem fornecer argumentos históricos da relevância destes dois cientistas para a origem da teoria quântica. Poderíamos fazer as seguintes indagações: 1) A teoria do calórico prevaleceu nas ideias dos cientistas? 2) O que aconteceu com a teoria do calor radiante? No capítulo 2, a análise dos trabalhos de Boltzmann, mostra que a resposta à estas duas questões é negativa. Boltzmann, introduziu, a partir das ideias de Clausius, Maxwell e Gibbs novos elementos teóricos que o distanciam das ideias do calórico e da teoria do calor radiante. A ideia central da teoria cinético-molecular de Boltzmann está na interpretação das leis da termodinâmica a partir da probabilidade da entropia de um sistema mecânico (gás ideal) e da estatística.

CAPÍTULO 02

2. A TEORIA DE BOLTZMANN E SUA INFLUÊNCIA SOBRE PLANCK

2.1 Introdução

Neste capítulo, mostraremos como as críticas de Poincaré aos teoremas de Boltzmann, da termodinâmica, foram fundamentais para a implementação da teoria quântica. Tentaremos entender até que ponto o físico austríaco exerceu influência sobre Planck possibilitando a uma parte da física, a mecânica newtoniana, seguir um novo caminho e adquirir autonomia. É preciso ter cautela e estar consciente de que escrever sobre Boltzmann não é tarefa fácil; seguindo as percepções de Einstein e de Poincaré, a leitura dos trabalhos de Boltzmann apresenta grande dificuldade pela sua falta de clareza e profundidade filosófica. O mais importante é sabermos que os seus trabalhos foram fundamentais não só para a construção da nova física, influenciando Planck, mas também, para o desenvolvimento de futuras interpretações estatísticas no âmbito microscópico da matéria.

Há muitos trabalhos descrevendo de forma detalhada o programa de pesquisa de Ludwig Eduard Boltzmann (1844-1906), por exemplo, as teses defendidas na USP (LARANJEIRAS, 2002) e na L'Université de Paris VII (VIDEIRA, 1992) e (AURANI, 1992) mostram pontos importantes deste programa e de suas implicações para o desenvolvimento histórico e filosófico da física. O programa epistemológico de Boltzmann sofreu a influência (KUHN, 1978) de físicos como Rudolf Clausius (1822-1888), James C. Maxwell (1831-1879) e Josiah W. Gibbs (1839-1903) e traduz o universo mecanicista no qual ele está inserido. A construção de sua Teoria Cinética dos Gases foi utilizada como fundamentos na explicação do microuniverso molecular.

Antes de iniciarmos a análise propriamente dita de alguns dos trabalhos científicos de Boltzmann, vamos retomar alguns pontos de críticas feitas ao artigo de Poincaré de 1912, traduzido e discutido no capítulo 3, que são essenciais para entendermos a teoria termodinâmica introduzida pelo físico austríaco. Fowler (1889-1944) publicou um artigo com o título: *A Simple Extension of Fourier's Integral Theorem and some Physical Applications, in particular to Theory of Quanta* no qual critica, propondo uma solução alternativa, uma das provas (extensão da integral de Fourier) de Poincaré sobre a necessidade da hipótese dos quanta de Planck. Faremos também, de forma pontual, uma análise de trabalhos de Ernst Zermelo (1871-1953) (EBBINGHAUS e KANAMORI, 2013, 2015) sobre os processos termodinâmicos reversíveis e irreversíveis, principalmente em relação ao teorema de Poincaré da termodinâmica, e também de alguns artigos curtos sobre a negação do éter por Georges Sagnac (1869-1968) que não necessariamente estão inseridos no contexto da termodinâmica e sim da óptica, onde ele propõem a existência do éter, criticando a experiência de Michelson e Morley. Sagnac também publicou vários

trabalhos logo em seguida à descoberta dos raios X. (MARTINS, 2012).

2.2 As críticas de Zermelo ao teorema da recorrência de Poincaré

Nesta seção, que consideramos o elo de ligação entre o programa de pesquisa de Boltzmann com o programa de pesquisa de Planck, mostraremos a conexão crítica de Poincaré aos teoremas mecânicos aplicados à segunda lei da termodinâmica por Boltzmann a partir de sua interpretação estatística.

2.2.1 Um breve histórico de Zermelo

Ernst Friedrich Ferdinand Zermelo (1871-1953) nasceu em Berlim em 27 de julho de 1871, período em que George Cantor (1845-1918) escreveu seus artigos sobre séries trigonométricas, que tornaram-se essenciais no desenvolvimento de sua carreira acadêmica. Filho de Theodor Zermelo (1834-1889), que escreveu uma tese de doutorado em história e, tornou-se professor da escola secundária Friedrichswerder Gewerbeschule, e de Maria Auguste née Zieger (1847-1878), Ernst Zermelo concluiu o ginásio (Luisenstädtisches Gymnasium - escola municipal) em 1889 e em seguida matriculou-se na Universidade Friedrich Wilhelm, hoje Universidade Humboldt. Durante seu curso estudou um semestre na Universidade de Halle-Wittenberg (1890/91) e na Universidade de Freiburg (1891). Detalhes mais específicos sobre a vida e o início intelectual de Zermelo podem ser encontrados no livro de Hans Dieter Ebbinghaus - *Ernst Zermelo - An Approach to His Life and Work* (EBBINGHAUS, 2015). Zermelo procurou diversificar suas áreas de interesse; em Berlim, por exemplo, matriculou-se nos cursos de filosofia e de matemática, tendo como professores Johannes Hermann Knoblauch (1855-1915), estudante de Weistrass, e de Lazarus Immanuel Fuchs (1833-1902), este último tendo exercido forte influência sobre Poincaré. Zermelo parecia nesta época ter interesse em várias áreas do conhecimento humano, pois, frequentou um curso de física experimental e também um outro curso numa área totalmente diferente da sua formação em exatas, psicologia experimental com Hermann Ebbinghaus (1850-1909), pesquisador em psicologia experimental e em estudos sobre a memória, que teria sido o primeiro autor na psicologia a fazer testes de inteligência, publicando o livro: *Memory: A Contribution to Experimental Psychology*. Em Halle, cidade localizada a 150 km de Berlim, Zermelo matriculou-se em matemática e física nos cursos de George Cantor sobre funções elípticas e teoria dos números, nos cursos de Albert Wangerin (1844-1933; matemático alemão) sobre equações diferenciais e astronomia esférica, além do curso de filosofia da matemática ministrado por Edmund Hurssel (1859-1938; matemático e filósofo alemão), época em que este publicou

Philosophie der Arithmetik (1891). (EBBINGHAUS, 2015, pp. 8-9).

Há outros cursos que também foram assistidos por Zermelo, porém, os que estão relacionados aos princípios da termodinâmica, da teoria do calor e da conservação da energia foram ministrados por Planck e Wien entre 1893/94, respectivamente. É neste contexto que descreveremos alguns dos trabalhos de Zermelo na tentativa de entender seus fundamentos críticos em relação a Poincaré e a Boltzmann. A tese de doutorado de Zermelo teve início em 1892 quando ele assistiu ao curso de Hermann Amandus Schwarz (1843-1921; matemático alemão). Zermelo (*Untersuchungen zur Variations-Rechnung - Investigações sobre o Cálculo das Variações*) defendeu sua tese formalmente em 1894 sob a orientação de Schwarz, que em 1892 havia sido apontado como sucessor da cadeira de professor de Weistrass em Berlim. O segundo referee da tese foi Fucks, e o núcleo central dela, que foi exposta de forma oral em 06 de outubro de 1894 consistia em: I) “In der Variations-Rechnung ist auf eine genaue Definition des Maximums oder Minimums grösserer Wert als bisher zu legen.”; II) “Mit Unrecht wird der Physik die Aufgabe gestellt, alle Naturerscheinungen auf Mechanik der Atome zurückzuführen.”; III) “Die Messung ist aufzufassen als das überall anwendbare Hilfsmittel, stetig veränderliche Qualitäten zu unterscheiden und zu vergleichen.” Tradução: I) “No cálculo das variações é necessário dar uma definição mais precisa dos valores de máximo e mínimo.”; II) “Não se justifica acusar a física de reduzir todos os fenômenos na natureza à mecânica dos átomos”; III) “A medição deve ser concebida como um expediente universalmente aplicável para distinguir e comparar qualidades continuamente variáveis”. Estes detalhes foram colocados com o objetivo de dar uma noção sobre as motivações científicas de Zermelo e o contexto histórico em que estava inserido.

Em 1896, os dois últimos itens da tese, em particular o segundo, faz com que Zermelo inicie uma controvérsia com Boltzmann. Estes dois itens são totalmente contrários ao atomismo do físico austríaco e, de certa maneira, à introdução estatística na interpretação mecânica do calor. Além de criticar e generalizar a partir do artigo: *On a Theorem of Dynamics and the Mechanical Theory of Heat*, publicado na *Annalen der Physik*, 57, pp. 485-94 (1896) com o título: *Über einen Satz der Dynamik und die mechanische Wärmetheorie*, o teorema da recorrência de Poincaré, Zermelo também publicou um outro artigo sobre processos mecânicos irreversíveis com o título: *On the Mechanical Explanation of Irreversible Processes*, também publicado na *Annalen der Physik*, 59, pp. 793-801 (1896). Boltzmann respondeu à Zermelo com dois artigos: *Reply to Zermelo's Remarks on the Theory of Heat*, publicado na *Annalen der Physik*, 57, pp. 773-84 (1896), com o título: *Entgegnung auf die wärmetheoretischen Betrachtungen des Hrn. E. Zermelo* e *On Zermelo's Paper "On the Mechanical Explanation of Irreversible Processes"*, publicado na *Annalen der Physik*, 60, pp. 392-398 (1897), com o título: *Zu Hrn. Zermelo's Abhandlung Über die mechanische Erklärung irreversibler Vorgänge*. Discutiremos alguns aspectos teóricos e históricos do diálogo entre Zermelo, Boltzmann e Poincaré, na tentativa de estabelecer as origens da conexão com as hipóteses de Planck da radiação do corpo negro e, consequentemente apontar os principais aspectos que deram início à nova interpretação da dinâmica newtoniana a partir da criação da teoria quântica. Estes artigos podem ser consultados no livro: *Ernest Zermelo - Collected Works* (vols I e II), editado por Herausgegeben von Heinz-Dieter Ebbinghaus e Akihiro Kanamori.

(EBBINGHAUS & AKIHIRO, 2013).

2.2.2 A controvérsia com Boltzmann e seu contexto histórico

A ideia fundamental da controvérsia está centrada na objeção à recorrência (Umkehreinwand). Jos Uffink (EBBINGHAUS & AKIHIRO, 2013), discute de forma detalhada estes quatro artigos e aponta que o início da acalorada disputa (heated dispute) está exatamente no artigo de Zermelo: *On a Theorem of Dynamics and the Mechanical Theory of Heat*. Porém, numa nota de rodapé na página 188, Uffink fornece uma informação interessante; Boltzmann publicou um artigo com o título: *On a mechanical theorem by Poincaré*, em alemão: *Über einen mechanischen Satz Poincaré's* (*Sobre um teorema mecânico de Poincaré*). Este artigo foi posteriormente publicado numa obra em três volumes, com o título *Wissenschaftliche Abhandlungen* (Artigos Científicos), editada por Friedrich Hasenöhl (1874-1915) (BOLTZMANN, 2012), físico e matemático Austríaco, professor de Erwin Schrödinger e Karl Herzfeld, e que participou do primeiro e do segundo Congresso Solvay. De certa forma, esta conexão entre Boltzmann e Poincaré através deste artigo dá fortes indícios de que a termodinâmica foi a precursora da mecânica quântica independentemente da existência ou não de propriedades específicas do meio material, no caso o éter, e da preservação e consistência das equações eletromagnéticas estabelecidas por Maxwell. Por outro lado, uma outra pista que coloca em conflito as ideias de Poincaré e Boltzmann seria a contradição entre o conceito de entropia e o teorema da recorrência, tendo como base o teorema de Liouville. O teorema de Poincaré da recorrência, de forma resumida, diz que um sistema de partículas materiais deve retornar de maneira arbitrária ao seu estado original num tempo infinito, por outro lado a entropia de um sistema físico pode aumentar infinitamente de acordo com a definição dada por Boltzmann. É importante que saibamos do ponto de vista histórico que semelhanças e diferenças existiam na percepção de Poincaré e de Boltzmann em relação ao conceito de entropia; isto permitirá distinguir estas contradições e resolver problemas que sejam apenas de caráter da interpretação do conceito e não da própria definição do conceito.

De acordo com Jos Uffink (EBBINGHAUS & AKIHIRO, 2013, p. 189), nesta época muitas mudanças estavam ocorrendo na física, o que fazia com que muitos físicos discutissem qual seria a melhor visão de mundo para promover a unificação e o progresso desta ciência. Boltzmann, por exemplo, argumentava que um caminho mais promissor seria adotar uma visão de mundo que incorporasse a ideia de moléculas ou átomos obedecendo às leis do movimento da mecânica clássica. Esta visão de Boltzmann e de outros cientistas (Clausius, Maxwell) recebeu o nome de visão mecanicista da natureza ou atomismo, e serviu de fundamento para a teoria cinética dos gases de James Clerck Maxwell. Por outro lado, cientistas como Pierre Duhem e Max Planck acreditavam que a termodinâmica pela via do princípio da conservação de energia seria capaz de oferecer um quadro mais

confiável para o futuro da física teórica, no entanto, esta teoria era incapaz de responder a questão quanto à composição da matéria. Seria esta realmente composta por minúsculas partículas (átomos) aglomeradas para formar moléculas? Uma das dificuldades era o fato dela concentrar-se em variáveis observáveis como a temperatura, o volume, a pressão, a energia, etc, sem saber como, no nível microscópico, as partes de cada substância material variariam. De forma geral, a termodinâmica modelava o sistema como um continuum e não como composto de átomos e moléculas no espaço e no tempo. A termodinâmica surgiu por volta de 1850 com os trabalhos de Rudolf Clausius e Lord Kelvin e rapidamente tornou-se uma das teorias mais versáteis no final do século XIX, abrangendo aplicações em química, magnetismo, óptica e outras áreas que estavam distantes dos estudos originais das máquinas térmicas.

Dentro desse contexto, em que há várias visões de mundo, pode-se observar que é inevitável que não ocorra conflito cognitivo entre as percepções teóricas dos cientistas em seus programas de pesquisa. Desta forma, Ebbinghaus conclui que: “Esta luta entre as várias visões do mundo na física teórica e as posições assumidas pelos vários autores inevitavelmente passaram a depender não só de argumentos físicos, mas também de uma variedade de temas filosóficos, em particular a questão do que o objetivo de uma teoria física deveria ser: objetivo de uma descrição literalmente verdadeira do mundo físico (realismo) ou para descrever e prever os resultados de experimentos (empirismo).” (EBBINGHAUS & AKIHIRO, 2013, p. 189). Esta ênfase entre realismo e empirismo é fundamental para entendermos as reais motivações das representações que os cientistas fazem como imagem do mundo físico.

2.2.3 Sobre o teorema da dinâmica e a teoria mecânica do calor - crítica à Poincaré

Zermelo publicou em 1896 artigos nos quais, inicialmente fez várias observações sobre o teorema da recorrência de Poincaré, além de criticar a interpretação da mecânica do calor a partir da análise estatística introduzida por Boltzmann. Zermelo argumentou que pretendia apresentar uma prova simples do teorema, afirmando que processos irreversíveis são impossíveis num sistema mecânico, e que a teoria cinética não pode fornecer uma explicação aos processos irreversíveis a menos que admita que somente as condições iniciais que envolvam tais processos na natureza sejam realizáveis, enquanto outros estados que são considerados mais prováveis do ponto de vista matemático, não podem ocorrer de fato. Ele concluiu que seria necessário formular uma outra segunda lei da termodinâmica ou teoria mecânica do calor de uma forma essencialmente diferente ou abandoná-la totalmente (ZERMELO, 1896, p. 382 - in BRUSH, 2003). Deve-se responder se houve alguma reação de Zermelo em relação ao artigo de Poincaré de 1912, que se baseia em argumentos termodinâmicos. De acordo com Gray (2013) não há publicação de artigos entre 1909 e 1928 que mostre que Zermelo (2010) se contrapôs aos argumentos de Poincaré. É inevitável não tratar historicamente o início da mecânica quântica com este

debate. Compreender as inspirações teóricas que os motivaram é fundamental para entender posteriores desdobramentos das teorias de Planck e Einstein, além de promover no ensino da física a importância de Boltzmann como um dos pilares da física moderna.

Zermelo inicia o artigo fazendo referência ao trabalho de Poincaré sobre o problema dos três corpos, que deu ao matemático francês o prêmio que homenageava o rei Oscar II da Suécia (POINCARÉ, 1890). De acordo com Zermelo há a definição dada por Poincaré (1890, pp. 67-72) na demonstração do teorema da recorrência que descreve o movimento térmico das moléculas, fundamentado na teoria cinética dos gases. No entanto, Zermelo observa que será necessário fazer modificações para que o teorema de Poincaré seja coerente com a lei dinâmica do aumento de entropia de um sistema. O teorema de Poincaré diz que:

[...] in a system of mass-points under the influence of forces that depend only on position in space, in general any state motion (characterized by configurations and velocities) must recur arbitrarily often, at least to any arbitrary degree of approximation even if not exactly, provided that the coordinates and velocities cannot increase to infinity. (ZERMELO, 1896, p. 382 - in BRUSH, 2003). [...] em um sistema de partículas sob a influência de forças que dependem unicamente da posição no espaço, em geral qualquer estado de movimento caracterizado pelas posições e velocidades deve repetir-se frequentemente de maneira arbitrária, no mínimo em qualquer grau arbitrário de aproximação, ainda que não exatamente, contanto que as coordenadas e velocidades não aumentem infinitamente. (ZERMELO, 1896, p. 382 - in BRUSH, 2003).

De acordo com a definição de entropia apresentada por Boltzmann, uma função contínua das variáveis de estado pode fazer com que esta cresça continuamente, de forma que se há um crescimento finito, então, deve haver uma diminuição correspondente quando o sistema recorre ao estado inicial. De acordo com Zermelo, Poincaré utilizou seu teorema em discussões astronômicas sobre a estabilidade do sistema solar, ou seja, Zermelo cita o problema dos três corpos (POINCARÉ, 1890), (ZERMELO, 1896, p. 383). De acordo com Laranjeiras, Zermelo não acreditava que a teoria cinética poderia sozinha explicar os processos irreversíveis na natureza, a menos que se fizesse a hipótese implausível de que somente os estados iniciais que evoluem irreversivelmente no tempo são os que de fato ocorrem na natureza; sendo assim, o teorema de Poincaré exclui qualquer função mecânica que tenha direção privilegiada na natureza, e portanto, a segunda lei da termodinâmica e a teoria mecânica do calor (teoria cinética) são irreconciliáveis (LARANJEIRAS, 2002, p. 189).

Zermelo parte neste artigo, como assim o exige qualquer análise sobre um sistema de pontos de massa (partículas), com $n = 6N$ quantidades, $3N$ coordenadas e $3N$ componentes de velocidade. Define as derivadas temporais das posições e velocidades, encontrando a equação dinâmica da força. Num sistema que é regido por equações diferenciais de primeira ordem, um estado arbitrário inicial P_0 corresponderia a: $x_1 = \xi_1, x_2 = \xi_2 \dots x_n = \xi_n, (t = t_0)$ e poderia ser transformado para um estado generalizado P num tempo t qualquer pela equação geral: $x_\mu = \phi_\mu(t - t_0, \xi_1, \xi_2, \dots \xi_n)$, onde $(\mu = 1, 2, \dots, n)$ e ϕ_μ é uma função contínua. Para uma determinada região (Gebiet), definida previamente como

g_0 , preenchida com todos os estados iniciais, as relações obedecem à forma: $F(\xi_1, \dots, \xi_n) < 0$. A transformação temporal de $g = g_t$ são controladas pela integral de estado: $\gamma_0 = \int d\xi_1 d\xi_2 \dots d\xi_n$, denominada por Zermelo de extensão (Ausdehnung) de g_0 , sendo que:

$$\gamma = \int dx_1 dx_2 \dots dx_n \text{ de } g \quad (2)$$

Se, para um caso especial, onde X_μ satisfaz a equação diferencial $\frac{\partial X_1}{\partial x_1} + \frac{\partial X_2}{\partial x_2} + \dots + \frac{\partial X_n}{\partial x_n} = 0$ (equação (2), p. 384), pode-se utilizar o teorema de Liouville, que mostra que a segunda integral é igual à primeira e independente do tempo. Zermelo utilizou os trabalhos de Jacobi (Dynamik) e de Kirchhoff, (Theorie der Wärme). (ZERMELO, 1896, p. 384).

A equação que conecta os estados arbitrários g_0 a g foi escrita por Zermelo como uma relação de igualdade: $d\gamma = dx_1 dx_2 \dots dx_n$, com $d\gamma_0 = \text{constante}$ e, observando que: “Die Folgezustände, die den Anfangszuständen eines beliebigen Gebietes entsprechen, erfüllen in jedem Augenblick Gebiete von der gleichen Ausdehnung” - “Os estados futuros que correspondem ao estado inicial numa dada região ocupará num dado tempo uma região de igual extensão.” (BRUSH, 2003, apud ZERMELO, 1896, p. 385). Zermelo parece misturar conceitos que a princípio parecem diferentes, por exemplo, extensão (Ausdehnung), região (Gebiet), Fase (Phasen), que são qualidades do espaço e das partículas materiais. Na verdade, Zermelo está interpretando estes estados como um conjunto de pontos materiais que compõem o espaço físico. A partir daí é inevitável que as ações mecânicas decorram das propriedades destas partículas materiais em relação às suas posições, velocidades e acelerações. Os argumentos principais de Zermelo para criticar o teorema da recorrência de Poincaré repousam na ideia de que a fase g_t , que seria o futuro (kunft - futuro) de g_0 , corresponderia a um aggregate (agregado, na tradução de Brush), *epitome* (literalmente: cortar curto, na tradução de Jos Uffink) e originalmente: d. h. den Inbegriff aller Zustände (d. h. o epítome de todos os estados). (EBBINGHAUS & KANAMORI, 2013, p. 218). Porém, de acordo com a seção 9.5 - *Zermelo e o “Paradoxo da Recorrência”* (pp. 182-191), para estabelecer uma conexão que explique a validade da segunda lei da termodinâmica e da teoria mecânica do calor, seriam necessárias modificações.

Laranjeiras (2002) afirma que a busca pela compreensão dos processos irreversíveis, presentes na segunda lei da termodinâmica e sua adequação aos processos mecânicos adquirem o status metacientífico ou filosófico, a partir da concepção da teoria e do método científico, fazendo parte da teoria da racionalidade e do progresso da ciência. Boltzmann seria conduzido à reflexão filosófica pela necessidade de estabelecer o diálogo entre a ciência e a filosofia, mas sem abrir mão da especificidade de cada uma delas. Neste sentido, Laranjeiras afirma que para Zermelo, a teoria cinética não poderia fornecer uma explicação para os processos irreversíveis a menos que se fizesse a afirmação de que somente os estados iniciais, que evoluem irreversivelmente, são de fato os que ocorrem na natureza. Para Zermelo, o teorema de Poincaré exclui a existência de qualquer função no tempo.

Neste sentido a 2ª lei da termodinâmica e a teoria mecânica do calor (representada pela teoria cinética) seriam irreconciliáveis, a menos que esta última fosse reformulada. Isto porque se um certo valor da entropia está associado com cada configuração do sistema, então a entropia não pode continuamente aumentar com o tempo, mas retornar ao seu valor inicial, o que invalida o *terema-H* de Boltzmann. Este Paradoxo da Recorrência, como ficou conhecido, exigiu mais uma vez de Boltzmann a confirmação das leis estatísticas como fundamentais para explicar o comportamento dos gases⁷. A réplica de Boltzmann veio nesse mesmo ano de 1896, em um artigo intitulado “Réplica às Observações de Zermelo Sobre a Teoria do Calor” [Boltzmann, 1896a], onde ele afirma que a 2ª lei da termodinâmica não era um princípio simplesmente mecânico, mas estatístico, afirmando que o estado de equilíbrio não é uma configuração única dos sistemas, mas um conjunto de configurações majoritárias possíveis, caracterizadas pela distribuição de Maxwell-Boltzmann. Neste sentido a recorrência à alguns estados iniciais particulares seria uma mera flutuação, cuja ocorrência exigiria um tempo infinitamente longo. Logo no início do artigo ele enfatiza muito claramente a sua posição. (LARANJEIRAS, 2002, p. 183).

A nota de rodapé 7 da citação acima é justificada por Laranjeiras como uma percepção que já estava em Maxwell e que serviu de fundamentação para Boltzmann responder à Zermelo. De fato, as flutuações requerem um tratamento estatístico e a introdução por Boltzmann desses conjuntos de pontos de massa (partículas) formando um sistema que evolui no tempo e, onde ocorrem as trocas de energia. Porém, além desta introdução da ideia de flutuação, uma outra parece também necessária, a generalização do princípio da mínima ação aplicado a um sistema mecânico. Esses princípios: princípio da mínima ação mecânica (princípio de Maupertuis) e princípio da mínima ação óptica (princípio de Fermat) foram utilizados por Louis de Broglie na defesa sobre as ondas de matéria (MARTINS & ROSA, 2014). Talvez esteja neste ponto uma das críticas de Poincaré aos teoremas de Boltzmann. De qualquer forma, Boltzmann em 1866, de acordo com Aurani (1992), conseguiu generalizar o princípio da mínima ação mecânica e aplicá-lo aos átomos, estabelecendo uma relação formal entre a quantidade de calor fornecida ao corpo e a variação do movimento de cada átomo no espaço (Aurani, 1992, p. 94).

Uma citação destacada na tese de Laranjeiras mostra que Boltzmann tinha consciência do caráter estatístico da segunda lei da termodinâmica no nível molecular:

Clausius, Maxwell e outros tem já repetidamente mencionado que os teoremas da teoria dos gases têm o caráter de verdades estatísticas. Eu tenho frequentemente enfatizado tão claramente quanto possível que a lei de Maxwell de distribuição de velocidades entre as moléculas gasosas não significa um teorema da mecânica ordinária, que pode ser provado unicamente a partir das equações de movimento; ao contrário, pode unicamente ser provado que ela tem uma alta probabilidade e que para um grande número de moléculas todos os outros estados tem comparativamente uma pequena probabilidade, que para fins práticos pode ser ignorada. Ao mesmo tempo eu tenho enfatizado que a segunda lei da termodinâmica é, do ponto de vista molecular, uma lei meramente estatística. O artigo de Zermelo mostra que meus escritos tem sido mal interpretados; todavia é prazeroso

para mim ver ser esta a primeira indicação de que estes escritos têm obtido alguma atenção na Alemanha. [BOLTZMANN, 1896a, pp. 218-219, BOLTZMANN, 2012]. (LARANJEIRAS, 2002, p. 184).

Este trecho é extremamente fundamental e mostra que Boltzmann, além de ter plena consciência do caráter estatístico do enunciado da sua lei da entropia, questiona a validade dinâmica e, em consequência a defesa de Poincaré das leis de Newton, ou seja, é insuficiente saber somente a Lagrangiana e a Hamiltoniana de estado do sistema, sem levar-se em consideração o processo estatístico das colisões. Poincaré, a princípio concordou com Boltzmann, como pode ser visto em seu livro *Cours de Physique Mathématique - Thermodynamique*, nas edições de 1892 e 1908, mantendo uma crítica positiva ao físico Austríaco; porém no artigo de 1912, pareceu estar totalmente insatisfeito com os argumentos estatísticos de Boltzmann. As explicações mecânicas de Poincaré na tentativa de reduzir a termodinâmica à argumentos puramente mecânicos está no capítulo XVII das duas edições: *Réduction des Principes de la Thermodynamique aux Principes Généraux de la Mécanique* - Redução dos Princípios da Termodinâmica aos Princípios Gerais da Mecânica. Na edição de 1892, compreende as páginas de 419-450 e na edição de 1908 compreende as páginas 391-423. Poincaré discute em vários parágrafos aspectos fundamentais da termodinâmica nas teorias propostas por Helmholtz, Clausius e Boltzmann. Poincaré (1892, p. 392), parágrafo 310, analisa os fundamentos da teoria de Helmholtz acerca da relação entre a energia cinética e a equação de Lagrange, aplicando o conceito de Hamilton para um sistema conservativo que envolve as coordenadas e os momentos lineares. Como resultados das hipóteses de Helmholtz, Poincaré argumenta que estas podem ser aplicáveis aos movimentos turbilhonares das moléculas. Poincaré (1892, pp. 401-402), parágrafo 317, discute de forma bem sintética as aplicações da teoria de Helmholtz para sistemas monocíclicos, aqueles cujo número de parâmetros com variação rápida independentes reduz-se a 1, para um número de parâmetros maior do que 1, estes sistemas são denominados policíclicos. Após uma análise da teoria de Helmholtz aplicada aos fenômenos caloríficos (POINCARÉ, 1892, p. 305, parágrafo 320), Poincaré aplica a teoria de Helmholtz para fenômenos vibratórios, que são de natureza diferente do movimentos turbilhonários; os efeitos vibratórios admitem um ponto fixo para a vibração, enquanto a ideia de turbilhão parece estar próxima de uma teoria cíclica ou de vórtice. Poincaré discute a irreversibilidade na termodinâmica em termos da mudança de sinal (negativo) do tempo em função da quantidade de movimento e sua derivada, concluindo que para um determinado sistema ser reversível, ele deve passar pelos mesmos estados quando da sua evolução no sentido positivo do tempo. (POINCARÉ, 1892, pp. 414-415). O parágrafo 332 da página - *Travaux de Boltzmann*, é uma breve observação sobre os trabalhos de Boltzmann, onde Poincaré afirma que o físico alemão foi capaz de justificar matematicamente as hipóteses de Helmholtz, ou seja, a função H não depende dos

parâmetros de variação rápida, das acelerações. Desta forma, no artigo de 1912 em que ele argumenta contrariamente às sugestões de Walter Nernst sobre se o princípio da relatividade depende da velocidade e da aceleração, concluindo que não sobre a última, há indícios de que esta negativa esteja vinculada à prova de Boltzmann no caso da mecânica clássica.

Então, qual é a essência da crítica de Zermelo ao teorema da recorrência de Poincaré, que fundamenta-se sobre o teorema de Liouville, se o próprio Boltzmann, como veremos mais abaixo, concorda plenamente que a prova de Poincaré é verdadeira?, restando somente uma omissão que não deveria ter sido feita pelo próprio Poincaré, mas que ele mesmo irá complementar para corrigir o erro de Zermelo.

Zermelo chega à seguinte conclusão após impor várias conjecturas acerca do teorema de Poincaré:

In a system of arbitrarily many mass-point, whose accelerations depend only their position in space, there can be no irreversible processes for all initial states that occupy any region of finite extension, no matter how small, provided that the coordinates and velocities of the points can never exceed finite limits. (ZERMELO, 1896, p. 387, in BRUSH, 2003). Em um sistema arbitrariamente de muitos pontos de massa, cujas acelerações dependem apenas de sua posição no espaço, não pode haver processos irreversíveis para todos os estados iniciais que ocupam uma região de extensão finita, por menor que seja, desde que as coordenadas e velocidades dos pontos nunca excedam limites finitos. (ZERMELO, 1896, p. 387, in BRUSH, 2003).

Zermelo argumenta que o teorema exposto acima em seu artigo é mais geral para sistemas mecânicos arbitrários e necessita, para um sistema conservativo (sistema onde todas as forças são derivadas de um potencial), da aplicação da equação de Hamilton que possua coordenadas e momentos generalizados na forma q_μ e p_μ . Então, a Hamiltoniana de estado pode ser escrita como:

$$\frac{dp_\mu}{dt} = \frac{\partial H}{\partial q_\mu}, \quad \frac{dq_\mu}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial p_\mu} \quad (3)$$

Num sistema conservativo, ficaria óbvia a relação de conservação da energia expressa pela soma:

$$\frac{\partial}{\partial p} \frac{dq_\mu}{dt} + \frac{\partial}{\partial q} \frac{dp_\mu}{dt} = 0 \quad (4)$$

Partindo de uma concepção puramente atomista, Zermelo explicita que a teoria mecânica do calor pode interpretar toda a natureza meramente por meio dos movimentos

dos átomos ou moléculas, que são pontos sem extensão, ou como agregados destes pontos, que interagem somente por meio de forças centrais derivadas de um potencial e independentes das velocidades. Zermelo faz uma conjectura importante do ponto de vista teórico que deve ser investigada mais detalhadamente: “[...] Kinetic theory of gases, in that one treats the molecules of an ideal gas as centres of repulsion, or elastic spheres, or (with Boltzmann) as elastic bodies of some other form, but in any case as a conservative system in the sense mentioned above.” (ZERMELO, 1896, p. 388 - in BRUSH, 2003). A Teoria cinética dos gases, na medida em que trata as moléculas de um gás ideal como centros de repulsão, ou esferas elásticas, ou (como Boltzmann) como corpos elásticos de formas variadas, mas em qualquer destes casos como um sistema conservativo no sentido acima mencionado.” (ZERMELO, 1896, p. 388 - in BRUSH, 2003). Esta visão de Zermelo é fundamental, mas passível de verificação, porque existe um argumento das esferas elásticas utilizado por Marcel Brillouin (1913) para justificar o éter de Poincaré e, também mostrar a preocupação de Boltzmann com a ideia da periodicidade, propriedade de objetos que funcionam como membranas oscilantes. Não estamos querendo impor que Boltzmann tenha discutido a elasticidade dos corpos materiais em seus trabalhos, mas, seguindo este argumento de Zermelo, podemos inferir que no mínimo este aspecto possa ter tido alguma influência direta sobre Planck e nas concepções de Louis de Broglie. No item 2.3.4 discutiremos alguns aspectos sobre o programa de pesquisa de Boltzmann que podem ser considerados essenciais para a formulação da mecânica quântica e posterior influência sobre Planck e Einstein.

Uma conjectura apresentada por Zermelo (1896, p. 388) acerca dos processos irreversíveis é que seria necessário admitir que as moléculas deveriam ser dispersadas através de distâncias infinitas ou deveriam ter pelo menos velocidades tendendo ao infinito, o que exclui o movimento progressivo e uniforme do centro de massa do sistema. Zermelo trabalha com a hipótese de um gás confinado num recipiente sólido de paredes elásticas, porém impenetráveis ao fluxo de calor. Isto, segundo ele, obrigaria a existência de um infinito manifold (literalmente múltiplo), mas definido em matemática como um espaço topológico preenchido pelos estados iniciais das moléculas, o que permitiria ao gás sofrer permanentes mudanças de estado, alterando suas propriedades de viscosidade, de condução de calor ou de difusão. Um grande número de estados iniciais possíveis pode ser alcançado por meio de pequenos deslocamentos de estados anteriores, não sofrendo alterações irreversíveis. No estado físico atual do sistema a relação entre a temperatura e a entropia, segundo Zermelo não poderia ser definida por estados de movimentos instantâneos, mas sim por uma sequência finita de movimentos, que para qualquer caso é determinado pelo estado inicial do sistema, recorrendo sempre que possível à este.

A generalização da segunda lei da termodinâmica estaria condicionada ao seguinte argumento:

Hence, in order to establish the general validity of the second law of thermodynamics, one would have to assume that only those initial states that lead to irreversible processes are actually realized in nature, despite their smaller number, while the other states, which from a mathematical viewpoint are more probable, actually do not occur. (ZERMELO, 1896, p. 388 - in BRUSH,

2003). Assim, para estabelecer a validade geral da segunda lei da termodinâmica, seria preciso supor que somente aqueles estados iniciais que conduzem a processos irreversíveis são efetivamente realizados na natureza, apesar de seu número ser menor, enquanto os outros estados, que a partir de um ponto de vista matemático são mais prováveis, na verdade não ocorrem. (ZERMELO, 1896, p. 388 - in BRUSH, 2003).

De fato é esta a essência do teorema da recorrência proposto por Poincaré, que Zermelo considera irrefutável, pois, segundo ele, dificilmente tal imposição corresponderia à exigência da causalidade da teoria mecânica.

Uma posição fundamental estabelecida por Zermelo refere-se a: qual seria a medida exata da entropia de um sistema composto de pontos de massa, já que as leis da natureza como as conhecemos não são capazes de definir com precisão quantidades ou processos físicos, que talvez nunca possam ser observados com completa acurácia. Zermelo observa que certas faixas de valores, aproximações e probabilidades, quanto as singularidades existentes no sistema, aparecem apenas como casos limites abstratos. Neste caso, vemos que Zermelo pode estar questionando os pontos materiais de energia ou os pontos de massa, defendidos por Boltzmann. Porém, a despeito de Poincaré ser considerado um energista puro, não podemos esquecer que no artigo de 1912 ele considerou a função probabilidade W para processos de colisão mecânica, o que de certa forma permite identificar uma aproximação do atomismo de Boltzmann.

Zermelo faz uma referência importante sobre o criticismo das explicações mecânicas dos processos irreversíveis, citando alguns trabalhos do cientista britânico Edward P. Culverwell (1855-1931) publicado na revista *Nature* [(50, 617); (51, 105, 246), 1894]. Culverwell era um dos cientistas britânicos que se opunham à proposta do teorema H de Boltzmann, de que a entropia num sistema isolado somente pode crescer para um máximo. De acordo com Culverwell esta proposta de Boltzmann estaria em oposição à negentropy (negentropia), que em termos modernos seria: a capacidade de proporcionar integração e organização do sistema de informação. Zermelo cita ainda outros cientistas como S. H. Burbury, J. Larmor e o próprio Boltzmann com trabalhos publicados na *Nature*. Não vamos discutir aqui este criticismo de forma aprofundada pois não teríamos espaço suficiente, apenas retratamos a crítica de Zermelo em conexão com Poincaré e Boltzmann, isto poderia ser feito em outro momento.

No penúltimo parágrafo do artigo, Zermelo acredita ser necessário fazer uma nova formulação para o princípio de Carnot-Clausius, ou seja, formular a teoria mecânica do calor sobre bases totalmente diferentes. Para alcançar este objetivo, ele propõem que a velocidade seja uma função das forças interatômicas ou intermoleculares, admitindo neste caso a visão puramente Boltzmanniana. Para aplicar seu teorema seria necessário introduzir (para efeito de não violação do princípio da conservação da energia) forças que não realizam trabalho, mas cuja direção é determinada pela velocidade; esta força agiria entre dois pontos de acordo com o princípio da ação e reação de Newton, ou seja, uma teoria essencialmente atomista.

O último parágrafo é interessante porque Zermelo faz uma observação numa nota de rodapé no mínimo reducionista ou simplificada, quer dizer, ele pressupõem que o

teorema de Poincaré estaria em contradição com a teoria dos sistemas cíclicos de Helmholtz, que Poincaré discutiu em seu *Cours de Thermodynamique*, reduzindo-se simplesmente às equações de Hamilton, mas não entra em detalhes. Citando literalmente: “The Helmholtz theory of cyclic systems in its original form, on the other hand, would be affected by the consequences of Poincaré’s theorem, since in the last analysis it also, if in another way, reduces to Hamilton’s equations.” (ZERMELO, 1896, p. 388 - in BRUSH, 2003). “A teoria de Helmholtz dos sistemas cíclicos na sua forma original, por outro lado, seria afetada pelas consequências do teorema de Poincaré, já que em última análise ele também, por outro lado, se reduz às equações de Hamilton.” (ZERMELO, 1896, p. 388 - in BRUSH, 2003).

Para escapar a estas contradições, Zermelo utiliza-se do livro de Hertz, *Die Prinzipien der Mechanik* (HERTZ, 1894), defendendo que seria impossível de acordo com a teoria atual obter uma derivação da segunda lei da termodinâmica sem levar-se em consideração os estados iniciais do sistema. No entanto, declara que é impossível provar a bem conhecida distribuição de velocidades alcançada num possível estado estacionário final, de acordo com Maxwell e Boltzmann. Zermelo conclui o artigo citando os trabalhos de Boltzmann - *Vorlesungen über Gastheorie I* de 1896, traduzido para o inglês com o título - *Lecture on Gas Theory* (1964) e também o trabalho de Lorentz de 1887 (*Wien. Ber.* 95, 115) e admite que: “I have not given detailed examination of the various attempts at such a proof by Boltzmann and Lorentz, since because of the difficulties of the subject I would rather explain as clearly as possible what can be proved rigorously and what seems to be of greatest importance, and thereby contribute to a renewed discussion and final solution of these problems.” (ZERMELO, 1896, p. 391 - in BRUSH, 2003). “Eu não examinei detalhadamente as várias tentativas da prova apresentada por Boltzmann e Lorentz, já que por causa das dificuldades do assunto eu prefiro explicar o mais claramente possível o que pode ser provado rigorosamente e o que parece ser de maior importância, contribuindo assim para uma discussão renovada e uma solução final destes problemas.” (ZERMELO, 1896, p. 391 - in BRUSH, 2003).

Diante dos argumentos apresentados por Zermelo, parece claro que havia de fato dificuldades de entendimento da teoria do gás proposta por Boltzmann, com base em argumentos anteriores de Clausius e Maxwell e, também em relação à introdução por Boltzmann de mecanismos estatísticos para explicar ou construir uma teoria mecânica do calor. As objeções podem ser porque havia um embate entre os físicos que tinham forte ligação com o modelo energicista da natureza em contraposição aos físicos que defendiam a realidade atômico-molecular. No próximo tópico discutiremos alguns aspectos desta rejeição.

2.2.4 As objeções à interpretação estatística de Boltzmann - crítica ao atomismo

Há vários trabalhos abordando aspectos deste cisma entre o atomismo e o energicismo, porém, vamos nos ater aos trabalhos de três pesquisadores brasileiros que desenvolveram estudo do ponto de vista histórico e filosófico das contribuições do físico

austriaco [AURANI: 1992, 2009, 2015; VIDEIRA: 1992, 2008, 2013; LARANJEIRAS, 2002]. Em Videira (2013) pode-se também encontrar as traduções dos principais textos de Poincaré. Porém, como este debate foi fundamental e acirrado na época em que ocorreu, nos vemos obrigados a analisar a historiografia da física para compreender melhor o seu teor e as suas consequências para o desenvolvimento da teoria quântica. Obviamente Zermelo como descrito acima fora um dos opositores dos teoremas de Boltzmann, assim como Poincaré, a despeito do físico austriaco não encontrar muita diferença entre os seus teoremas e o teorema da recorrência de Poincaré.

Mary Jo Nye (1976) em seu estudo sobre este ponto, identifica logo no começo do seu artigo que tem aparecido inúmeros livros que discutem vários aspectos da controvérsia do século dezanove nas ciências físicas: atomistas e anti-atomistas; aqui nós identificamos os anti-atomistas como energicistas. Ela cita um trecho do livro do Poincaré: *Ciência e Hipótese*. Segundo este:

There is a second category of hypothesis which I shall qualify as indifferent. In most questions the analyst assumes, at the beginning of his calculations, either that matter is continuous, or reverse, that it is formed of atoms. In either case, his results would have been the same. On the atomic supposition he has a little more difficulty in obtaining them - that is all. If, then, experiment confirms his conclusions, will he suppose that he has proved, for example, the real existence of atoms. (NYE, apud. POINCARÉ, 1976, p. 245). Há uma segunda categoria de hipótese que eu qualificarei como indiferente. Na maioria das questões, o analista assume, no início de seus cálculos, que a matéria é contínua ou descontínua, isto é, formada por átomos. Em ambos os casos, seus resultados teriam sido os mesmos. Com base na suposição atômica, ele tem um pouco mais de dificuldade em obtê-los - isso é tudo. Se, então, a experiência confirma suas conclusões, ele vai supor que provou, por exemplo, a existência real de átomos. (NYE, apud. POINCARÉ, 1976, p. 245).

Nitidamente nesta citação, Poincaré está assumindo uma posição anti-atomista e criticando a existência dessas pequenas entidades (átomos e moléculas), talvez porque sempre quis preservar a existência do espaço preenchido por matéria, o éter. Mary Jo Nye faz uma consideração forte a respeito da polêmica, tal que preferimos uma citação direta, pois contrapõem à morte (suicídio) de Boltzmann causada por enfermidades e doenças.

The polemics of the atomics debates rose to such proportions of crisis by end of the century that they contributed to the despair and the suicide in 1906 of the pro-atomist physicist Ludwig Boltzmann. Most historians and philosophers of physical science would agree on the role and impact of these debates in the progressive evolution of our knowledge and systematization of the natural world. What has sometimes been overlooked in analyses of the bitter debates is that the crisis in the late nineteenth-century scientific community was not only one of evidence and interpretation, but also of scientific methodology and epistemology. At issue was not only the atomic theory, but the very aim and structure of physical theory. (NYE, 1976, pp. 245-246).

A polêmica dos debates atômicos chegou a tais proporções de crise no final do século que eles contribuíram para o desespero e o suicídio em 1906 do físico pró-atomista Ludwig Boltzmann. A maioria dos historiadores e filósofos da ciência física concordaria com o papel e o impacto desses debates na evolução progressiva do nosso conhecimento e sistematização do mundo natural. O que às vezes fora negligenciado nas análises dos asperos debates é que a crise na comunidade científica do final do século XIX não foi apenas de evidência e interpretação, mas também de metodologia científica e epistemologia. A questão não era apenas a teoria atômica, mas o próprio objetivo e a estrutura da teoria física. (NYE, 1976, pp. 245-246).

Este caráter duro da ciência pura e da pesquisa científica aplicada sempre existiu como subterfúgio para o desenvolvimento do pensamento filosófico e para o progresso da ciência. No entanto, o indivíduo deve perceber psicologicamente que seus argumentos podem ser passíveis de adesão ou refutação, o que não é demérito algum para sua posição. Mas, é comum o uso do autoritarismo científico em substituição à autoridade científica. Esta deve ser carregada de valores éticos e morais que elevem o debate para o aperfeiçoamento e o bem comum, fazendo progredir a humanidade. Evita-se com isso, a destruição do oponente, mantendo-o no trabalho acadêmico e científico. Estas atitudes conflituosas podem ser estabelecidas nas relações entre o ensino e a aprendizagem, onde muitas vezes determinados grupos de professores ou um professor individualmente pode coibir de forma consciente o progresso intelectual de um aluno. Isto pode ocorrer pelos mais variados motivos e requer que este professor passe a adotar uma postura mais profissional, procurando entender de forma mais aprofundada os mecanismos que se estabelecem na aprendizagem do indivíduo.

Na contramão do atomismo, de acordo com Oki (2009) surgiu a alternativa energicista liderada pelo físico, historiador e filósofo Ernst Mach (1838-1916). Oki, citando Nye, observa que este físico, que era um fenomenista ou fenomenologista, exerceu forte influência sobre dois indivíduos que se tornariam, em tese, os precursores da mecânica quântica, Max Planck e Albert Einstein (OKI, 2009, p. 1078). De acordo com Oki (2009), Mach fazia parte do círculo de Viena, que eram defensores do positivismo lógico, sendo assim, para Mach os átomos nada mais seriam do que símbolos de representação dos fenômenos, não admitindo a sua existência real e revelando-se um convencionalista (ibid., p. 1078) in Michael R. Mathews - *Science Teaching: The Contribution of History and Philosophy of Science*, (pp. 170-178) (ibid., p. 1082). De acordo com Oki (2009) há um estudo mais aprofundado publicado em 1984 por Nye sobre a questão do átomo: *The history of modern physics 1800-1950: the question of the atom*. (NYE, 1976).

2.2.5 A resposta de Boltzmann a Zermelo sobre a teoria do calor

Na seção anterior descrevemos um dos artigos críticos de Zermelo sobre a

interpretação estatística da segunda lei da termodinâmica introduzida por Boltzmann. Neste item discutiremos de forma sucinta a sequência de crítica, seguida de resposta entre Zermelo e Boltzmann, obviamente sobre o mesmo tema e, culminado com a publicação do artigo original e sua tradução para o português do artigo: *Über einen mechanischen Satz Poincaré's - Sobre um teorema mecânico de Poincaré*, no qual, Boltzmann responde à Zermelo sobre o teorema da recorrência de Poincaré, afirmando não haver entre este e os seus teoremas nenhuma contradição, inclusive concordando com os seus principais aspectos. Esta resposta que Boltzmann deu, fazendo referência direta ao teorema de Poincaré mostra que o físico austríaco tinha pleno conhecimento da produção científica de Poincaré.

Nos collected papers (EBBINGHAUS, 2013) há a sequência dos artigos publicados por ambos, além dos comentários a respeito dos principais pontos de divergência entre eles. A resposta imediata de Boltzmann foi dada no artigo: *Entgegnung auf die wärmetheoretischen Betrachtungen des Hrn. E. Zermelo - Resposta às observações de Zermelo sobre a teoria do calor*; no sumário do artigo encontra-se os principais pontos de sua explicação à Zermelo.

Poincaré's theorem, on which Zermelo's remarks are based [Selection 7], is clearly correct, but Zermelo's application of it to the theory of heat is not. The nature of the H-curve (entropy vs. time) which can be deduced from the kinetic theory is such that if an initial state deviates considerably from the Maxwell distribution, it will tend toward that distribution with enormously large probability, and during an enormously long time will deviate from it by only vanishingly small amounts. Of course if one waits long enough, the initial state will eventually recur, but the recurrence time is so long that there is no possibility of ever observing it.

In contradiction to Zermelo's statement, the singular initial states which do not approach the Maxwell distribution are very small in number compared to those that do. Consequently there is no difficulty in explaining irreversible processes by means of the kinetic theory.

According to the molecular-kinetic view, the second law of thermodynamics is merely a theorem of probability theory. The fact that we never observe exceptions does not prove that the statistical viewpoint is wrong, because the theory predicts that the probability of an exception practically zero when the number of molecules is large. (BRUSH, 2003, apud., BOLTZMANN, 1896, p. 392).

O teorema de Poincaré, no qual as observações de Zermelo são baseadas [Seção 7], é claramente correto, mas a aplicação de Zermelo da mesma à teoria do calor não é. A natureza da curva H (entropia vs. tempo) que pode ser deduzida da teoria cinética é tal que se um estado inicial se desvia consideravelmente da distribuição de Maxwell, tenderá para essa distribuição com uma probabilidade enormemente grande e, durante um longo período de tempo irá desviar-se dela apenas desaparecendo em quantidades extremamente pequenas. É claro que se esperarmos tempo suficiente, o estado inicial acabará por se repetir, mas o tempo de recorrência é tão longo que não há possibilidade de observá-lo.

Em contradição com a afirmação de Zermelo, os estados iniciais singulares que não se aproximam da distribuição de Maxwell são muito pequenos em número em comparação com aqueles que o

fazem. Consequentemente, não há dificuldade em explicar processos irreversíveis por meio da teoria cinética.

De acordo com a visão cinética molecular, a segunda lei da termodinâmica é meramente um teorema da teoria da probabilidade. O fato de que nunca observamos exceções não prova que o ponto de vista estatístico é errado, porque a teoria prevê que a probabilidade de uma exceção é praticamente zero quando o número de moléculas é grande. (BOLTZMANN, 1896, p. 392 - in BRUSH, 2003).

Brush chama a atenção para aspectos fundamentais da resposta de Boltzmann a Zermelo e que, de um modo geral mostram que Boltzmann parece concordar com os fundamentos da teoria de Poincaré. Boltzmann faz uma observação pertinente quanto ao aspecto temporal da recorrência, quer dizer:

If one first sets the number of molecules equal to infinity and allows the time of the motion to become very large, then in the overwhelming majority of cases one obtains a curve which asymptotically approaches the abscissa axis. The Poincaré theorem is not applicable in this case, as can easily be seen. (BOLTZMANN, 1896, p. 393, in BRUSH, 2003). Se nós tomamos o número de moléculas igual a infinito e fizermos com que o tempo do movimento se torne muito grande, então, na esmagadora maioria dos casos obtém-se uma curva que assintoticamente se aproxima do eixo das abcissas. O teorema de Poincaré não é aplicável neste caso, como pode ser visto facilmente. (BOLTZMANN, 1896, p. 393, in BRUSH, 2003).

Percebe-se claramente que, para Boltzmann, o teorema de Poincaré não é generalizado, mas sim um caso limite dentro de uma teoria mais geral: a interpretação estatística e probabilística da mecânica do calor. De fato, Boltzmann cita várias vezes ao longo do texto a limitação imposta pelo teorema de Poincaré, o que contradiz sua concordância com a teoria em geral. Ele observa que o teorema de Poincaré não recorre até que as velocidades dos pontos materiais não atinjam todas as combinações possíveis: “According to Poincaré’s theorem the original state does not have to recur until the velocity points have gone through all possible combinations of the elementary cubes.” (BRUSH, 2003, apud BOLTZMANN, 1896, p. 393). “De acordo com o teorema de Poincaré, o estado original não deve recorrer até que os pontos de velocidade tenham passado por todas as combinações possíveis dos cubos elementares.” (BRUSH, 2003, apud BOLTZMANN, 1896, p. 393). Boltzmann escreve uma expressão para este número de combinações.

$$N = (4\pi)^{n-1} \int_0^a v_1^2 dv_1 \int_0^{\sqrt{a^2 - v_1^2}} v_2^2 dv_2 \dots \int_0^{\sqrt{a^2 - v_1^2 - \dots - v_{n-2}^2}} v_{n-1}^2 dv_{n-1} =$$

$$= \frac{\pi^{(3n-3)/2} a^{3(n-1)}}{2 \cdot 3 \cdot 4 \dots [3(n-1)/2]} \quad (5)$$

ou

$$\frac{2 \cdot (2\pi)^{(3n-4)/2} a^{3(n-1)}}{3 \cdot 5 \cdot 7 \dots 3(n-1)} \quad (6)$$

Neste caso, n pode ser um número par ou ímpar. A explicação de Boltzmann sobre o tempo de recorrência é que se cada uma destas combinações durar em média $1/b$ segundos, todos os demais pontos com velocidade retornarão após N/b segundos e, depois deste tempo todas as moléculas, exceto uma deve retornar ao seu estado original, sendo que a direção desta última molécula não é restrita, nem sua posição em relação ao centro de qualquer uma das outras moléculas. Este aspecto probabilístico da interpretação da segunda lei da termodinâmica a partir do comportamento dos gases está detalhado no artigo publicado por Boltzmann em 1884 - *Über das Arbeitsquantum, welches bei chemischen Verbindungen gewonnen werden kann* - *Sobre o quantum de energia, que pode ser obtido com os compostos químicos*. Este artigo, segundo Kuhn (1978) é uma das fontes de inspiração para o desenvolvimento da teoria de Planck a partir dos estudos sobre radiação do corpo negro. Planck conhecia muito bem os trabalhos de Boltzmann, principalmente seus artigos sobre o comportamento de um gás. Além do mais, no título do artigo a palavra *Arbeitsquantum* (Working quantum - Quantum de trabalho) é no mínimo sugestiva. Aqui estou em débito com a Academia de Ciência da Áustria que me enviou muito gentilmente os artigos originais de 1872 e 1884.

Zermelo replicou num outro artigo originalmente publicado na *Annalen der Physik* 59, pp. 793-801 (1896) com o título: *Ueber mechanische Erklärungen irreversibler Vorgänge* - *Sobre as explicações mecânicas dos processos irreversíveis*. Brush faz um sumário sintetizando os principais aspectos da réplica de Zermelo.

Boltzmann has conceded [Selection 8] that the commonly accepted version of the second law of thermodynamics is incompatible with mechanical viewpoint. Whereas the author holds that the former, a principle that summarizes an abundance of established experimental facts, is more reliable than a mathematical theorem based on unverifiable hypotheses, Boltzmann wishes to preserve the mechanical viewpoint by changing the second law into a mere probability theorem, which need not always be valid.

Boltzmann's assertion, that the statistical formulation of the second law is really equivalent to the usual one, is based on postulated properties of the H-curve which he has not proved, and which seem to be impossible. His argument that any arbitrarily chosen initial state will probably be a maximum on the H-curve, if it were valid, would prove that the H-curve consists entirely of

maxima, which is nonsense.

The only way that the mechanical theory can lead to irreversibility is by the introduction of a new physical assumption, to the effect that the initial state always corresponds to a point at or just past the maximum on the H-curve; but this would be assuming what was supposed to be proved. (ZERMELO, 1896, p. 403, in BRUSH, 2003).

Boltzmann admitiu [Seção 8] que a versão comumente aceita da segunda lei da termodinâmica é incompatível com o ponto de vista mecânico, enquanto o autor sustenta que o primeiro, um princípio que resume uma abundância de fatos experimentais estabelecidos, é mais confiável do que um teorema matemático baseado em hipóteses inviáveis, Boltzmann deseja preservar o ponto de vista mecânico, mudando a segunda lei para um mero teorema de probabilidade, que nem sempre é válido.

A afirmação de Boltzmann de que a formulação estatística da segunda lei é realmente equivalente à usual é baseada em propriedades postuladas da curva-H que ele não provou e que parecem ser impossíveis. Seu argumento de que qualquer estado inicial arbitrariamente escolhido será provavelmente um máximo da curva H, se for válida, provaria que a curva H é inteiramente composta de máximos, o que é absurdo.

A única maneira pela qual a teoria mecânica pode levar à irreversibilidade é através da introdução de uma nova suposição física, no sentido de que o estado inicial sempre corresponde a um ponto ou apenas a um máximo na curva H; mas isso seria assumir o que era suposto ser provado. (ZERMELO, 1896, p. 403, in BRUSH, 2003).

O aspecto mais fundamental deste debate entre Zermelo e Boltzmann em torno da validade ou não do teorema da recorrência de Poincaré é o tempo de recorrência de um sistema molecular retornar ao seu estado inicial. Esta sequência de artigos permitiu a Boltzmann explicitar melhor sua compreensão do tempo nos processos mecânicos envolvendo o calor, culminando com a publicação do artigo de 1897, transcrito abaixo na íntegra e traduzido para o português.

Boltzmann tornou a responder a Zermelo em 16 de dezembro de 1896 com um artigo originalmente publicado na *Annalen der Physik* 60, pp. 392-8 (1897) com o título: *Zu Hrn. Zermelo's Abhandlung Über die mechanische Erklärung irreversibler Vorgänge - Sobre o artigo de Zermelo - Sobre a explicação mecânica de processos irreversíveis*, que Brush novamente sumariza as ideias principais de Boltzmann sobre Zermelo.

The second law of thermodynamics can be proved from the mechanical theory if one assumes that the present state of the universe, or at least that part which surrounds us, started to evolve from an improbable state and is still in a relatively improbable state. This is a reasonable assumption to make, since it enables us to explain the facts of experience, and one should not expect to be able to deduce it from anything more fundamental.

The applicability of probability theory to physical situations, which is disputed by Zermelo, cannot be rigorously proved, but the fact that one never observes those events that theoretically should be quite rare is certainly not a valid argument against the theory.

One may speculate that the universe as a whole is in thermal equilibrium which may therefore dead, but there will be local deviations from equilibrium which may last for the relatively short time of a few eons. For the universe as a whole, there is no distinction between the backwards and forwards directions of time, but for the worlds on which living beings exist, and which are therefore in relatively improbable states, the direction of time will be determined by the direction of increasing entropy, proceeding from less to more probable states. (BOLTZMANN, 1897, p. 412, in BRUSH, 2003).

A segunda lei da termodinâmica pode ser provada a partir da teoria mecânica se se pressupõe que o estado atual do universo, ou pelo menos aquela parte que nos rodeia, começou a evoluir de um estado improvável e ainda está em um estado relativamente improvável. Esta é uma suposição razoável a fazer, uma vez que nos permite explicar os fatos da experiência, e não se pode esperar que sejamos capazes de deduzi-lo de algo mais fundamental.

A aplicabilidade da teoria da probabilidade às situações físicas, que é contestada por Zermelo, não pode ser rigorosamente provada, mas o fato de nunca se observarem os eventos que teoricamente deveriam ser bastante raros não é certamente um argumento válido contra a teoria.

Pode-se especular que o universo como um todo está em equilíbrio térmico que poderia, portanto estar morto, mas haverá desvios locais do equilíbrio que podem durar um tempo relativamente curto de alguns eons. Para o universo como um todo, não há distinção entre as direções para trás e para a frente do tempo, mas para os mundos em que os seres vivos existem, e que estão, portanto, em estados relativamente improváveis, a direção do tempo será determinada pela direção da entropia crescente, procedendo de estados menos para estados mais prováveis. (BOLTZMANN, 1897, p. 412, in BRUSH, 2003).

Esta sequência abriga importantes consequências para a formulação da nova teoria, a teoria quântica, influenciando fortemente o pensamento de Max Planck, não sendo exagero admitirmos que o seu ato de desespero não era tão desesperador assim, afinal de contas neste período Zermelo era seu assistente. Não podemos esquecer que segundo Kuhn, Zermelo fora designado por Planck para estudar os trabalhos do físico austríaco, obrigando este a tornar explícitas suas ideias. Abaixo formatamos uma tabela com esta sequência. Para o artigo *Über einen mechanischen Staz Poincaré's* (BOLTZMANN, 2012).

Tabela 7 - Artigos do debate entre Zermelo e Boltzmann (1896-1897)

Fonte: O autor

Título do artigo	Tradução	Autor	Revista	Ano da publicação
Über einen Satz der Dynamik und die mechanische Warmetheorie	Sobre um Teorema da Dinâmica e a teoria mecânica do calor	Ernst Zermelo	Annalen der Physik 57 (3) 293 (pp. 485 – 494)	1896
Entgegnung auf die wärmetheoretischen Betrachtungen des Hrn. E. Zermelo	Resposta às observações de Zermelo sobre a teoria do calor	Ludwig Boltzmann	Annalen der Physik 57 (4) 293 (pp. 773 – 784)	1896
Ueber mechanische Erklärungen irreversibler Vorgänge	Sobre a Explicação Mecânica de Processos Irreversíveis	Ernst Zermelo	Annalen der Physik 59 (12) 295 (pp. 793 – 801)	1896
Zu Hrn. Zermelo's Abhandlung Über die mechanische Erklärung irreversibler Vorgänge	Sobre o artigo de Zermelo "Sobre a explicação mecânica de processos irreversíveis"	Ludwig Boltzmann	Annalen der Physik (2) 296 60 (pp. 392 – 398)	1897
Über einen mechanischen Satz Poincaré's	Sobre um teorema mecânico de Poincaré	Ludwig Boltzmann	M. K. Akad.	1897

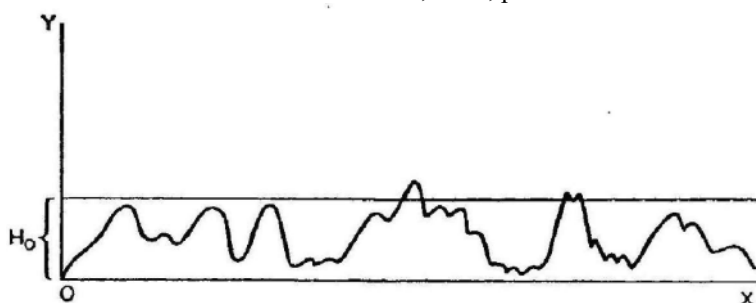
No penúltimo artigo da tabela acima (BRUSH, 2003), Boltzmann observa que tem sempre utilizado na medida da probabilidade de um estado a independência temporal, por meio da extensão γ , como fora chamada por Zermelo, para uma dada região, além de indicar que 30 anos antes utilizou o teorema de Liouville em vários artigos publicados respectivamente em 1868, 1871, 1872, 1877 (*Wien. Ber.* 58, 517; 63, 679, 712 - 1871; 66, (1872); 76, 373 (1877) (BOLTZMANN, 2012). Esta posição adotada por Boltzmann indica dois caminhos em relação à Poincaré: 1) Ele estava utilizando o teorema de Liouville antes de Poincaré e, por isso tinha certeza de que este estava correto; 2) Ambos pesquisaram os aspectos probabilísticos que poderiam ser aplicados à segunda lei da termodinâmica, mas

antecipadamente utilizado por Boltzmann.

No mesmo artigo, Boltzmann publicou um gráfico para ilustrar que a extensão γ total da região de todos os estados que obedecem aproximadamente a velocidade de distribuição de Maxwell é maior do que a extensão das regiões de todos os outros estados.

Figura 9 - Representação gráfica de distribuição de velocidades

Fonte: Boltzmann, 1897, p. 418



A conclusão de Boltzmann sobre o teorema de Poicaré é que:

The Poincaré theorem is of course inapplicable to a terrestrial body which we can observe, since such a body is not completely isolated; likewise, it is inapplicable to the completely isolated gas treated by the kinetic theory, if one first lets the number of molecules become infinite, and then the quotient of the time between successive collisions and the time of observation. (BRUSH, 2003, apud BOLTZMANN, 1897, p. 418). O teorema de Poincaré é, naturalmente, inaplicável a um corpo terrestre que podemos observar, uma vez que tal corpo não está completamente isolado; do mesmo modo, é inaplicável ao gás completamente isolado tratado pela teoria cinética, se primeiramente permitirmos que o número de moléculas se torne infinito e, em seguida, o quociente de tempo entre as colisões sucessivas e o tempo de observação. (BOLTZMANN, 1897, p. 418, in BRUSH, 2003).

É muito provável Boltzmann esteja questionando aqui a solução dada por Poincaré para o problema dos três corpos, base da fundamentação termodinâmica utilizada por Poincaré.

2.2.6 O artigo de Boltzmann de 1897 e a resposta ao teorema de Poincaré

Neste item publicamos na íntegra o artigo de Boltzmann de 1897 - *Über einen mechanischen Satz Poincaré's - Sobre um teorema mecânico de Poincaré e, também o original que é uma resposta direta de Boltzmann a Poincaré*. Para surpresa, Boltzmann observa que não há contradição entre suas concepções e o teorema da recorrência de como postula Zermelo em sua controvérsia com o físico austríaco. As notas de rodapé do texto

original foram mantidas no próprio corpo do texto, no ponto exato onde há a indicação de Boltzmann.

2.2.6.1 Über einen mechanischen Satz Poincaré's

Über einen mechanischen Satz Poincaré's

Ludwig Boltzmann,
M. k. Akad.

I - In der Entgegnung¹ (1. Wied. Ann., Bd. 57, S. 773, 1896.) gegen Herrn Zermelo's Abhandlung: »Über einen Satz der Dynamik und die mechanische Wärmetheorie «² (2. Wied. Ann., Bd. 57, S. 485, 1896.), habe ich den daselbst angeführten Satz Poincaré's ohne Weiteres zugegeben, da derselbe meinen wärmetheoretischen Sätzen nicht nur nicht widerspricht, sondern diese sogar bestätigt. Natürlich habe ich damit keineswegs dem vom Herrn Zermelo am citirten Orte gegebenen Beweise des Poincaré'schen Satzes zugestimmt. Dieser Beweis scheint mir vielmehr so wenig bis zur vollständigen Klarlegung aller Umstände, worauf es ankommt, ausgearbeitet zu sein, dass ich es nicht für überflüssig erachte, nochmals auf die Sache zurückzukommen und eine möglichst gedrängte Darstellung des Satzes selbst und seines Beweises zu geben.

II - Die Grundlage des in Rede stehenden Satzes ist die Eindeutigkeit und Umkehrbarkeit der Integrale der mechanischen Differenzialgleichungen³ (Damit diese garantirt sei, genügt es nicht, dass die kräfte stetige eindeutige Functionen der Coordinaten sind. Auch in diesem Falle können, wenn die Ableitungen dieser Functionen unendlich werden, die Integrale mehrdeutig sein. (Vergl. Cauchy - Moigno - Schnuse, Integralrechnung 1846, S. 288 und 387; Lipschitz, Lehrbuch der Algebra, S. 504 ; Picard j. de math. 1890, Bull. d. sciens.; Boussinesq, Par. c. r. 84, p. 944) und das Liouville'sche Theorem. Sei die Lage eines beliebigen mechanischen Systems durch n generalisirte Coordinaten $p_1, p_2, \dots, p_n$ gegeben. $q_1, q_2, \dots, q_n$ seien die dazugehörigen Momente. Das System gehe zweimal von demselben Anfangszustande, d. h. denselben Anfangswerthen der Coordinaten und Momente aus. Der Zustand (worunter wie immer der Inbegriff der $2n$ Werthe sämmtlicher Coordinaten und Momente verstanden werden soll), den es das einmal nach Verlauf einer gewissen Zeit erreicht, soll also niemals irgendwie verschieden sein können von dem Zustande, den es das anderemal nach Verlauf derselben Zeit erreicht. Die Bewegung soll vollkommen umkehrbar sein; dann können auch niemals zwei verschiedene Anfangszustände während derselben Zeit zu dem gleichen Endzustände führen. Dieser Satz heisse der Satz A.

III - Wir denken uns nun dasselbe System, dessen Bewegung durch dieselben Differentialgleichungen bestimmt ist, unendlich oftmal vorhanden und jedesmal wieder

von anderen Anfangszuständen ausgehend. Alle diese Anfangszustände sollen jedoch so beschaffen sein, dass in der Folgezeit niemals der Werth irgend einer der Coordinaten oder eines der Momente unendlich wird. Es muss sich daher jedenfalls ein endliches Gebiet H von endlicher Ausdehnung V angeben lassen, innerhalb dessen die Zustände liegen, welche alle betrachteten Systeme nach beliebig langer Zeit annehmen.

IV - Sehr viele (N) aller dieser Systeme sollen so beschaffen sein, dass ihr Anfangszustand, d. h. der Zustand zur Zeit $t = t_0$ durch alle möglichen Punkte eines gewissen kleineren, jedoch ebenfalls endlichen Gebietes g_0 von der Ausdehnung γ dargestellt sind.

V - Unter einem endlichen Gebiete verstehen wir den Inbegriff aller Kombinationen aller Werthe der Variabein $p_1, p_2, \dots, q_n$ welche folgenden Bedingungen genügen: Keiner der Werthe der Variabeln darf unendlich werden. Der Werth der ersten dieser Variabeln muss zwischen gewissen um Endliches verschiedenen Grenzen liegen. Für jeden dieser Werthe der ersten Variabeln bis auf eine Zahl von Werthen, die gegen die Gesamtzahl dieser Werthe verschwindet, muss auch der Werth der zweiten Variabein zwischen gewissen um Endliches verschiedenen Grenzen liegen, welche bis auf eine endliche Zahl von Sprüngen continuirliche Functionen des gewählten Werthes der ersten Variable sind. Für alle Werthepaare (verschwindende Zahl von Werthepaaren) muss auch der Werth der dritten Variabeln zwischen gewissen endlichen Grenzen (Functionen der beiden Werthe der beiden ersten Variabein) liegen u. s. f. bis zur letzten Variabein. Eine bestimmte Combination von Werthen der Variabein is $p_1, p_2, \dots, q_n$, welche diesen Bedingungen genügen, also innerhalb des Gebietes liegen, nennen wir einen Punkt dieses Gebietes. Der durch die betreffenden Werthe der Coordinaten und Momente definirte Zustand heisst der durch diesen Punkt dargestellte oder ihm entsprechende Zustand oder ein in diesem Gebiete liegender Zustand. Ein Gebiet kann daher im Allgemeinen durch eine Ungleichung von der Form

$$f(p_1, p_2, \dots, q_n) \leq 0,$$

dargestellt werden. Unter der Ausdehnung eines Gebietes verstehen wir das bestimmte Integrale $\int \int dp_1 dp_2 \dots dq_n$, erstreckt über alle Werthecombinations der Variabeln, die in diesem Gebiete liegen, d. h. also über alle Punkte des Gebietes.

VI - Da g_0 ein wenn auch sehr kleines, doch endliches Gebiet ist, so muss der Quotient V/γ endlich sein. Es sei n die erste ganze Zahl, die grösser als dieser Quotient ist, so dass man also hat:

$$n > \frac{V}{\gamma} \quad 1)$$

VII - Ferner sei ϑ eine beliebige endliche Zeit. Die Zustände unserer N Systeme sollen zur Zeit $t_1 = t_0 + \vartheta$ Gebiete $g^{(1)}$ zur Zeit $t_2 = t_0 + 2\vartheta$ im Gebiete $g^{(2)}$ u. s. f. liegen. Wir haben

nun zwei Fälle zu unterscheiden.

VIII - Fall 1. Die Gebiete $g^{(1)}, g^{(2)}, \dots, g^{(k)}$ haben, wie immer wir die Länge der endlichen Zeit ϑ und wie gross wir die Zahl k wählen mögen, immer endliche Theile mit dem Gebiete g_0 gemein. Dann gibt es in aller Zukunft unter den N Systemen eine unendliche Anzahl von solchen, deren Zustände einem Punkte des Anfangsgebietes g_0 entsprechen.

IX - Fall 2. Das sub Fall 1 Gesagte tritt nicht ein; dann sei z die kürzeste Zeit, nach welcher das von den Zuständen der N Systeme erfüllte Gebiet keinen endlichen Theil mehr mit dem Gebiete g_0 gemein hat. Der Satz Poincaré's geht nun dahin, dass sich dann immer eine endliche Zeit angeben lässt, nach welcher wieder die Zustände unendlich vieler der N Systeme Punkten des Gebietes g_0 entsprechen. Da dies nun im Falle 1 für jede beliebige endliche verstrichene Zeit gilt, so kann man sagen: Entweder es entsprechen überhaupt immer die Zustände einer unendlichen Zahl der N Systeme gewissen Punkten des Anfangsgebietes g_0 oder, wenn dieser Fall nicht zu allen Zeiten zutrifft, so tritt er immer eine endliche Zeit, nachdem er aufgehört hat, zuzutreffen, wieder ein. Wenn dem Gebiete g_0 kein Punkt, der der Ruhe in einem Gleichgewichtszustände entspricht, für den also alle Momente Null und alle Coordinaten constant sind, angehört oder unendlich nahe liegt, so kann übrigens das Gebiet g_0 immer so klein gewählt werden, dass nicht der Fall 1, sondern der Fall 2 eintritt.

X - Wir haben nur noch den Poincaré'schen Satz im Falle 2 zu beweisen. Es seien $g_1, g_2, \dots$ die Gebiete, innerhalb deren zu den Zeiten $t_1 = t_0 + \tau$, respective $t_2 = t_0 + 2\tau, \dots$ die Zustände unserer N Systeme liegen, deren Anfangszustände durch sämtliche Punkte des Gebietes g_0 dargestellt wurden. Wir verfolgen zunächst die Bewegung der N Systeme bis zur Zeit $t_n = t_0 + n\tau$. Die gesammte Ausdehnung aller Gebiete $g_0, g_1, \dots, g_n$, wäre, wenn kein einziges dieser Gebiete mit irgend einem anderen einen endlichen Theil gemein hätte, gleich $n\gamma$. Nun müssen aber alle diese Gebiete im Gebiete H liegen, daher kann ihre Gesamtausdehnung nicht grösser als V sein, und da nach der Ungleichung 1) $n\gamma > V$ ist, so müssen wenigstens zwei der Gebiete $g_0, g_1, \dots, g_n$ einen endlichen Theil gemein haben. Es mögen dies die Gebiete g_a und g_b sein, wobei a und b zwei verschiedene ganze Zahlen sind, die kleiner oder höchstens gleich n sind; b sei die grössere derselben. Der gemeinsame Theil der beiden Gebiete sei s . Das Gebiet s muss ein continuirlich zusammenhängendes sein. Es kann nicht durch unendlich viele Punkte, die Mannigfaltigkeiten von weniger als $2n$ Dimensionen bilden und nicht den Gebieten g_a und g_b gemeinsam sind, in unendlich viele unendlich wenig ausgedehnte Theile getheilt werden; denn dann müsste mindestens eines der Gebiete g_a oder g_b selbst Theile haben, die in solcher Weise aus lauter unendlich kleinen, nicht zusammenhängenden Theilen bestehen, was unmöglich ist; denn wenn die Kräfte im ganzen Gebiete eindeutige nach dem Taylor'scher Lehrsätze entwickelbare Functionen der Coordinaten sind, so können nicht die Zustände solcher Systeme nach einer endlichen Zeit ein unzusammenhängendes Gebiet erfüllen, welche vor dieser Zeit ein continuirlich zusammenhängendes Gebiet g_0 erfüllten, was wir den Satz C nennen wollen. Jeder Punkt des Gebietes s gehört sowohl dem Gebiete g_a , als auch dem Gebiete g_b an, d. h. den ihm entsprechenden Zustand hat eines unserer N Systeme (das System S_a) zur Zeit $t_a = t_0 + a\tau$ und auch eines unserer N

Systeme (das System S_b) zur Zeit $t_b = t_0 + b\tau$. Es muss daher nach dem Satze A das System S_a auch zur Zeit $t_{a-1} = t_0 + (a-1)\tau$ genau denselben Zustand haben wie das System S_b zur Zeit $t_{b-1} = t_0 + (b-1)\tau$. Da ersterer Zustand dem Gebiete g_{a-1} , letzterer dem Gebiete g_{b-1} angehört, so müssen also auch die letzteren zwei Gebiete einen gemeinsamen Punkt haben, und da dasselbe von allen Punkten des Gebietes s gilt, so müssen, sobald die Gebiete g_a und g_b einen gemeinsamen Theil s haben, auch die beiden Gebiete g_{a-1} und g_{b-1} einen gemeinsamen Theil s' haben, dessen Ausdehnung nach dem Liouville'schen Satze gleich der Ausdehnung des Gebietes s sein muss, was wir den Satz B nennen wollen. Denn das Gebiet s umfasst die Zustände aller Systeme, deren Zustände vor der Zeit τ innerhalb s' lagen, genau so wie das Gebiet g_1 die Zustände aller Systeme umfasst, deren Zustand vor der Zeit τ innerhalb g_0 lagen. Schliesst man ebenso von $a-1$ und $b-1$ auf $a-2$ und $b-2$ u. s. f., so überzeugt man sich, dass auch die Gebiete g_0 und g_{b-a} ein Gebiet s_0 von derselben Ausdehnung wie das Gebiet s gemein haben müssen. Es muss also unter den Gebieten $g_0, g_1, \dots, g_n$ mindestens eines existiren, welches einen endlichen Theil s_0 mit dem Gebiete g_0 gemein hat. Da jeder Punkt des Gebietes s_0 innerhalb des Gebietes g_{b-a} liegt, so stellt er den zur Zeit $t_0 + (b-a)\tau$ gehörigen Zustand eines unserer N Systeme (des Systems Σ) dar. Das System Σ ist also ein Beispiel eines unserer N Systeme, welches während der Zeit $(b-a)\tau$ zu einem Zustande zurückkehrt, der wieder durch einen innerhalb g_0 liegenden Punkt dargestellt wird, und da dasselbe von jedem anderen Punkte des Gebietes s_0 gilt, so haben wir den zu beweisenden Satz bewiesen, dass unendlich viele von den N Systemen, deren Anfangszustände durch Punkte des Gebietes g_0 dargestellt sind, nach Verlauf einer Zeit, die kleiner als $n\tau$ ist, wieder zu einem Zustande zurückkehren müssen, der irgend einem Punkte des Ausgangsgebietes g_0 entspricht. Sind die Ausdehnungen γ und V , sowie die Zeit τ gegeben, so ist $n\tau$ eine endlich angebbare Zeit. Wir können also den bewiesenen Poincaré'schen Satz, indem wir das Ausgeführte nochmals zusammenfassen, wie folgt aussprechen:

XI - Wir betrachten N Systeme, deren Anfangszustände durch sämtliche Punkte eines beliebigen endlichen Gebietes g_0 von der Ausdehnung γ dargestellt sind und nehmen an, dass für keines dieser Systeme der Werth irgend einer Coordinate oder eines Momentes, wenn es sich auch noch so lange bewegt, unendlich wird, so dass sich ein Gebiet von endlicher Ausdehnung V angeben lässt, ausserhalb dessen keiner der nach beliebiger Zeit folgenden Zustände unserer N Systeme liegt. Es sind dann zwei Fälle möglich: Im Falle 1 entsprechen in jedem Momente einer beliebig langen endlichen, auf den Zeitanfang folgenden Zeit die Zustände einer unendlichen Zahl unserer N Systeme Punkten desselben Gebietes g_0 . Im Falle 2 ist dies nach einer endlichen Zeit τ nicht mehr der Fall, muss aber jedenfalls nach einer Zeit, die kürzer ist als die endliche Zeit $V\tau/\gamma$, wieder eintreten. Da dasselbe natürlich auch von jeder kleineren endlichen Unterabtheilung des Gebietes g_0 gilt, so können wir sagen: Es kann unter den N Systemen zwar solche (sogar deren unendlich viele) geben, deren Zustände in einer endlichen Zeit das Gebiet g_0 verlassen und niemals während einer beliebig langen Zeit wieder in dasselbe zurückkehren; allein die Punkte P , welche die Anfangszustände aller so beschaffenen Systeme darstellen, können im Anfangsgebiete g_0 niemals ein Gebiet von endlicher Ausdehnung bedecken. Sie bilden, wiesich Poincaré ausdrückt, singuläre Fälle. In der That, wenn wir die Punkte des Anfangsgebietes g_0 , welche solchen Systemen entsprechen, deren

Zustände dasselbe entweder während beliebig langer Zeit nicht verlassen oder nach endlicher Zeit wieder zu Punkten des Anfangsgebietes zurückkehren, mit Q bezeichnen, so haben wir bewiesen, dass in jeder Unterabtheilung des Gebietes g_0 von endlicher Ausdehnung unendlich viele Punkte Q existiren, welche auch ein endlich ausgedehntes Gebiet bedecken, von dem allerdings noch nicht bewiesen ist, dass es nicht kleiner als die betreffende Unterabtheilung sein kann. Das Gebiet g_0 ist ein $2n$ -fach ausgedehntes. Es kann nach dem Bewiesenen kein endlicher Theil von g_0 in unendlich viele unendlich dicht gedrängte Mannigfaltigkeiten von weniger als $2n$ Dimensionen zerfallen, die abwechselnd bald aus Punkten P , bald aus Punkten Q bestehen. Die Zahl der Punkte P innerhalb des Gebietes g_0 muss also unendlich klein im Vergleich mit der Zahl der Punkte Q sein. Die Punkte P können nirgends ein endliches zusammenhängendes Gebiet und auch nicht unendlich viele unzusammenhängende Gebiete, deren Gesamtausdehnung einem endlichen gleichkäme, erfüllen.

XII - Wir haben bisher nur von der einmaligen Wiederkehr des den Zustand darstellenden Punktes in das Anfangsgebiet g_0 gesprochen, da der Beweis einer solchen für die wärmetheoretische Anwendung vollkommen genügt. Nur der Vollständigkeit halber will ich kurz ausführen, wie eine beliebig oftmalige Wiederkehr zu beweisen ist. Nehmen wir eine Zahl von singulären Punkten aus, d. h. solchen, deren Inbegriff nur eine unendlich kleine Ausdehnung hat, so stellt jeder Punkt D des Anfangsgebietes g_0 den Anfangszustand eines Systems dar, dessen Zustand nach irgend einer endlichen Zeit $t < V\tau/\gamma$ wieder durch einen Punkt E des Gebietes g_0 dargestellt wird. Wegen des Satzes C muss es ein endliches, den Punkt D umgebendes, innerhalb g_0 liegendes Gebiet k_0 von solcher Beschaffenheit geben, dass jeder Punkt desselben den Anfangszustand eines Systems darstellt, dessen Zustand zur Zeit t wieder durch einen Punkt eines anderen endlichen innerhalb g_0 liegenden, den Punkt E umgebenden Gebietes k dargestellt wird. Von diesem Gebiete k gilt aber dasselbe, was von jedem endlichen Theile des Gebietes g_0 bewiesen wurde. Mit Ausnahme singulärer Punkte stellen alle Punkte desselben Zustände von Systemen dar, deren Zustand nach abermals einer endlichen Zeit wieder durch einen Punkt des Gebietes k und daher auch des Gebietes g_0 dargestellt wird. Die Zustände aller dieser Systeme wurden also zu Anfang und dann noch zweimal durch Punkte des Gebietes g_0 dargestellt. Da dasselbe wie vom Gebiete k_0 auch von jedem anderen endlichen Theile des Gebietes g_0 gilt, so ist bewiesen, dass, von singulären Punkten abgesehen, alle Punkte des Gebietes g_0 die Anfangszustände solcher Systeme darstellen, die noch zweimal nach endlicher Zeit wieder durch Punkte des Anfangsgebietes g_0 dargestellt werden. Ebenso kann der Beweis der dreimaligen und einer beliebigen endlichen Zahl mal wiederholten Wiederkehr geliefert werden.

XIII - An dem Massstabe des Gesagten können wir nun die Ausführungen Herrn Zermelo's messen. Derselbe macht von dem Satze, den wir den Satz B nannten, gar keinen Gebrauch. Er bezeichnet mit G den Inbegriff aller Zustände, die künftig einmal in endlicher Zeit (sagen wir bis zur Zeit T) aus solchen hervorgehen, die zur Zeit t im Gebiete g lagen, und mit Γ und γ die Ausdehnungen der Gebiete G und g . Die nun folgenden Ausführungen Herrn Zermelo's waren mir nicht verständlich. Aber es sind nur zwei Fälle möglich.

XIV - Fall 1. Er denkt sich die Ausdehnung jedes Theiles des Gebietes G in der Ausdehnung Γ so oftmal gezählt, als dieser Theil während der Zeit $T-t$ von Zuständen der Systeme durchstrichen wird. Dann kann Γ mit wachsendem T beliebig weit wachsen. Denkt man sich dann T constant, aber t wachsend, so kann allerdings Γ nur abnehmen; allein der Schluss Herrn Zermelo's 1. c. S. 488, dass aus der Gleichung $\gamma = \text{const.}$ und $\Gamma \geq \gamma$ folgt, dass Γ constant sein müsse, wird falsch. Denkt man sich aber beide Zeiten t und T wachsend, so dass $T-t$ constant bleibt, so ist allerdings Γ constant, aber dann wird wieder der Schluss hinfällig, dass Γ nur abnehmen könne.

XV - Fall 2 wäre nun der, dass man die Ausdehnung jedes Theiles des Gebietes G , selbst wenn dasselbe beliebig oftmal von den Zuständen der Systeme durchstrichen wird, nur einmal in die Ausdehnung Γ zählt. Dann kann das Gebiet G nicht grösser als das von mir oben mit H bezeichnete werden, seine Ausdehnung muss also mit wachsendem T sich einer endlichen Grenze nähern, und wenn T so gross ist, dass wir dieser schon genügend nahe sind, so kann T auch, wenn T und t gleichzeitig so wachsen, dass $T-t$ constant bleibt, nur abnehmen; andererseits ist dann auch der Schluss, dass bei solchem gleichzeitigen Wachstume von T und t Γ constant bleiben muss, gerechtfertigt. Allein dann kann jeder Theil dieses Gebietes von jedem Zustande beliebig oftmal durchlaufen werden, und da Herr Zermelo von dem Satze B keinen Gebrauch macht, so hat er keinen Beweis geliefert, dass dies nicht für Gebiete, die den Anfangszustand keines der betrachteten Systeme enthalten, öfter als eine bestimmte endliche Zahl von Malen geschehen kann, bevor irgend eines dieser Systeme zu einem Zustande des Anfangsgebietes zurückgekehrt ist. Er kann daher auch keine obere Grenze für die Zeit angeben, nach welcher irgend eines der betrachteten Systeme zu einem solchen Zustande zurückkehren muss, und hat keinen Beweis geliefert, dass nicht jedes der Systeme erst nach einer unendlichen Zeit zu einem solchen Zustande zurückkehrt, der durch einen Punkt des Anfangsgebietes dargestellt ist. Zu dem letzteren Beweis ist durchaus der Satz, den wir den Satz B nannten, unentbehrlich, und dessen Consequenz, dass wenn zwei beliebige von den Gebieten, welche wir mit g_0 , g_1 , g_2 ,... bezeichnet haben, einen Theil gemein haben, dann auch eines dieser Gebiete mit dem Anfangsgebiete g_0 einen Theil von gleicher Ausdehnung gemein haben muss.

XVI - Da der Poincare'sche Satz selbst richtig ist, so kann natürlich kein Zweifel sein, dass sich der Beweis Herrn Zermelo's ergänzen lässt; aber ich glaube, dass jeder Mathematiker meiner Meinung sein wird, dass man sich gerade bei Schlussfolgerungen, wie die in Rede stehenden, vollkommen präzise ausdrücken und kein wesentliches Glied als selbstverständlich mit Stillschweigen übergehen soll.

XVII - Praktisch zeigt sich dies darin, dass sich an der Hand der Ausführungen des Herrn Zermelo allein eine numerische obere Grenze für die Zeit der Rückkehr in einem bestimmten Falle, wie ich sie z. B. in der citirten Abhandlung berechnet habe, nicht angeben lässt, da in denselben der Begriff der Zeit τ , nach welcher sämmtliche Zustände der N Systeme aus dem Anfangsgebiete g_0 ausgetreten sind, vollkommen fehlt. Unter alleiniger Benutzung der Schlüsse des Herrn Zermelo kann diese obere Grenze noch beliebig gross, also auch unendlich sein.

2.2.6.2 Sobre um teorema mecânico de Poincaré

I - Em resposta¹ (1. Wied. Ann., Bd. 57, S. 773, 1896.) à memória do senhor Zermelo: *Sobre um teorema da dinâmica e da teoria mecânica de calor*² (2. Wied. Ann., Bd. 57, S. 485, 1896.), no teorema mencionado de Poincaré, posso concordar com o mesmo, sem quaisquer dúvidas, pois este não apenas não contraria os meus teoremas da teoria do calor, como até confirma os mesmos. Naturalmente, porém, não concordei com as provas apresentadas pelo senhor Zermelo no momento citado. Este teorema parece tão pouco desenvolvido até sua interpretação completa em todas as circunstâncias importantes, que eu considero necessário voltar para o caso e fazer uma ilustração mais detalhada do teorema e de sua prova.

II - A base do teorema em questão é a clareza e a possibilidade de inversão da integral das equações diferenciais³ (3. Para que isto seja garantido, não é suficiente que as forças sejam funções estáveis e específicas das coordenadas. Também neste caso, quando as derivações das funções tornam-se infinitas, a integral pode ser ambígua. (Comp. Cauchy - Moigno - Schnuse , Integralrechnung (cálculo integral) 1846, S. 288 und 3 8 7 ; Lipschitz, Lehrbuch der Algebra, S. 504 ; Picard j. de math. 1890, Bull. d. sciens.; Boussinesq, Par. c. r. 84, p. 944)) e do teorema de Liouville. Seja a posição de qualquer sistema mecânico dada por n coordenadas generalizadas $p_1, p_2, \dots, p_n$. dados $q_1, q_2, \dots, q_n$ os momentos pertinentes. Suponha que sistema tenha duas vezes o mesmo estado inicial, isso significa os mesmos valores iniciais das coordenadas e momentos. O estado (no qual, como sempre, são entendidos os 2 valores n de todas as coordenadas e momentos), o qual é alcançado após um certo tempo t , nunca deve ser diferente de qualquer forma do estado, o qual foi alcançado na última vez após o mesmo tempo. O movimento deve ser completamente reversível; assim nunca é possível que dois estados iniciais diferentes possam resultar após o mesmo tempo no mesmo resultado. Este teorema é nomeado teorema A.

III - Acreditamos que o mesmo sistema, cujo movimento é definido pela mesma equação diferencial, existe infinitamente e cada vez inicia-se de estados diferentes. Porém, todos esses estados iniciais devem ser da mesma forma, e nunca, no decorrer do tempo o valor de uma das coordenadas ou de um momento tornar-se infinito. Portanto, deve se definir uma área finita H da expansão V , nas quais encontram-se os estados e assumem todos os sistemas observados após qualquer tempo.

IV - Muitos de todos esses (N) sistemas devem ser compostos, por meio de seus estados iniciais, isso significa que seu estado em relação ao tempo $t = t_0$ é construído por meio de todos os pontos possíveis, de uma determinada área menor, mas também finita g_0 da extensão γ .

V - Por uma área finita entendemos a inclusão de todas as combinações dos valores das variáveis $p_1, p_2, \dots, q_n$, para os quais as seguintes condições são suficientes: nenhum dos

valores das variáveis pode se tornar infinito. O valor da primeira dessas variáveis deve estar entre certos limites finitos. Para cada um desses valores das primeiras variáveis até o número total desses valores, até desaparecer ao número total desses valores por completo, também o valor da segunda variável deve estar entre diferentes limites finitos, os quais até um número finito de etapas de equações contínuas referem-se ao valor escolhido da primeira variável. Para todos os pares de valores das primeiras duas variáveis (novamente até que um número de pares de valores desapareça do número total dos pares de valores) também o valor da terceira variável deve estar entre alguns limites finitos (equações de ambos valores das primeiras duas variáveis) e continuando desta forma até a última variável. Uma certa combinação de valores das variáveis $p_1, p_2, \dots, q_n$, que é suficiente para estas condições, que encontram-se dentro da área, são chamadas de um ponto da área. O estado definido pelos valores das coordenadas e momentos, significa o ponto ilustrado ou o valor definido ou um estado que encontra-se nesta área. Uma área então pode ser geralmente definida por uma desigualdade da forma.

$$f(p_1, p_2, \dots, q_n) \leq 0,$$

sob a extensão de uma área, entendemos que certas integrais $\int dp_1 dp_2 \dots dq_n$ expandidas sobre todas as combinações de valores das variáveis, as quais ficam nesta área, isto significa que ficam sobre todos os pontos da área.

VI - Como g_0 é uma área muito pequena, porém finita, assim o quociente V/γ deve ser finito. Seja n o primeiro número inteiro, que é maior do que este quociente, então temos o seguinte resultado:

$$n > \frac{V}{\gamma} \quad 1)$$

VII - Além disso, ϑ é um tempo finito arbitrário. Os estados de nossos N sistemas devem estar em relação ao tempo $t_1 = t_0 + \vartheta$ na área $g^{(1)}$, em relação ao tempo $t_2 = t_0 + 2\vartheta$ na área $g^{(2)}$, e assim sucessivamente. Assim, diferenciamos dois casos.

XVIII - Caso 1. As áreas $g^{(1)}, g^{(2)}, \dots, g^{(k)}$, como o comprimento do número finito ϑ em cujo extensão nós podemos escolher o número k , sempre têm em comum as partes finitas com as áreas g_0 . Então existe em todo futuro sob os N sistemas uma quantia infinita cujos estados são um ponto da área inicial g_0 .

IX - Caso 2. O dito sob caso 1 não acontece; portanto τ é o número mais curto, no qual a área extendida dos estados de N sistemas não tem mais nenhuma parte finita com a área g_0 . O teorema de Poincaré vai até onde sempre pode ser nomeado um número finito, conforme os estados de infinitos sistemas N de acordo com pontos da área g_0 . Como isto é válido no caso 1 para todos os tempos finitos passados, é possível dizer: Ou sempre os estados de um número infinito de alguns pontos dos sistemas N são conforme a área inicial

g_0 ou, quando este caso não é correto para todos os tempos, então sempre é válido um número finito, após este caso deixar de ser válido. Quando não há nenhum ponto conforme a área g_0 , em repouso ou em um estado de equilíbrio, para qual todos os momentos são zero e todas as coordenadas constantes, pertencem ou permanecem infinitamente perto, a área g_0 sempre pode ser delimitada bem pequena, de forma que não o caso 1, mas o caso 2 seja válido.

X - Nós apenas precisamos comprovar o teorema de Poincaré para o caso 2. Sejam as áreas $g_1, g_2, \dots$ contidos nelas os tempos $t_1 = t_0 + \tau$, $t_2 = t_0 + 2\tau$, respectivamente... situam-se os estados de nossos N sistemas, cujos estados iniciais são tomados por quaisquer pontos da área g_0 . Primeiramente observamos o movimento dos sistemas N até o tempo $t_n = t_0 + n\tau$. A expansão completa de todas as áreas $g_0, g_1, \dots, g_n$ ocorre se nenhuma dessas áreas tiver algo em comum com uma parte finita, igual a $n\gamma$. Mas, todas as áreas devem estar contidas na área H , portanto sua expansão completa não pode ser maior que V , de acordo com a desigualdade 1) $n\gamma > V$, assim pelo menos duas dessas áreas $g_0, g_1, \dots, g_n$ devem ter uma parte finita em comum. Considerando as áreas g_a e g_b , nas quais a e b são dois números diferentes - menores ou no máximo iguais a n ; b sendo o maior dos dois. A parte comum das duas áreas igual a s . A área s deve ser uma sequência contínua. Não pode formar variedade de infinitos pontos menor do que $2n$ dimensões e não pode estar contida nas áreas g_a e g_b ou ser dividida em muitas partes infinitas expandidas e poucas partes infinitas expandidas; porque assim pelo menos uma das áreas g_a ou g_b também deve conter partes, que consistiriam numa forma inifinitesimal, e não conectadas, o que é impossível; porque quando as forças na área total são funções das coordenadas claramente estabelecidas de acordo com o teorema de Taylor, os estados destes sistemas não podem completar em um tempo finito uma área não conectada, qual antes deste tempo completou uma área continuamente conectada g_0 , o que nós chamamos de teorema C. Cada ponto da área s também pertence à área g_a , assim como à área g_b , isso significa que o determinado estado contém um dos nossos N sistemas (o sistema S_a) no tempo $t_a = t_0 + a\tau$ e também um de nossos N sistemas (o sistema S_b) no tempo $t_b = t_0 + b\tau$. Portanto, conforme o teorema A o sistema S_a no tempo $t_{a-1} = t_0 + (a-1)\tau$ deve ter o mesmo estado que o sistema S_b no tempo $t_{b-1} = t_0 + (b-1)\tau$. Como o primeiro estado pertence à área g_{a-1} , e o último à área g_{b-1} , então também as últimas duas áreas precisam ter um ponto em comum, e como isso é válido para todos os pontos da área s , assim como ambas as áreas g_a e g_b têm uma parte s em comum, também as duas áreas g_{a-1} e g_{b-1} devem ter uma parte s' em comum, cuja expansão conforme o teorema de Liouville é igual à expansão da área s , o que nós chamamos de teorema B. Porque a área s abrange os estados de todos os sistemas - os quais situam-se antes do tempo dentro de s' , igual à área g_1 que contém os estados de todos os sistemas - cujos estados situam-se antes do tempo e dentro de g_0 . A partir também de $a-1$ e $b-1$ para $a-2$ e $b-2$ e assim sucessivamente, convencemo-nos de que também as áreas g_0 e g_{b-a} uma área s_0 devem ter em comum a mesma expansão que a área s . Então, deve existir sob as áreas $g_0, g_1, \dots, g_n$ pelo menos um ponto que tenha uma parte finita s_0 em comum com a área g_0 . Como cada ponto da área s_0 fica dentro da área g_{b-a} , então ele ilustra o estado que pertence ao tempo $t_0 + (b-a)\tau$ sob um dos nossos N sistemas (do sistema Σ). O sistema Σ é então um exemplo de um de nossos N sistemas, que volta para um estado durante um tempo $(b-a)\tau$, que é mostrado por um ponto interno à g_0 , e

como o mesmo é válido para qualquer outro ponto da área s_0 , então comprovamos o teorema proposto, indicando que infinitos dos N sistemas, cujos estados iniciais são mostrados pelos pontos das áreas g_0 , após o decorrer de um certo tempo que é menor de $n\tau$, devem voltar para um estado, igual a qualquer um dos pontos da área inicial g_0 . Caso as extensões γ e V , além do tempo τ sejam dadas, assim $n\tau$ é um tempo finito. Então podemos provar o teorema de Poincaré, se fizermos um resumo do exposto, e apresentarmos da seguinte forma:

XI - Nós observamos N sistemas, a partir de estados iniciais de quaisquer pontos de qualquer área finita g_0 , mostrados pela extensão γ e assumimos que, para nenhum desses sistemas o valor de qualquer coordenada ou momento, mesmo quando estes pontos estejam num longo movimento, torna-se infinito; assim é possível definir uma área de extensão finita V , além disso nenhum ponto permanece após qualquer tempo dos estados posteriores de nossos N sistemas. Então dois casos são possíveis: No caso 1 corresponde a cada momento de um tempo inicial finito de qualquer duração, o tempo seguinte dos estados de um número infinito, que equivale à mesma área g_0 de um de nossos pontos dos N sistemas. No caso 2 isto não é mais aplicável após um tempo finito τ , porém deve começar após um tempo, menor do que o tempo finito $V\tau/\gamma$. Como isto também é válido para cada menor parte finita da área g_0 , assim podemos dizer: Podem existir sob os sistemas N aqueles (até em quantia infinita) estados que saem da área g_0 em um tempo finito e nunca voltam ao mesmo durante um tempo de qualquer duração; apenas os pontos P , os quais ilustram os pontos iniciais de todos os sistemas destas proporções, nunca podem abranger uma expansão infinita nas áreas iniciais g_0 . Eles criam, como explica Poincaré, casos singulares. De fato, ao voltarmos para os pontos das áreas iniciais g_0 , os quais correspondem a estes sistemas, não saem dos estados durante o tempo de qualquer duração ou após um tempo finito e voltam para os pontos das áreas iniciais, denominamos de Q , assim provamos que em cada subdivisão da área g_0 de extensão finita existem infinitos pontos Q , que também cobrem uma área de extensão finita, sobre a qual porém ainda não está provado que ela não é menor que a subdivisão correspondente. A área g_0 é uma extensão de $2n$ vezes. Após as provas, nenhuma parte finita de g_0 pode desintegrar-se em infinitas variedades, infinitamente densas, menor do que $2n$ dimensões, consistindo alternadamente de pontos P seguidos de pontos Q . O número dos pontos P dentro da área g_0 deve ser infinitamente menor em comparação com o número dos pontos Q . Os pontos P nunca podem satisfazer uma área finitamente conectada e também áreas infinitamente não conectadas, cuja extensão total seria igual à de uma área finita.

XII - Até agora nós somente discorremos sobre uma única recorrência dos pontos representando um estado na área inicial g_0 , porque a prova disso é absolutamente suficiente para uma aplicação teórica do calor. Apenas para finalizar, gostaria de explicar brevemente como uma recorrência arbitrariamente frequente pode ser provada. Excluímos um número de pontos singulares, isso significa mencionar apenas aqueles cuja extensão é infinitamente pequena [ponto infinitesimal]. Assim cada ponto D da área inicial g_0 representa o estado inicial de um sistema, cujo estado pode ser representado através de um ponto E da área g_0 após um tempo qualquer finito $t < V\tau/\gamma$. Por causa do teorema C deve existir uma área finita k_0 com essa característica dentro de g_0 circundada pelo ponto D , para que cada ponto represente o mesmo estado inicial de um sistema, que no tempo t

através de um outro ponto que fica dentro de g_0 , é representado pelo ponto E circundado pela área k . Daquela área k é válido o mesmo que foi provado das partes finitas da área g_0 . Com exceção de pontos singulares, todos os pontos representam os mesmos estados dos sistemas, que é representado por um ponto da área k após novamente um tempo finito e portanto também representando a área g_0 . Os estados de todos os sistemas foram representados no início e, em seguida, duas vezes por pontos da área g_0 . Como a mesma situação é válida para a área k_0 e para toda parte da área g_0 , assim fica provado que, abstraído de pontos singulares, todos os pontos da área g_0 representam os estados iniciais daqueles sistemas que são representados mais duas vezes após um tempo finito por pontos da área inicial g_0 . Também pode ser fornecida a prova da repetição tripla e de um número finito qualquer.

XIII - No critério do que foi apresentado agora nós podemos comentar sobre as ponderações do senhor Zermelo. O mesmo não utiliza o teorema, que nós chamamos de teorema B . Com G ele descreve o exemplo exato de todos os estados que poderiam surgir futuramente em um tempo finito (vamos dizer até o tempo T), que ficam no tempo t na área g , sendo Γ e γ extensões das áreas G e g respectivamente. Essas conjecturas do senhor Zermelo eu não compreendi. Porém apenas dois casos são possíveis.

XIV - Caso 1. Ele imagina que a extensão de cada parte da área G com extensão Γ seria contada múltiplas vezes, quando esta parte está cruzada durante o tempo $T-t$ dos estados de sistemas. Assim Γ pode crescer facultativamente junto à medida que T também cresce. Imaginamos então T constante, mas t crescente, assim Γ apenas pode ser decrescente; apenas ao final o senhor Zermelo l. c. p. 488, a partir da equação $\gamma = \text{const.}$ e $\Gamma \geq \gamma$, afirma que Γ deveria ser constante, mas, isto está errado. Imaginamos ambos os tempos t e T como crescentes, como $T-t$ permanecem constantes, Γ deverá também ser constante, mas no final isso não é verdadeiro, e Γ apenas poderia apenas decrescer.

XV - Caso 2. seria apenas aquele cuja extensão de cada parte da área G , mesmo quando esta cruzasse várias vezes pelos estados dos sistemas, apenas contaria uma vez na extensão Γ . Assim a área G não poderia ser maior do que a área H descrita por mim acima, sua extensão, com T aumentando deveria se aproximar de um limite finito, porém, quando T já é muito grande, ficamos próximos do limite, assim Γ só poderia diminuir, quando T e t aumentassem juntos, para que $T-t$ permaneça constante; assim, justificamos que Γ deve ficar constante com um crescimento mútuo de T e t . Cada parte sozinha daquela área pode ser percorrida quantas vezes for necessário para cada estado, mas, como o senhor Zermelo não fez uso do teorema B , não foi possível a ele fornecer nenhuma evidência de que isso não voltou para as áreas que não possuem nenhum estado inicial dos sistemas observados; portanto, pode acontecer mais frequentemente que apareça um número definido e finito de Malen, antes que um desses sistemas retorne para um estado qualquer da área inicial. (pode levar mais do que um certo número finito de vezes antes que qualquer um destes sistemas retorne a um estado da área inicial). Portanto ele também não pode definir um limite superior para o tempo, após um dos sistemas observados voltarem para aquele estado, não fornecendo uma prova, de que nem todos os sistemas voltam após um tempo infinito para aquele estado, o qual é representado por um ponto da área inicial. Para o último caso vale certamente o teorema, definido como teorema B , indispensável, cuja consequência, é

mostrar quando duas variáveis têm uma parte em comum com as áreas, denominadas de g_0 , g_1 , g_2 ,... então também uma dessas áreas deve ter uma parte em comum com a área inicial g_0 e deve ser de mesma extensão.

XVI - Como o teorema de Poincaré está correto, não haverá dúvida de que a prova do senhor Zermelo pode ser complementada; mas eu acredito que todo matemático concordaria com a minha opinião, especialmente na conclusão em questão, que deve expressar-se de forma mais precisa e não omitir cautelosamente uma parte importante, como se este fosse óbvio.

XVII - Na prática isso se mostra naquilo que na forma da execução do senhor Zermelo apenas um limite numérico superior não pode ser calculado para o tempo do retorno em um certo caso, como eu calculei isso na explicação citada, como na mesma o termo de tempo τ , após o qual todos os estados dos N sistemas saíram das áreas iniciais g_0 , este falta completamente. Apenas sob uso das conclusões do senhor Zermelo este limite superior pode ser de qualquer tamanho, e também pode ser infinito.

2.2.6.3 Considerações sobre o artigo do Boltzmann

Finalizando este item, faremos uma observação que a princípio tem caráter especulativo, mas, que pode ser uma linha de investigação futura. Anders Martin-Löf (2006) (1940-físico e matemático sueco) em seu artigo: *100 Years of Zermelo's Axiom of Choice: What was the Problem with It? (100 anos do axioma da escolha de Zermelo: Qual era a essência?)*, mostra que Zermelo, sucedendo George Cantor, que entre 1879-1884 havia publicado cinco artigos estabelecendo uma lei de como um grupo pode ser bem ordenado, ou seja, é sempre possível dizer que um conjunto bem definido pode ser transformado em um conjunto bem ordenado? demonstrou em dois artigos de 1908 esta validade do axioma introduzindo um novo princípio, conhecido como princípio de escolha (Prinzip der Auswahl) ou axioma da escolha (Axiom der Auswahl) que consiste em saber qual seria a melhor maneira de ordenar um determinado grupo. O primeiro artigo teve sua origem em uma carta datada de 24 de setembro de 1904, enviada para Hilbert; o segundo artigo continha uma nova prova do teorema de ordenação. Esses dois artigos, principalmente o segundo, que servira como resposta às críticas, desencadearam uma série de debates e novas publicações entre os matemáticos da época. Martin-Löf cita os seguintes matemáticos envolvidos nesses estudos: Felix Bernstein, Schoenflies, Hamel, Hessenberg e Hausdorff na Alemanha; Baire, Borel, Hadamard, Lebesgue, Richard e Poincaré na França; Hobson, Hardy, Jourdain e Russell na Inglaterra; Julius König na Hungria; Peano na Itália e Brouwer na Holanda. (MARTIN-LÖF, 2006, p. 209).

O fator especulativo consiste em verificar se este teorema de Zermelo é análogo aos princípios da mínima ação mecânica e óptica, ou se é possível aplicá-lo nas leis do movimento dos corpos (dinâmica). Caso seja possível, este princípio poderia provar que é o efeito o gerador da causa e não o contrário. A partir da existência de um potencial de aceitação haveria antecipadamente uma predisposição em um corpo ou sistema para que a ação ocorresse, invertendo a terceira lei de Newton para reação-ação. As discussões acerca

da infinitude ou não do tempo em Boltzmann ou Poincaré seriam causais. Um outro aspecto também importante neste artigo do Boltzmann é o fato dele ter citado um trabalho de (BOUSSINESQ, Par. c. r. 84, p. 944) - Des solutions singulières qui se présentent dans le problème du mouvement curviligne d'un point sous l'action d'une force centrale - Soluções singulares que ocorrem no movimento curvilíneo do problema de um ponto sob a ação de uma força central. Neste artigo, Boussinesq mostra que o movimento de um ponto material sujeito a ação de uma força central pode ser reduzido simplesmente a um movimento retilíneo, dando indícios de uma análise do princípio de mínima ação mecânica de Maupertuis, algo que Boltzmann já havia evidenciado em um trabalho de 1966 (AURANI, 1922; LARANJEIRAS, 2002, pp. 85-90). Boussinesq defendeu sua tese de doutorado em ciências com o título: *Étude sur la Propagation de la Chaleur dans les Milieux Homogènes - Estudo sobre a Propagação do Calor num Meio Homogêneo e, escreveu três tomos de um livro sobre a teoria analítica do calor - Théorie analytique de la chaleur mise en harmonie avec la thermodynamique et avec la théorie mécanique de la lumière I, II, III - Teoria analítica do calor em harmonia com a termodinâmica e com a teoria mecânica da luz I, II, III*, no qual discute questões relativas ao éter. Há várias edições destes trabalhos e, provavelmente os dois primeiros tomos foram publicados entre 1901-1903, sendo o terceiro tomo publicado entre 1921/1922. Seria interessante pesquisar que aspecto da teoria de Joseph Valentin Boussinesq (1842-1929) chamou a atenção de Boltzmann. Boussinesq também propôs uma teoria da tensão turbulenta em 1877 análoga à tensão causada por moléculas, o que tem relevância na teoria cinética dos gases. Este trabalho sobre uma possível fusão da teoria analítica do calor e da teoria mecânica da luz parece a princípio ter alguma relação com a teoria proposta por Macedônio Meloni e Leopoldo Nobili e merece ser investigada.

2.3 Boltzmann como precursor da mecânica quântica!

2.3.1 Introdução

Neste tópico faremos uma síntese do que consideramos como estudos importantes realizados ao longo dos anos sobre Boltzmann e sua influência na física, principalmente como o principal fundador da interpretação estatística e probabilística da termodinâmica, exercendo forte influência sobre Planck na formulação da mecânica quântica, tanto na aceitação de alguns aspectos de sua teoria como na crítica. De acordo com Darrigol (1988), Planck aceitou a explicação microscópica da entropia e da irreversibilidade, mas não admitia a atomicidade da matéria como composta por átomos e moléculas, argumento principal de Maxwell e Boltzmann (DARRIGOL, 1988, p. 18). Outro filósofo e historiador da ciência que publicou importante artigo sobre o teorema H de Boltzmann foi Harvey Brown (BROWN, et. all., 2009), cujo artigo fornece excelente análise sobre o principal fundamento introduzido pelo físico austríaco na termodinâmica, a interpretação estatística. Poderíamos falar em uma linha de pesquisa criada por Boltzmann que foi fundamental para

a nova mecânica, a estatística e a probabilidade. No tópico 2.3.3 faremos um breve relato de três teses defendidas por pesquisadores brasileiros sobre o programa de pesquisa Boltzmann e seu programa de pesquisa, tanto do ponto de vista histórico quanto do ponto de vista epistemológico.

Um ponto importante, são as questões que envolvem a noção de realidade física e das interpretações da mecânica quântica; a interpretação causal da qual fazem parte Einstein, Schrödinger, De Broglie e Bohm e da escola de Copenhagen, da qual fazem parte Bohr, Born, Heisenberg, Dirac, Pauli, etc. Excelentes textos como: Paty (2009) mais histórico do que filosófico e Popper (2010) abordam o aspecto filosófico da interpretação estatística da mecânica quântica; Bunge (2000) interpreta os aspectos filosóficos das relações entre as várias interpretações das teorias físicas e a questão do realismo científico, discutida amplamente em Chibeni (1984 e 1999) e Freire Jr. (2003). A controvérsia envolvendo a interpretação da mecânica quântica, do ponto de vista histórico começa com a publicação dos dois artigos de Planck. (PLANCK, 1900 (a), (b)). Estes artigos são considerados pela historiografia da física como o início da física moderna, embora, em alguns casos desconsiderem a influência de Boltzmann sobre Planck e a introdução da estatística na interpretação das leis da termodinâmica, assim como a noção de probabilidade em Boltzmann e Poincaré. Devemos retroceder para 1871 se acreditamos na realidade dos átomos e moléculas, algo avesso ao pensamento de Planck. Por outro lado, se levamos em conta que o artigo de Poincaré de 1912 foi o elo de ligação, portanto, a síntese teórica da física neste período, que utilizava a nova termodinâmica para explicar a radiação do corpo negro, então, este seria o melhor ano para termos como início da física moderna. Assim, teríamos dois anos fundamentais como fundadores da nova física, 1871 e 1912 e não mais 1900. Logo, teríamos 146 ou 105 anos de controvérsia, mesmo porque quando Fowler publicou seu artigo em 1921, ele se referiu ao artigo de Poincaré de 1912, como limitado, e não aos artigos de Planck. Era uma questão teórica a ser resolvida, apesar dos resultados experimentais atestarem a lei de Planck da radiação do corpo negro. Mas, outros historiadores da ciência poderiam argumentar, então, porque não retrocedermos a Clausius, já que suas modificações da teoria de Carnot deram origem à nova termodinâmica? A resposta não é muito simples, exigindo pesquisas e debates sobre o tema.

Ao se chegar a esta conclusão, nada simples, deveríamos observar em relação ao empirismo e realismo científico acerca da classificação do físico austríaco, ou seja, como classificaríamos Ludwig Boltzmann: como empirista ou realista científico? No empirismo, doutrina introduzida por John Locke (1632-1704), o conhecimento é adquirido pela experiência sensorial e no realismo científico o que existe é a realidade objetiva a partir dos observáveis.

O tema é extremamente complexo e não há espaço para esta discussão aqui, acreditamos que este aspecto da ciência deva ficar a cargo da filosofia da ciência. No entanto, utilizaremos um texto de Popper de 1957 - *Propensões, Probabilidades e Teoria Quântica* (POPPER, 2010), em que sugere oito teses na física e como defendê-las. As questões propostas por Popper são: (1) - Solucionar o problema de como interpretar a teoria das probabilidades é fundamental para interpretar a teoria quântica, uma teoria probabilística; (2) A ideia de uma interpretação estatística é correta, mas carece de

clareza; (3) Como consequência dessa falta de clareza, a interpretação costumeira das probabilidades na física oscila entre dois extremos: uma interpretação objetivista, puramente estatística, e uma interpretação subjetivista, que destaca o nosso conhecimento incompleto ou a informação disponível; (4) Na interpretação ortodoxa de Copenhague sobre a teoria quântica encontramos a mesma hesitação entre uma interpretação objetivista e uma subjetivista: a famosa intromissão do observador na física; (5) Em contraste com tudo isso, proponho uma interpretação estatística ou reformada, a interpretação da probabilidade como propensão; (6) A interpretação baseada na propensão é puramente objetivista. Elimina a oscilação entre as interpretações objetivista e subjetivista e, com ela, a intromissão do sujeito na física; (7) A ideia de propensões é metafísica no mesmo sentido em que as forças ou campos de força são metafísicos; (8) Ela também é metafísica em outro sentido: fornece um programa coerente para as pesquisas físicas.

Já que Popper admite que as questões da interpretação da mecânica quântica são fundamentais e que passam necessariamente pelas teorias estatísticas e das probabilidades, é correto afirmar que a fundamentação da mecânica quântica teve seu legado em Boltzmann e Poincaré, portanto, uma análise histórica comparativa entre a noção de probabilidade em Boltzmann e Poincaré seria necessária, semelhantemente à noção de probabilidade em Newton e Leibniz. No tópico seguinte descrevemos de forma sucinta os dois artigos de Boltzmann que são considerados fundamentais para o êxito da fundamentação da Mecânica Quântica.

2.3.2 Os artigos de Boltzmann de 1871 e 1884

Boltzmann publicou dois artigos que explicam os fundamentos da termodinâmica com base na estatística e na probabilidade (BOLTZMANN, 1871 e 1884). A probabilidade, no tempo de Laplace era concebida como princípio da indiferença, modernamente define-se como princípio da máxima entropia (BRICMONT, 2001, pp. 3-4). O primeiro foi muito bem discutido em Aurani (1992), que fez um estudo histórico acerca da evolução dos problemas da física térmica atacados por Boltzmann; o segundo é tido por Kuhn como o artigo que pode ter influenciado Planck em seus estudos sobre radiação do corpo negro. Não vamos fazer uma descrição longa destes trabalhos aqui, uma vez que já foram muito discutidos, apenas apontar os principais resultados obtidos por Boltzmann e as consequências advindas.

É impossível compreender o pensamento de Boltzmann sem entender os principais resultados obtidos por Clausius e Maxwell, pois, praticamente foram estes dois cientistas que mais tiveram influência sobre o físico austríaco. Eles também, ao que tudo indica, exerceram forte influência sobre Josiah Willard Gibbs (1839-1903) Gibbs (1906). Darrigol (2003) faz uma síntese do conceito de entropia, partindo da entropia clássica e, analisando do teorema de Carnot à nova termodinâmica de Clausius, chegando à entropia do ponto de vista estatístico. Num outro artigo, Darrigol sumariza as ideias de Boltzmann acerca da relação entre a entropia e a probabilidade.

the relation $S = -\int \rho \ln p d^N p d^N q$ between the equilibrium entropy of a system and the canonical probability of its phases (understood as a temporal frequency).

the relation $S = -H = -\int f \ln f d^3 v$ for the entropy of a gas out of equilibrium and the velocity distribution f , with generalizations of polyatomic molecules and even to ensembles (a whole system regard as a giant molecule).

the relation $S = K \log W$ between the entropy of a gas out of equilibrium and the combinatorial probability W of its macrostate. (DARRIGOL, 2003, p. 9).

a relação $S = -\int \rho \ln p d^N p d^N q$ entre o entropia de equilíbrio de um sistema e a probabilidade canônica de suas fases (entendida como uma frequência temporal).

a relação $S = -H = -\int f \ln f d^3 v$ entre a entropia de um gás fora do equilíbrio e a distribuição de velocidade f , com generalizações de moléculas poliatômicas e até mesmo para grupos (um sistema completo considerado como uma molécula gigante).

a relação $S = K \log W$ entre a entropia de um gás fora do equilíbrio e a probabilidade combinatória W de seu macroestado. (DARRIGOL, 2003, p. 9).

De acordo com Darrigol (2003), Boltzmann considerava a segunda relação como a mais importante porque incluía estados de não equilíbrio e, porque ela poderia ser estabelecida sem admissão de hipóteses de ergodicidade, que não seria verdadeira. A terceira equação era somente uma ilustração matemática da segunda porque a equiprobability (igualdade de probabilidade) dos *complexões* (BOLTZMANN, 2012) relevantes dependeriam de suposições aproximadas ou ergodicidade (*Stosszahlansatz*) generalizada. Pelo teorema H Boltzmann provou que o aumento da entropia é definido pela segunda relação. Darrigol cita Poincaré e o problema dos três corpos, além do debate entre Boltzmann e Zermelo de 1896-97. Num outro estudo (BROWN et al., 2009) sobre o teorema H , os autores descrevem o conceito de estado levando-se em consideração o debate entre Zermelo e Boltzmann, o argumento de Poincaré de 1889 e a variante do teorema H proposta por Paul Ehrenfest (1880-1933) em 1912.

De fato, no artigo *Analytischer Beweis des 2. Hauptsatzes der mechanischen Wärmetheorie aus den Sätzen über das Gleichgewicht der lebendigen Kraft* de 1871, pode-se constatar a introdução por Boltzmann dos átomos e moléculas (*materiellen Punkten - Atomen*, p. 712, *Moleküls*, p. 713), mas as equações descritas por Darrigol acima não aparecem como uma relação $S-H$ ou $S-W$, embora esteja claro que Boltzmann esteja formalizando os auto-estados de energia e a distribuição de velocidades já determinadas por Maxwell. Porém, estas relações não surgem de forma tão explícita e são de difícil compreensão no artigo de 1872 - *Weitere Studien über das Wärmegleichgewicht unter Gasmolekülen* (BRUSH, 1966) - *Further Studies on the Thermal Equilibrium of Gas Molecules*. (AURANI, 1992, p. 232). Outra constatação fundamental é que o teorema H realmente está relacionado com a irreversibilidade nos processos mecânicos no estudo dos gases (KUHN, 1978; AURANI, 1992 e 2015).

Na realidade, Boltzmann já havia considerado variações discretas de energia em um artigo de 1872, em que chega ao teorema *H*. No artigo de 1877, Boltzmann admite que as moléculas podem também ter uma série finita de velocidades, e observa que todo infinito na natureza corresponde à transição de um limite, a partir do qual as moléculas podem ter mais e mais velocidades. (AURANI, 2015, p. 84).

Talvez, por isso, utilize no artigo de 1871 o termo *Grenze* (*E*), que significa limite da energia (BOLTZMANN, 1871, p. 716). Khum (1978) faz a ligação entre Planck e Boltzmann via o teorema *H*, admitindo que aquele provavelmente encontrou uma forma mais simplificada deste teorema ao estudar o livro *Lectures on Gas Theory* (KUHN, 1978, p. 39). Na mesma linha de raciocínio, Darrigol (1992) afirma que:

The originators of each of these analogies all made general comments about the function they served. Planck declared he had reached, despite remaining obscurities in the proof of his black-body law, a fundamental unification of gas theory and radiation theory; for he had managed to apply the same formula, $S = k \ln W$, in both theories, with the same fundamental constant k . Moreover, comparing the resulting expression of the blackbody law with empirical measurements provided the best available access to Avogadro's number, through the constant k . Who would not agree with Planck that horizontal analogies, if successful, bring unity in the architecture of physics? (DARRIGOL, 1992, p. XXI).

Os autores de cada uma dessas analogias fizeram comentários gerais sobre a função de que serviram. Planck declarou que tinha alcançado, apesar das obscuridades restantes na prova de sua lei da [radiação] do corpo negro, uma unificação fundamental da teoria dos gases e da teoria da radiação; ele tinha conseguido aplicar a mesma fórmula, $S = k \ln W$, em ambas as teorias, com a mesma constante fundamental k . Além disso, comparando a expressão resultante do corpo negro com medidas empíricas forneceu o melhor resultado disponível ao número de Avogadro, através da constante k . Quem não concordaria com Planck de que as analogias horizontais, se bem sucedidas, trazem unidade à arquitetura da física? (DARRIGOL, 1992, p. XXI).

A afirmação é contundente e será utilizada na próxima seção, porém, a maior dificuldade aqui é a fonte desta informação. Onde Planck teria publicado a afirmação acima. Kuhn comenta que foi no livro *Gas Theory* (1898) (KUHN, 1978, p. 43). De qualquer forma está claro pelo exposto que não podemos deixar admitir que a teoria de Boltzmann, além de ter promovido um grande debate na física do período, foi fundamentalmente precursora da origem da nova física, a mecânica quântica. Embora, Aurani (2015) afirme haver já em 1877 estudos sobre a ideia da probabilidade aplicada aos estados do sistema, Kuhn (1978), insiste em que o artigo de Boltzmann de 1884 foi utilizado por Planck como referência para a ideia do quantum. Boltzmann distingue a ideia de probabilidade e permutabilidade, através da equação:

$$Z = \frac{n!}{(\omega_0!)(\omega_1!) \dots (\omega_p!)} \quad (7)$$

Neste artigo ele mostra conhecimento profundo sobre a ideia de probabilidade matemática. O teorema H do ponto de vista matemático é simbolizado pela expressão:

$$E = \int_0^\infty f(x, t) \left[\log \left(\frac{f(x, t)}{x} - 1 \right) \right] dx \quad (8)$$

Esta equação pode ser localizada em (BOLTZMANN, 1966, p. 263, in BRUSH, 2003, BOLTZMANN, 2012). Nesta equação pode-se substituir a variável x pela discretização da energia $\epsilon, 2\epsilon, 3\epsilon, \dots$. Ela foi utilizada por Planck na radiação do corpo negro. No capítulo 4, utilizaremos o software *Mathematica* para plotar a função $f(x, t)$ e mostrar uma aplicação simples que pode ser utilizada como síntese do modelo matemático com os argumentos históricos.

2.3.3 As teses sobre o programa de pesquisa de Ludwig Boltzmann

Neste tópico vamos comentar as teses defendidas por alguns pesquisadores acerca do pensamento de Boltzmann e sua formulação teórica. Kátia Aurani e Antonio Videira defenderam suas teses sob a orientação de Michel Paty, importante pesquisador da física teórica. Faziam parte de sua banca examinadora cientistas importantes: José Leite Lopes, Amélia Império Hamburguer e Olivier Darrigol. Estas teses de doutorado foram defendidas na Universidade de Paris VII para obtenção do título de Doutor em *Epistémologie et Histoire des Sciences*, sendo que participavam do grupo de pesquisa REHSEIS (*Sciences Exactes et les Institutions Scientifiques du CNRS*). Os títulos originais das teses são respectivamente: *La Nature et le Role des Probabilités dans les Premières Recherches de Boltzmann sur la 2ème Loi de la Thermodynamique (Les articles de 1866, 1871, 1872 et de 1877)* e foi defendida em 03 de março de 1992; *Atomisme Epistemologique et Pluralisme Theorique dans la pensee de Boltzmann*, defendida em 02 de março de 1992. Ambos tiveram o mérito de apresentar aspectos fundamentais da história e da epistemologia de Boltzmann, estudando seus trabalhos originais (fontes primárias) ou utilizando traduções de textos do francês e do inglês. Estas teses deveriam ser traduzidas para o português e transformar-se em livro de apoio, pois, constituem referências fundamentais para a compreensão de aspectos importantes do pensamento de Boltzmann, apesar de terem publicado versões sintetizadas em outros trabalhos; Aurani (2015) - As origens da segunda lei da termodinâmica - entropia e probabilidade de estado; Videira (2008) - *Henri Poincaré - Ensaios Fundamentais*; Videira (2013) - *A Inevitabilidade da Filosofia na Ciência Natural do Século 19 - O Caso da Física Teórica*. No primeiro caso Aurani (2013) retoma

os argumentos principais do conceito de entropia e probabilidade de Boltzmann, expondo os elementos essenciais para a compreensão da evolução do pensamento do físico austríaco. Passando por Carnot e Clausius, ela oferece um material fundamental de apoio ao professor e ao estudante de nível superior. No segundo caso, Videira oferece elementos de comparação entre o pensamento de três físico-matemáticos, Boltzmann, Poincaré e Helmholtz, que em seus campos de pesquisas provocaram profundas modificações nas teorias da física no período. Embora, não tenhamos utilizado os argumentos de Helmholtz nesta tese, entendemos que este cientista alemão deu grandes contribuições para o desenvolvimento da física teórica. Neste mesmo ano de 1992 outros dois estudantes brasileiros, Wilton Barroso Filho e Maurício Pietrocola de Oliveira, tiveram suas teses defendidas sob a orientação de Michel Paty, segue imagem abaixo.

Tabela 8 - Quadro de Orientações de Michel Paty em 1992

Fonte: Adaptado de: <http://www.rehseis.cnrs.fr/spip.php?rubrique252&lang=fr#1992>

Autor	Título	Ano	Orientador
BARROSO FILHO Wilton	<i>Principes et méthodes dans la mécanique de Lgrange</i>	26 / 06 / 1992	Michel PATY
PETROCOLA de OLIVEIRA Maurício	<i>E. Mascart et l'optique des corps en mouvement</i>	30 / 06 / 1992	Michel PATY
VIDEIRA Antonio Augusto	<i>Atomisme épistémologique et pluralisme théorique dans la pensée de Boltzmann</i>	02 / 03 / 1992	Michel PATY
AURANI Katya	<i>La nature et le rôle des probabilités dans les premières recherches de Boltzmann sur la deuxième loi de la Thermodynamique</i>	03 / 03 / 1992	Michel PATY

Wilton transformou sua tese no livro: *La Mecanique de Lagrange. Principes et Methodes* em 1994 e Pietrocola pesquisa no campo do ensino da física, publicando vários artigos sobre o tema e escrevendo material didático para o ensino médio. Outra tese de fundamental importância para a compreensão do pensamento de Boltzmann e o caráter heurístico (ciência da descoberta dos fatos), foi defendida por Cássio Costa Laranjeiras em julho de 2002 - *O Programa de Pesquisa de Ludwig Boltzmann: Uma Reconstrução Racional*, sob a orientação de José R. N. Chiappin na Faculdade de Filosofia Ciências e Letras da USP/SP.

Nos trabalhos: Aurani (1992), Videira (1992) e Laranjeiras (2002) têm o mérito de trazer à tona, no campo das discussões epistemológicas, a história da formação do pensamento teórico de Boltzmann, por exemplo: a demonstração matemática da lei de Dulong-Petit, fundamental para transição entre a termodinâmica e a velha mecânica quântica, chamando a atenção de Planck e Einstein. A análise de Boltzmann sobre o

movimento molecular e sua trajetória a partir do princípio mecânico da mínima ação de Maupertuis juntamente com o princípio da mínima ação óptica foram fundamentais para Louis de Broglie estabelecer a interpretação quântica através da mecânica ondulatória e possibilitar o descobrimento das ondas de matéria (ROSA, 2004). Os estudos sobre a radiação do corpo negro, que Boltzmann já havia iniciado antes de Planck, apesar de Einstein (1910) admitir que Clausius já havia feito antes são fundamentais para os primeiros passos da nova física. Enfim, as teses não apresentam somente estes dois itens citados, elas são bastante detalhadas no seu conteúdo histórico e poderiam contribuir na formação de estudantes e professores. Introduzir o pensamento científico de Boltzmann nos vários níveis da aprendizagem não é algo muito simples, por isso, bons trabalhos de pesquisa podem se tornar úteis como apoio. Outros trabalhos que podem ser consultados a título de síntese sobre Boltzmann: Dahmen (2006); Laranjeiras e Chiappin (2006); Laranjeiras e Chiappin (2008).

2.4 A influência de Boltzmann sobre Planck

Iniciamos este tópico retomando com Kuhn (1978), que dedica um capítulo inteiro ao trabalho de Boltzmann em conexão com o programa de pesquisa de Planck, para justificar e compartilhar, mas não tentar convencer o leitor, de que tivemos dois grandes pilares na construção da nova física, a mecânica quântica: Boltzmann e Poincaré. Eles contaram com o olhar metódico de dois cientistas de importantes, Planck e Einstein, que souberam sintetizar de forma magistral, simplificada demais, talvez, quase todas as ideias físicas e matemáticas que estavam em pauta na época acerca da termodinâmica. Citemos uma conferência proferida pelo próprio Planck na Universidade de Berlim em 1914 sob o título: *Dynamische und statistische Gesetzmäßigkeit (Leis dinâmicas e estatísticas)*. (PLANCK, 2012).

Estava reservado a Ludwig Boltzmann descobrir, por meio de considerações atomísticas, a causa profunda do que é comum a todos os fenômenos irreversíveis. Essa particularidade explica as dificuldades insuperáveis encontradas quando se deseja obter uma explicação dinâmica desses fenômenos. Ao mesmo tempo, Boltzmann descobriu a verdadeira significação do segundo princípio da termodinâmica. De acordo com a hipótese atomística, a energia térmica de um corpo nada mais é do que o conjunto dos movimentos irregulares e muito rápidos que animam as moléculas desse corpo. O valor da temperatura corresponde à força viva [energia cinética] média das moléculas, e o transporte de calor de um corpo quente para um corpo mais frio decorre das forças vivas das moléculas tenderem a se igualar em média de um lado e do outro da superfície de contato dos dois corpos, em consequência de numerosos choques. (PLANCK, 2012, pp. 106-107).

Obviamente não se deve supor que o próprio Planck ou mesmo Einstein e outros físicos da época não se opuseram à teoria de Boltzmann que se baseava na ideia da

existência de átomos e moléculas. Poincaré, considerado um energicista convencionalista foi um dos que se opuseram aos teoremas de Boltzmann, ora concordando em 1892 e 1908, mas se questionando-o de forma perspicaz em 1912. Ernst Mach foi forte opositor de Boltzmann; nos *Proceedings of the 1978 Pisa Conference on History and Philosophy of Science* (Volume II) (HINTIKKA, et al., 1981), seção V - *Thermodynamics and Physical Reality*, vários autores expõem as questões epistemológicas das correntes do pensamento científico: 1) *Reduction as Problem - Remarks on the History of Statistical Mechanics from a Philosophical Point of View* (Lorenz Krüger); 2) *Boltzmann's Conception of Theory Construction: The Promotion of Pluralism, Provisionalism, and Pragmatic Realism* (Erwin N. Hiebert); 3) *The Mach-Boltzmann Controversy and Maxwell's Views on Physical Reality* (V. Kartsev); 4) *Boltzmann, Mach and Russian Physicists on the Late Nineteenth Century* (O. A. Lezhneva); 5) *An Example of a Theory-Frame: Equilibrium Thermodynamics*. 2) e 3), tratam exatamente das questões antagônicas entre Boltzmann e Mach, onde o autor inicia o artigo lembrando que o primeiro artigo publicado por Boltzmann - *Maxwell's 'Illustration of the dynamic theory of gases* (Phil. Mag., 1860), lembrando da influência de Maxwell sobre o pensamento científico do físico austríaco. Maxwell foi fortemente influenciado por William Rowan Hamilton (1805-1865), matemático, físico e astrônomo Irlandês. A controvérsia se relacionava com o teorema *H* e o atomismo, com os quais Mach não concordava.

Kuhn (1978) dedica dois tópicos à influência de Boltzmann sobre Planck, isto pode ser visualizado na parte um do livro: *Planck's Black-Body Theory, 1894-1906: The Classical Phase*; II - *Planck's Statistical Heritage: Boltzmann on Irreversibility* e III - *Planck and Electromagnetic H-Theorem, 1897-1899* (período onde está ocorrendo o debate com Zermelo e o monitoramento dos trabalhos de Boltzmann). No tópico IV - *Planck's Distribution Law and Derivations, 1900-1901*, desaparece o ato de desespero e Planck deriva a sua lei de distribuição, que vai torná-lo historicamente o fundador da mecânica quântica, chamando a atenção de Henri Poincaré no congresso de Solvay em 1911:

By 14 December 1900, when Planck first described to the members of the German Physical Society the theoretical basis of the law he had presented to them two months before, he had in fact found two derivations, historically closely related but logically independent. In his December lecture, Planck outlined one and mentioned the existence of the other²¹; it was shortly made available in a paper received by the editors of the *Annalen der Physik* in early January 1901.²² (KUHN, 1978, p. 102).

Em 14 de dezembro de 1900, quando Planck descreveu aos membros da Sociedade Física Alemã a base teórica da lei que lhes havia apresentado dois meses antes, ele havia de fato encontrado duas derivações, historicamente e intimamente relacionadas, mas logicamente independentes. Em sua palestra de dezembro, Planck esboçou uma e mencionou a existência da outra, que foi brevemente disponibilizada em um papel recebido pelos editores da *Annalen der Physik* no início de janeiro de 1901. (KUHN, 1978, p. 102).

No parágrafo seguinte, Kuhn segue mostrando a influência da teoria dos gases de

Boltzmann sobre Planck. Na segunda derivação de Planck, haviam elementos de probabilidade e de entropia de Boltzmann que pareceram deixar esta segunda derivação mais obscura e que levava a problemas completamente diferentes dos obtidos por Boltzmann. Estes resultados, de acordo com Kuhn, podem ser encontrados em *Lectures on the Theory of Thermal Radiation* (Planck, 1906), mas muitos dos seus contemporâneos a acharam muito estranha, especialmente a segunda versão, mais bem conhecida porque foi publicada na revista *Annalen der Physik*. Em 1910, H. A. Lorentz (1853-1928) derivou a lei de Planck de uma forma muito parecida com a derivação de Boltzmann da lei de distribuição dos gases e isto levou-o a publicar uma segunda edição do seu livro *Lectures* em 1913, onde adotou um método similar ao de Lorentz. As notas 21 e 22 da citação acima referem-se a (Planck, 1900(a) e (b)). (KUHN, 1978, p. 283).

Obviamente utilizamos estes trechos do livro de Kuhn para reforçar nossa posição em relação à influência de Boltzmann sobre Planck e a origem da mecânica quântica a partir da termodinâmica, de Boltzmann e de Poincaré. Os detalhes podem ser obtidos neste excelente trabalho do historiador e podem auxiliar os professores a compreender melhor os desdobramentos e as origens da nova explicação do mundo dos fenômenos naturais. Artigos recentes continuam a insistir na tese Kuhniana ou na sua discordância, como é o caso de (BADINO, 2009).

The difficulty involved in his step was the adoption of a way of reasoning that Planck had been opposing for a long time: Ludwig Boltzmann's (1844-1906) statistical approach. However, Planck's application of statistics to the particular problem of finding the spectral distribution of cavity radiation seems to bear only partial resemblance to Boltzmann's original arguments and the opinions of the scholars are split about the interpretation of the relation between Planck's and Boltzmann's procedure. (BADINO, 2009, p. 81).

A dificuldade envolvida em seus passos foi adotar um distanciamento do raciocínio que Planck havia tido por um longo tempo: da abordagem estatística de Ludwig Boltzmann (1844-1906). No entanto, a aplicação de Planck da estatística para o problema específico de encontrar a distribuição espectral da radiação da cavidade parece ter semelhança somente parcial com os argumentos originais de Boltzmann e, as opiniões dos estudiosos estão divididas sobre a interpretação da relação entre Planck e os procedimentos de Boltzmann. (BADINO, 2009, p. 81).

De fato, embora esta divergência entre os historiadores da ciência ocorra, não se pode negar a minuciosidade do trabalho de Kuhn publicado em 1978 e sua defesa de que os argumentos da velha teoria quântica propostos por Planck foram “emprestados” da mecânica estatística de Boltzmann. Outro artigo também interessante sobre Planck publicado na *Historical Review* em 2008 é: *...you can't say to anyone to their face: your paper is rubbish. Max Planck as Editor of the Annalen der Physik* (HOFFMANN, 2008). Não vamos analisá-lo aqui, mas, apenas comentar um fato curioso que aproxima Einstein de Planck, a propriedade de desmerecer, usando palavra forte, o trabalho de outro cientista.

A palavra *rubbish* significa lixo e ela foi utilizada também por Einstein ao se referir a um trabalho de Stark. Embora este o tivesse apoiado, ele comentou em uma carta ao seu amigo Laub “Stark produziu um novo lixo” (ROSA, 2004, p. 41). Um estudo mais aprofundado de elementos em Einstein que o torna não tão heróico como desejava Abrahm Pais em: *Sutil é o senhor,... A Ciência e a Vida de Albert Einstein*, para quem Einstein fez tudo sozinho na física, é livro de Roberto Martins - *A Origem Histórica da Relatividade Especial*, que descreve fatos pouco comuns da biografia do físico alemão. (MARTINS, 2015).

Outro físico que advoga em favor de Boltzmann, mas sua posição seria *duvidosa*” por tratar-se de um parente distante do físico austríaco é Dieter Flamm. No artigo *Ludwig Boltzmann - A Pioneer of Modern Physics* de 1997, apresentado na XXth International Congress of History of Science em julho, Flamm afirma que:

In 1897 Boltzmann had a dispute with Planck on the irreversibility of radiation phenomena which may have stimulated Planck's discovery of quantum mechanics in 1900. At this time Planck thought that he could derive irreversible behaviour for radiative processes without any assumptions on the initial states. Boltzmann could, however, show that this was not true and at the beginning of his second paper answering Planck he made the following suggestion to Planck: (FLAMM, 2008, pp. 2-3).

It is certainly possible and would be gratifying to derive for radiation phenomena a theorem analogously to the entropy theorem from the general laws for these phenomena using the same principles as in gas theory. Thus I would be pleased, if the work of Dr. Planck on the scattering of electrical plane waves by very small resonators would become useful in this respect, which by the way are very simple calculations whose correctness I have never put in doubt. Only if Dr. Planck in his second communication claims again that no other process in nature is known, in which conservative forces lead to irreversible changes, I can not agree. (FLAMM, 2008, pp. 2-3).

Em 1897 Boltzmann teve uma disputa com Planck sobre a irreversibilidade dos fenômenos da radiação que pode ter estimulado a descoberta de Planck da mecânica quântica em 1900. Neste momento Planck pensava que ele poderia derivar o comportamento irreversível para processos radiativos sem qualquer suposição sobre os estados iniciais. Boltzmann poderia, no entanto, mostrar que isso não era verdade e no início de seu segundo artigo respondendo a Planck, fez a seguinte sugestão: (FLAMM, 2008, pp. 2-3)

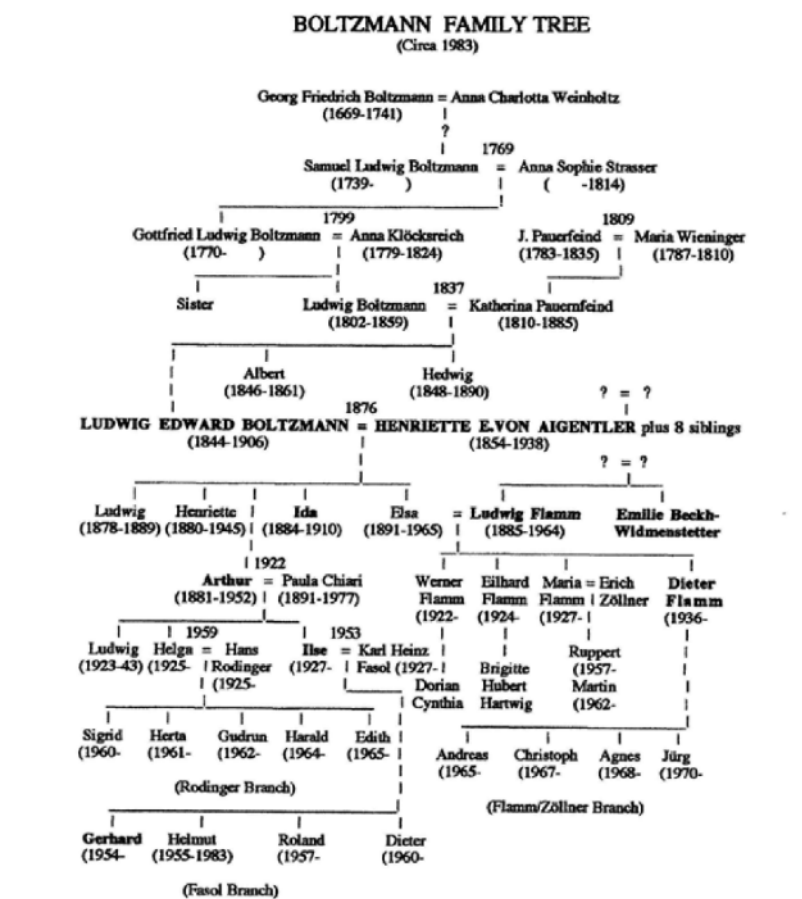
É certamente possível e seria gratificante derivar para os fenômenos da radiação um teorema análogo ao teorema da entropia das leis gerais para esses fenômenos usando os mesmos princípios que na teoria dos gases. Assim, ficaria satisfeito se o trabalho do Dr. Planck sobre a dispersão de ondas elétricas planas por ressonadores muito pequenos se tornasse útil a este respeito, o que, aliás, são cálculos muito simples, cuja correção eu nunca pus em dúvida. Só se o Dr. Planck, em sua segunda comunicação, afirma novamente que nenhum outro processo na natureza é conhecido, em que as forças conservativas levam a mudanças irreversíveis, não posso concordar. (FLAMM, 2008, pp. 2-3).

De acordo com Flamm, Planck seguiu as recomendações de Boltzmann e usou o seu

método estatístico para a derivação da famosa lei da radiação do corpo negro. Abaixo segue uma imagem da árvore genealógica de Boltzmann, terminando em Dieter Flamm. Esta imagem foi retirada do livro: *Ludwig Boltzmann his later life and philosophy, 1900-1906*.

Figura 10 - Árvore Genealógica de Ludwig Boltzmann

Fonte: BLACKMORE, John, 1995, p. xiii



2.5 As consequências do princípio de Boltzman segundo Einstein

Neste tópico analisaremos os principais pontos do artigo, *On Boltzmann's Principle and Some Immediate Consequence Thereof - Sobre o Princípio de Boltzmann e Algumas Consequências Imediatas*. Trata-se de uma palestra proferida por Einstein em 02 de novembro de 1910 para a Sociedade de Física de Zürich (Zürich Physical Society) e, o manuscrito original pode ser encontrado no departamento de manuscritos da biblioteca central de Zürich. O texto foi traduzido do alemão para o francês e inglês respectivamente por Bertrand Duplantier e Emily Parks. Nesta época, Einstein já tinha um certo destaque na comunidade científica por ter publicado dois artigos considerados fundamentais pelos físicos: em 1905 sobre o efeito fotoelétrico e em 1907 sobre a explicação dos calores

específicos dos sólidos. O primeiro lhe rendeu o prêmio Nobel de Física em 1921 e, o segundo é considerado mais importante do que o primeiro, pois, ele utilizou a teoria de Planck para calcular teoricamente os calores específicos dos sólidos, comparando-os com os resultados experimentais obtidos por Weber. Estes artigos estão na referência bibliográfica e seus títulos em inglês são: 1) 1905 - *On a heuristic point of view concerning the production and transformation of light*; 2) 1907 - *Planck's theory of radiation and the theory of specific heat*. Este último é seguido de uma errata feita por Einstein, onde ele corrige o seguinte ponto:

According to Drude's investigations, these proper frequencies are to be attributed to the ponderable atoms (atom ions) themselves. The most obvious conclusion seems therefore to be to consider exclusively the positive atom ions as the carriers of heat in solids (insulators). (EINSTEIN, 1989 (1907), p. 214). De acordo com as investigações de Drude, essas frequências próprias devem ser atribuídas aos átomos ponderáveis (íons de átomo). A conclusão mais óbvia parece, portanto, se considerar exclusivamente os íons positivos dos átomos como os portadores de calor em sólidos (isoladores). (EINSTEIN, 1989 (1907), p. 214).

Einstein explica este equívoco, observando que só deve considerar íons atômicos somente com carga negativa e não positiva, pois, a justificativa de Drude não explica como cada estrutura elementar é capaz de oscilar e porque ao conduzir o calor deve sempre ter uma carga elétrica. No capítulo 3, descreveremos as conclusões de Boissoudy sobre os valores obtidos por Einstein e Planck e os obtidos pela hipótese de Poincaré.

Einstein inicia seu artigo de 1910 afirmando que todos os fenômenos na natureza estão baseados numa completa conexão causal de todos os eventos. Ele cita como exemplo as pesquisas de Galileu sobre a oscilação de um pêndulo, quando não era possível medir de maneira regular a duração do tempo, concluindo que neste caso seria impossível à Galileu unificar todas as informações em acordo com uma mesma lei. A partir desta pequena análise, Einstein elabora a seguinte pergunta: “Where do we stand now with our present-day knowledge of the complete causal connection of events?” “Onde está a completa conexão causal dos eventos, de acordo com nossos conhecimentos atuais?”. (EINSTEIN, 1910, p. 183). Einstein utiliza o subterfúgio desta questão para atacar criticamente a interpretação estatística da teoria cinética dos gases apresentada por Maxwell, Boltzmann e Gibbs. Talvez neste período ele já estivesse mais à vontade para assumir sua própria linha de pesquisa, já que seu artigo de 1907 foi bem acolhido pela comunidade científica e, de certa forma, sua explicação da lei dos calores específicos em tese não necessitou dos recursos estatísticos e da teoria das probabilidades para obter um resultado significativo.

Einstein utilizou como exemplo os casos do movimento Browniano, das flutuações radioativas e de outros pequenos fenômenos físicos para posicionar-se em favor de uma completa conexão causal na natureza. Na representação dos gases, Einstein afirma que:

Clausius was able to deduce a relation between the specific heats and the constant of the state equation for monoatomic gases, as well as a relation between heat conduction, internal friction

and diffusion in gases, for which the magnitude and the phenomena, respectively, stayed without any nexus in the absence of Clausius's theory. (EINSTEIN, 1910, p. 184).

Clausius foi capaz de deduzir uma relação entre os calores específicos e a constante da equação de estado para os gases monoatômicos, bem como uma relação entre a condução de calor, fricção interna e difusão em gases, para os quais a magnitude e os fenômenos, respectivamente, não tinham nexos na ausência da teoria de Clausius. (EINSTEIN, 1910, p. 184).

Como Einstein não é historiador da ciência, não dá para deduzir a partir deste seu artigo em que trabalho Clausius apresentou esta equação, muito provavelmente seja em um dos artigos traduzidos por Brush (1976), uma vez que de acordo com Laranjeiras (2002), o primeiro físico a deduzir tal lei teria sido Boltzmann em 1866 e conseqüentemente aplicado à radiação do corpo negro. No caso do movimento Browniano, que também era um dos objetos de estudo de Einstein à época, Flamm (1997) comenta que:

The appearance of so-called statistical fluctuations in small subsystems was predicted by Boltzmann and he recognized Brownian motion as such a phenomenon. The theory of Brownian motion has been worked out independently by Albert Einstein in 1905 and by Marian von Smoluchowski. The experimental verification of these theoretical results by Jean Baptiste Perrin was important evidence for the existence of molecules. (FLAMM, 1997, p. 6).

A aparência das chamadas flutuações estatísticas em pequenos subsistemas foi prevista por Boltzmann e ele reconheceu o movimento browniano como tal fenômeno. A teoria do movimento browniano foi elaborada independentemente por Albert Einstein em 1905 e por Marian von Smoluchowski. A verificação experimental desses resultados teóricos por Jean Baptiste Perrin foi uma evidência importante para a existência de moléculas. (FLAMM, 1997, p. 6).

De fato, nesta apresentação de 2010, Einstein utilizou a equação de Boltzmann da entropia $S = k \log W$ para calcular as flutuações moleculares. Na página 188 do artigo pode-se observar a equação, confirmada experimentalmente por Jean Perrin. No entanto, Einstein já havia feito estudos antecipados em 1909 com espelhos imersos em radiação térmica. Não vamos nos estender nos emaranhados dos cálculos, apenas citamos a influência da teoria de Boltzmann sobre Planck e Einstein. Obviamente, pela combinação da teoria da radiação do corpo negro, iniciada por Boltzmann e pela teoria estatística e das probabilidades também introduzidas por ele, pode-se chegar ao resultado teórico e experimental da realidade molecular. De acordo com Kraigh (2000), as discussões sobre os fundamentos da física, a partir da eletrodinâmica e da termodinâmica era relacionar a mecânica e a eletrodinâmica ou a matéria e um éter hipotético, preservando a mecânica clássica. Planck não conseguiu a não ser fazendo uso do conceito de entropia estabelecido por Boltzmann e da teoria das probabilidades. No próximo capítulo, descreveremos e discutiremos com mais profundidade as conseqüências dos trabalhos de Henri Poincaré para a teoria quântica e suas objeções sobre os teoremas de Boltzmann.

CAPÍTULO 03

3. O TEOREMA DE POINCARÉ DA TERMODINÂMICA E A TEORIA QUÂNTICA

3.1 Introdução

Este capítulo será dedicado ao matemático e físico francês Henri Poincaré, engenheiro por formação. Embora já se conheça bastante sobre este sábio é sempre necessário retomar seus trabalhos à luz de novos objetivos, neste caso, suas contribuições para a termodinâmica, fundamentais na construção da nova física, a teoria quântica. Procuraremos analisar desde seus artigos originais, livros publicados, cartas, tese, cursos proferidos, etc., com a intenção de elaborar um caminho racional de suas concepções nos mais variados ramos da física-matemática, mas, principalmente na termodinâmica. Tentaremos responder a questões como: Porque ele objetou-se em relação aos teoremas de Boltzmann da mecânica estatística, criticando a falibilidade de suas implicações na sustentação das leis da termodinâmica, fundamentalmente em relação à entropia? Obviamente que quando se pratica história da física é necessário um amplo domínio da literatura primária, mas também é prazeroso estabelecer conexões com as interpretações de outros investigadores e historiadores da ciência, que por puro interesse ou paixão resolveram estudar de maneira mais profunda a sua produção intelectual.

Devemos adotar como guia principal na compreensão do pensamento de Poincaré, o livro de Jeremy Gray: *Henri Poincaré - A Scientific Biography* (2013), de forma que poderemos compará-lo com os trabalhos originais quando a interpretação destes não atingir um nível razoável de compreensão. Obviamente há muitos outros trabalhos sobre Poincaré e, não citar a tradução para o português de textos (artigos) selecionados pelo professor Antonio Videira seria no mínimo irracional: *Henri Poincaré - Ensaios Fundamentais*. Outro texto bibliográfico que utilizaremos é o livro de Ernest Lebon (2009), porque foi escrito num período muito próximo da consolidação do trabalho de Henri Poincaré.

Nesta tese, o caminho natural para estabelecer a relação entre a termodinâmica e a teoria quântica é o artigo publicado por Poincaré em 1912 - *Sur la Théorie des Quanta*, que foi traduzido para o português e será publicado na íntegra por se tratar de um trabalho histórico. Além de ser o último trabalho em física-matemática escrito por Poincaré antes de sua morte em 17/07/1912, ele demonstra para a comunidade de físicos, que discutiam as implicações das modificações na interpretação mecânica da radiação (emissão-absorção), que as hipóteses de Planck não só eram necessárias mas suficientes para explicar os fenômenos físicos observados como resultantes dos experimentos. Quer dizer,

modificações profundas deveriam corrigir a velha mecânica, a mecânica de Newton, ou alterar profundamente e, criar uma nova maneira de observar e medir os fenômenos microscópicos.

Escrever sobre Poincaré não é tarefa fácil, mas prazerosa e necessária. Podemos com certeza afirmar que Poincaré foi uma espécie de Dalai Lama (oceano de sabedoria) da física e da matemática. Seus mais de 500 trabalhos publicados abriram caminhos novos para a ciência e, sua concepção filosófica derramaram luzes novas para o espírito humano. Poincaré foi um espiritualista de mente universal e um entusiasta do pensamento racional, isto revelou-se desde cedo, Poincaré foi um menino prodígio. Embora considerado conservador por Gerald Holton (1973) (McCORMMACH, 1967, p. 44), este fato pode ser desmentido pela motivação com que participou do primeiro Congresso Solvay em novembro de 1911, revelando ao mundo da ciência sua visão sobre um campo novo que se lhe apresentara, mas do qual podia-se perceber era tão antigo para ele. A autoridade científica e moral de Henri Poincaré foi fundamental para angariar adéptos para a hipótese da descontinuidade da radiação e, conseqüentemente impor o status de uma nova física à lei de Planck. Mesmo comentando sobre os melhores e os piores erros de Poincaré, Cédric Villani há de concordar com a enorme influência sobre o pensamento humano e científico desta figura ímpar.

3.2 O artigo de Poincaré - *Sur la théorie des quanta*

§ 1. - Introdução

Sabemos da hipótese a qual Max Planck foi conduzido através de suas pesquisas sobre as leis da radiação. De acordo com Planck a energia dos raios luminosos variaria de forma descontínua, a isto damos o nome de teoria dos Quanta. É mera obrigação observar o quanto essa concepção se distancia de tudo o que havíamos imaginado até aqui; os fenômenos físicos deixariam de obedecer a leis exprimíveis por equações diferenciais e isto seria, sem dúvida, a maior e mais profunda revolução que a filosofia natural sofreria desde Newton. Não falarei das dificuldades dos detalhes, elas são óbvias e o senhor Planck foi o primeiro a se preocupar com elas.

Podemos, entretanto, escapar a esta consequência? Muitas pessoas pensaram que sim; quando do recente Congresso de Bruxelas, o senhor Nernst tinha me comunicado certas sugestões; ele pensava ser possível explicar os fatos, supondo que as massas, ao invés de serem constantes como na mecânica clássica e ao invés de dependerem somente da velocidade, como na nova mecânica fundada sob o princípio da relatividade, seriam dependentes ao mesmo tempo das componentes da velocidade e das componentes da aceleração. Foram estas sugestões de Nernst que me levaram a começar este trabalho e eu direi de imediato que fui induzido a responder negativamente à questão colocada pelo eminente físico.

O senhor Planck imagina a radiação proveniente dos corpos sólidos como sendo devida a um grande número de ressonadores hertzianos. Cada qual tendo um período próprio único e, emitindo uma luz rigorosamente monocromática. Devido às trocas de energia entre esses ressonadores, estabelece-se entre si uma troca da energia de acordo com

uma dada lei, e disto resulta numa certa distribuição da energia irradiada no espectro. Isto pressupõe que essas trocas de energia sejam possíveis, embora cada ressonador só possa absorver e emitir luz de uma determinada cor (num dado comprimento de onda); pois, se a troca não pudesse acontecer, não tenderíamos para uma distribuição final e, a distribuição inicial permaneceria indefinidamente. No entanto, estas trocas podem ocorrer por dois mecanismos totalmente diferentes.

1⁰ Através do princípio de Döppler-Fizeau; se os ressonadores estiverem supostamente em movimento, ou se os raios luminosos puderem ser refletidos, refratados, difratados ou difundidos por corpos em movimento. Neste caso, os ressonadores de comprimentos de onda diferentes poderiam trocar suas energias por meio do éter.

2⁰ Através dos fenômenos mecânicos, em particular por choques. Não se pode supor que haja uma influência *direta* de um ressonador sobre o outro. A teoria dos quanta não se prestaria a isso, já que um dos ressonadores só poderia adquirir energia por meio de múltiplos de um dado quantum, enquanto o outro só poderia perder energia por meio de múltiplos de um outro quantum, incomensurável como o primeiro. Além do mais, não levando-se em conta a teoria dos quanta, não faltariam boas razões pelas quais uma troca imediata seria inverossímil e, em todo caso, só poderia ser excepcional. Porém, deve circular entre os ressonadores átomos materiais que, ao se chocarem com os ressonadores, poderiam lhes comunicar ou lhes transferir energia; as trocas se fariam, então, pelo intermédio da matéria.

$$x_1, x_2, \dots, x_n.$$

Supomos que as leis, que nos fazem conhecer as variações destes parâmetros, sejam dadas pelas equações diferenciais:

$$(1) \quad \frac{dx_i}{dt} = X_i$$

onde os X são funções de x . Nós podemos representar o estado do sistema pelo ponto do espaço a n dimensões cujas coordenadas são $x_1, x_2, \dots, x_n$. A probabilidade para que este ponto esteja no interior de um elemento de volume $d\tau$ deste espaço a n dimensões será $Wd\tau$, W sendo uma dada função de $x_1, x_2, \dots, x_n$. A probabilidade para que este ponto esteja no interior de um volume do espaço a n dimensões será $\int Wd\tau$, a integração sendo estendida a este volume. Por meio desta probabilidade, estendo à relação $\frac{t}{T}$, T sendo um tempo de duração longo, estendendo-se desde o instante θ até o intervalo $\theta + T$, e t o tempo de duração entre estes dois períodos, o ponto representativo encontra-se no interior do volume considerado. Esta probabilidade não terá nenhum sentido se esta relação não puder ser considerada independentemente de θ e de T , desde que t seja muito grande. Se esta

condição for estabelecida, e se a função W for definida, ela deverá ser satisfeita por meio de derivadas parciais:

$$(2) \quad \sum \frac{\partial(W X_i)}{\partial x_i} = 0$$

quer dizer que W deve ser um “último multiplicador” das equações (1). Se, portanto, estas equações não admitem um último multiplicador uniforme, a função W também não existirá, não poderemos falar do *estado médio do sistema num intervalo muito longo*; e mesmo se considerarmos um ensemble [conjunto] formado por um grande número de sistemas semelhantes, este ensemble de sistemas não tenderá para um estado final; isto contraria o segundo princípio da termodinâmica, que exige que o mundo tenda para um estado final donde não pode mais sair uma vez que o atingiu. *As equações que representam os fenômenos naturais devem, portanto, possuir pelo menos um último multiplicador uniforme.*

No caso da mecânica clássica, as equações diferenciais são as equações de Hamilton:

$$\frac{dx_i}{dt} = X_i = \frac{dF}{dy_i}, \quad \frac{dy_i}{dt} = Y_i = -\frac{dF}{dx_i}$$

e assim temos:

$$\sum \frac{\partial X_i}{\partial x_i} + \sum \frac{\partial Y_i}{\partial y_i} = 0$$

quer dizer que o último multiplicador W é igual a 1. Sabemos que esta hipótese conduz ao teorema da equipartição da energia.

§ 2. - O CASO DE DOIS RESSONADORES

Consideramos um sistema formado por dois ressonadores, um de longo e outro de curto período. Cada um desses ressonadores poderá ser considerado como uma massa móvel, oscilando em torno de sua posição de equilíbrio de acordo com a lei do pêndulo. Para o primeiro, aquele cujo período é longo, designaremos por m_1 sua massa, por

$2\pi \sqrt{\frac{h_1}{m_1}}$ seu período, por x_1 sua elongação, por y_1 sua quantidade de movimento, por ξ sua energia e por φ a fase de seu movimento; de tal forma que tenhamos:

$$\frac{1}{\sqrt{m_1}} y_1 = \sqrt{2\xi} \cos \varphi, \quad \sqrt{h_1} x_1 = \sqrt{2\xi} \sin \varphi, \quad \frac{d\varphi}{dt} = \sqrt{\frac{h_1}{m_1}}$$

e que as equações do movimento, quando este movimento não é perturbado por choques, escrevem-se como:

$$y_1 = m_1 \frac{dx_1}{dt}, \quad \frac{dy_1}{dt} = -h_1 x_1$$

Designaremos, para o segundo ressonador, por m_2 , h_2 , x_2 , y_2 , η , ψ , as quantidades correspondentes a m_1 , h_1 , x_1 , y_1 , ξ , φ de tal forma que teremos:

$$\frac{1}{\sqrt{m_2}} y_2 = \sqrt{2\eta} \cos \psi, \quad \sqrt{h_2} x_2 = \sqrt{2\eta} \sin \psi, \quad \frac{d\psi}{dt} = \sqrt{\frac{h_2}{m_2}};$$

$$y_2 = m_2 \frac{dx_2}{dt}, \quad \frac{dy_2}{dt} = -h_2 x_2$$

Suponhamos que os dois ressonadores oscilam sobre a mesma reta (mas em torno de posições de equilíbrio diferentes), de forma a poder se chocar. As equações do movimento perturbado pelos choques serão escritas como:

$$(3) \quad y_i = m_i \frac{dx_i}{dt}, \quad \frac{dy_i}{dt} = -h_i x_i + Z_i \quad (i = 1, 2').$$

As funções Z são negligenciáveis, a não ser no momento dos choques; estas são, pois, funções dos x e dos y que serão sensivelmente nulas quando a diferença $x_1 - x_2$ não tiver um valor próximo daquele que corresponde ao choque, e serão extremamente grandes no caso contrário.

Não procuro uma expressão mais precisa das funções de Z apoiando-me sobre as leis conhecidas do choque. Somos obrigados, de fato, a supor, e é este precisamente o objetivo deste trabalho, que as leis das colisões são modificadas de uma forma que contrariam todas as previsões. Em compensação, nós não tocamos nos termos das nossas equações, ou seja, nos termos de Z ; de fato, estes termos exprimem somente que o

movimento de cada ressonador permanece senoidal na ausência de toda perturbação, e esta é uma hipótese que se impõe, se queremos que em cada ressonador tenha origem somente uma radiação monocromática.

No que diz respeito ao ressonador de período longo, podemos supor simultaneamente que h_1 seja muito pequeno e que a amplitude das oscilações sejam muito grandes; chegamos ao limite no caso de um átomo movendo-se livremente, cujo movimento é retilíneo e uniforme no intervalo das colisões.

Desta forma, devemos ter um último multiplicador kW , sendo k um fator constante que eu me reservo o direito de utilizar; a probabilidade é expressa pela integral:

$$\int kW d\tau = k \int W dx_1 dy_1 dx_2 dy_2,$$

esta pode ser escrita passando para as variáveis ξ, η, φ, ψ :

$$(4) \quad k \frac{m_1 m_2}{h_1 h_2} \int W d\xi d\eta d\varphi d\psi.$$

A função W deve permanecer como um último multiplicador fora dos choques, quer dizer, quando os termos de Z são anulados, isto exige que:

$$\frac{y_1}{m_1} \frac{\partial W}{\partial x_1} - h_1 x_1 \frac{\partial W}{\partial y_1} + \frac{y_2}{m_2} \frac{\partial W}{\partial x_2} - h_2 x_2 \frac{\partial W}{\partial y_2} = 0,$$

ou com as novas variáveis:

$$\sqrt{\frac{m_1}{h_1}} \frac{\partial W}{\partial \varphi} + \sqrt{\frac{m_2}{h_2}} \frac{\partial W}{\partial \psi} = 0,$$

donde:

$$W = \text{func.} \left(\xi, \eta, \varphi \sqrt{\frac{h_1}{m_1}} - \psi \sqrt{\frac{h_2}{m_2}} \right).$$

Os coeficientes $\sqrt{\frac{h_1}{m_1}}$ e $\sqrt{\frac{h_2}{m_2}}$ sendo geralmente incomensuráveis, a única solução que seja uniforme em x_1, y_1, x_2, y_2 , e consequentemente periódica em φ e ψ , é uma função arbitrária de ξ e η .

Para ter a probabilidade de que as energias estejam inseridas respectivamente entre ξ e $\xi + d\xi$ e entre η e $\eta + d\eta$, é necessário integrar a expressão (4) em relação às variáveis φ e ψ desde 0 até 2π ; encontrando assim:

$$4\pi^2 k \frac{m_1 m_2}{h_1 h_2} W d\xi d\eta,$$

arbitrariamente:

$$k = \frac{h_1 h_2}{4\pi^2 m_1 m_2}$$

reduz-se a $W d\xi d\eta$.

Portanto, se representarmos o estado do sistema por um ponto do plano cujas coordenadas são ξ e η , a probabilidade para que este ponto seja interior a uma dada área será:

$$\int W d\xi d\eta.$$

A função W pode depender de ξ e de η , mas o ressonador com período muito longo sendo semelhante a um átomo, não deve obedecer às leis da mecânica ordinária [clássica] e as modificações destas leis só poderão advir da presença do outro ressonador, significando que W só depende de η ; esta hipótese será mais bem justificada mais adiante.

Devo pesquisar qual a partição da energia, quer dizer quais serão os valores prováveis de ξ e de η , valores que chamo de X e Y . Observo que ξ e η estão ligados pela equação das forças vivas:

$$\xi + \eta = h,$$

onde h é uma dada constante. Formularei, então que:

$$Mdh = \int W d\xi d\eta,$$

onde, a integração é estendida ao domínio definido pelas desigualdades:

$$\xi > 0, \quad \eta > 0, \quad h < \xi + \eta < h + dh,$$

Teremos assim por definição:

$$MXdh = \int \xi W d\xi d\eta; \quad MYdh = \int \eta W d\xi d\eta.$$

É claro que poderia igualmente escrever que:

$$(5) \quad M = \int_0^h W(\eta) d\eta; \quad MX = \int_0^h (h - \eta) W(\eta) d\eta; \quad MY = \int_0^h \eta W(\eta) d\eta.$$

Para todos os casos, temos:

$$X + Y = h.$$

Se $W = I$ temos, como se sabe, que $X = Y$. Em todos os casos, devemos admitir que o ressonador de maior período obedece as leis atuais e, conseqüentemente, que X representa a temperatura absoluta (salvo um fator constante que podemos supor igual a 1 por uma escolha adequada das unidades). Se a lei de Planck for verdadeira, devemos ter:

$$Y = \frac{\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon}{x}} - 1},$$

sendo ε uma constante. Seria fácil, com o auxílio das fórmulas (5), determinar W de forma a reencontrar esta lei, mas isto não teria nenhum interesse, já que os fenômenos naturais são completamente diferentes.

§ 3. - CASO DE VÁRIOS RESSONADORES

Devemos imaginar, de fato, não dois ressonadores, mas ressonadores em grande

quantidade; suponha que se tenha um número p de ressonadores com longo período, todos semelhantes entre si e tendo, respectivamente, energia dada por $\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_p$; e ainda n ressonadores de curto período, todos semelhantes entre si e tendo, respectivamente, energia dada por $\eta_1, \eta_2, \dots, \eta_n$; Podemos, portanto, designar estes ressonadores de um lado por $R_1, R_2, \dots, R_p$ e por $R'_1, R'_2, \dots, R'_n$ de outro; representaremos suas fases por $\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_n$ e por $\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_n$. As equações diferenciais deverão, então, admitir um último multiplicador kU (onde k é um fator constante que nos reservamos o direito de utilizar); de tal forma que, representando o estado do sistema por um ponto no espaço a $2n + 2p$ dimensões dos ξ , dos η , dos φ e dos ψ , a probabilidade para que o ponto representativo seja interior a um certo volume deste espaço será:

$$\int kU d\varpi,$$

onde $d\varpi$ é o produto dos $d\xi$ dos $d\eta$, dos $d\varphi$ e dos $d\psi$.

Consideremos agora, o efeito dos choques entre os ressonadores R_i e R'_k , e seja W , último multiplicador se estes dois ressonadores existissem sozinhos; no parágrafo anterior definimos que W é uma função de ξ_i e de η_k ; até tínhamos sido levados a supor que W dependia somente de η_k , mas abandono por um instante esta hipótese. Um choque entre R_i e R'_k fará variar bruscamente (ou muito rapidamente) as variáveis ξ_i, η_k, φ_i e ψ_k relativas a esses dois ressonadores e não mudará as variáveis relativas aos outros ressonadores. Para que a distribuição das probabilidades não seja alterada, é preciso que kU tenha a forma:

$$kU = F \cdot W(\xi_i \eta_k),$$

sendo $W(\xi_i, \eta_k)$ o último multiplicador, tal como seria, se os dois ressonadores existissem sozinhos e F sendo uma função das variáveis relativas aos outros ressonadores. Se, portanto, considerarmos particularmente, por exemplo, os ressonadores R_1, R_2 e R'_i , podemos escrever:

$$kU = F_1(\xi_2, \dots) W(\xi_1, \eta_1)$$

por outro lado:

$$kU = F_2(\xi_1, \dots) W(\xi_2, \eta_1)$$

F_1 dependendo somente dos ressonadores R_1 e R'_1 , e F_2 dependendo somente dos ressonadores tais como R_2 e R'_1 . Isto só será possível se tivermos:

$$kU = \Phi \cdot \omega'(\xi_1) \omega'(\xi_2) \omega(\eta_1),$$

$\omega'(\xi_1)$, $\omega'(\xi_2)$, $\omega(\eta_1)$, sendo funções de uma só variável dependente respectivamente somente de ξ_1 , de ξ_2 e de η_1 , enquanto Φ só depende das variáveis relativas aos ressonadores, a saber, R_1 , R_2 e R'_1 . Encontraremos desta forma, finalmente:

$$k U = k \omega'(\xi_1) \omega'(\xi_2) \dots \omega'(\xi_p) \omega(\eta_1) \omega(\eta_2) \dots \omega(\eta_n).$$

Este é o momento de voltar à hipótese feita acima, que discutiremos detalhadamente mais adiante, e de supor que $(\xi_i = 1)$, de tal forma que nossa probabilidade só dependa dos η e dos ξ .

Em todos os casos, esta probabilidade não depende das fases. Se, portanto, representamos a distribuição das energias do sistema por um ponto do espaço a $n + p$ dimensões dos ξ e dos η , a lei das probabilidades se obtém, integrando-se a expressão:

$$\int kU d\varpi,$$

em relação aos φ e aos ψ de 0 até 2π ; encontramos assim:

$$k (2 \pi)^{n+p} \int U d\sigma d\tau,$$

onde $d\sigma$ define o produto dos $d\eta$ e $d\tau$ aquele dos $d\xi$. Vamos dispor k de tal forma que:

$$k(2 \pi)^{n+p} = 1,$$

recordando que os ω' são supostos serem iguais a 1 e que U se reduz ao produto dos ω , teremos para a expressão da probabilidade:

$$(6) \quad \int U d\sigma d\tau = \int \omega(\eta_1) \omega(\eta_2) \dots \omega(\eta_p) d\sigma d\tau.$$

A equação das forças vivas será escrita como:

$$\sum \xi + \sum \eta = h.$$

Os valores médios dos ξ_i serão todos os mesmos por razão de simetria, o mesmo ocorrendo com os valores dos η_k ; chamo de X o valor médio dos ξ_i e de Y aquele dos η_k e posso definir estas quantidades pelas equações:

$$(7) \quad Mdh = \int U d\sigma d\tau; \quad MXdh = \int \xi_1 U d\sigma d\tau; \quad MYdh = \int \eta_1 U d\sigma d\tau,$$

as integrações sendo estendidas ao domínio definido pelas desigualdades:

$$(8) \quad \xi_i > 0, \quad \eta_k > 0, \quad h < \sum \xi + \sum \eta < h + dh.$$

§ 4. - DISCUSSÃO DAS FÓRMULAS

Precisamos primeiramente nos perguntar se a relação entre X e Y é independente dos números inteiros n e p . Ocorre um caso onde é efetivamente assim, é o caso quando $\omega(\eta)$ é uma potência de η , ou seja, η^m . Para nós nos apercebermos disso, vamos nos apoiar na seguinte fórmula.

Distribuímos arbitrariamente em duas classes os ressonadores sejam de longo ou de curto período e chamamos por ξ'_i e η'_k as energias dos ressonadores da primeira classe e por ξ''_i e η''_k os ressonadores da segunda classe. Seja U' o que seria o produto U , se os ressonadores da primeira classe existissem sozinhos e U'' o que seria se os da segunda classe existissem sozinhos, desta forma teremos, portanto:

$$U = U' U'';$$

chamaremos por $d\sigma'$, $d\tau'$, $d\sigma''$, $d\tau''$ os produtos dos $d\eta'$, dos $d\xi'$, dos $d\eta''$, dos $d\xi''$ e teremos:

$$Mdh = \int U' U'' d\sigma' d\tau' d\sigma'' d\tau''.$$

Começamos calculando a integral do segundo membro estendendo-a ao domínio definido pelas desigualdades:

$$(8 \text{ bis}) \quad \begin{aligned} \xi' > 0, \quad \eta' > 0, \quad \xi'' > 0, \quad \eta'' > 0; \quad h' < \sum \xi' + \sum \eta' < h' + dh'; \\ h'' < \sum \xi'' + \sum \eta'' < h'' + dh'' \end{aligned}$$

as variáveis encontram-se separadas e a integral se decomporá em dois fatores:

$$\int U' d\sigma' d\tau' \int U'' d\sigma'' d\tau''.$$

Estes dois fatores não são outra coisa se não: $M' dh'$ e $M'' dh''$, designando por M' (ou por M'') que deve ser M se os ressonadores de primeira classe (ou de segunda) existissem sozinhos. Para reencontrar a integral estendida ao domínio da equação (8), basta integrar novamente, em relação à h' e h'' no domínio definido por:

$$h' > 0, \quad h'' > 0, \quad h < h' + h'' < h + dh,$$

encontramos assim:

$$Mdh = \int M' M'' dh' dh'' : \quad h' > 0, \quad h'' > 0, \quad h < h' + h'' < h + dh$$

o que significa o mesmo que:

$$(9) \quad M(h) = \int_0^h M'(x) M''(h-x) dx.$$

Como M é uma função que depende de n e de p e como posso escrever $\varphi_{n \cdot p}(h)$, posso escrever a fórmula (9) sob a forma:

$$(9 \text{ bis}) \quad \varphi_{m+n \cdot p+q}(h) = \int_0^h \varphi_{m \cdot p}(x) \varphi_{n \cdot q}(h-x) dx.$$

Se nós definimos por $X' Y'$ (ou por X'') o que seriam os valores médios dos ξ e dos η , se os ressonadores de primeira classe (ou de segunda) existissem sozinhos, encontraremos de mesma forma:

$$(10) \quad YM = \int_0^h Y' M' M'' dx,$$

onde Y' e M' são funções de x e M'' de $h - x$.

Se fizermos $\omega(\eta) = \eta^m$, encontramos que:

$$\varphi_1 \cdot 1 = \frac{h^{m+1}}{m+1}, \quad \varphi_2 \cdot 0 = h, \quad \varphi_0 \cdot 2 = h^{2m+1} \int_0^h x^m (1-x)^m dx.$$

Digo que teremos de modo geral:

$$\varphi_n \cdot p = K h^{mn+n+p-1},$$

K sendo um fator numérico. Basta observar que a integral definida:

$$\int_0^h x^\alpha (h-x)^\beta dx$$

é proporcional a $h^{\alpha+\beta+1}$ e aplicar a fórmula (9 bis) para reconhecer que se a proposição é verdadeira para os pequenos valores de n e de p deve ser igualmente verdadeira, por recorrência, para todos os valores desses inteiros.

Se colocarmos na primeira classe todos os ressonadores de período menor e na segunda todos aqueles de período maior, chegaremos então a:

$$M' = K' h'^{m+n-1}, \quad M'' = K'' h''^{p-1}.$$

Devemos ter, portanto, $Y' = \frac{h'}{n}$, $X'' = \frac{h''}{p}$, pois neste caso, por exemplo, onde os n

ressonadores de curto período existem sozinhos, sendo todos idênticos, a energia média Y' de cada um deles deverá ser a n^e parte da energia total h' ; teremos, portanto, para as fórmulas (9) e (10):

$$M = K' K'' \int_0^h x^{m+n-1} (h-x)^{p-1} dx,$$

$$M Y = K' K'' \int_0^h \frac{x^{m+n}}{n} (h-x)^{p-1} dx; \quad MX = K' K'' \int_0^h x^{m+n-1} \frac{(h-x)^p}{p} dx.$$

Mas a integração por partes nos dá:

$$\int_0^h x^{\alpha+1} (h-x)^{\beta} dx = \frac{\alpha+1}{\beta+1} \int_0^h x^{\alpha} (h-x)^{\beta+1} dx.$$

Daí deduzimos:

$$\frac{n Y}{p X} = \frac{m+n}{p},$$

donde:

$$\frac{X}{l} = \frac{Y}{m+1}.$$

Vemos que a distribuição da energia não depende dos números n e p , mas este é o único caso onde esta independência ocorre.

Consideremos o caso de $n=1$, $p=2$; de tal forma que teremos três ressonadores cujas energias serão respectivamente η , ξ_1 e ξ_2 e assim teremos:

$$M = \int \omega d\eta d\xi_1, \quad XM = \int \xi_1 \omega d\eta d\xi_1, \quad YM = \int \eta \omega d\eta d\xi_1,$$

onde ω depende somente de η , onde o estado do sistema é representado pelo ponto do plano cujas coordenadas são η e ξ_1 e onde as integrações são estendidas ao triângulo (às desigualdades):

$$\eta > 0, \quad \xi_1 > 0, \quad \eta + \xi_1 < h.$$

Se então ω é considerada como representando a densidade da matéria, M representará a massa do triângulo, X e Y seu centro de gravidade. Este centro de gravidade estará sobre a mediana correspondente ao lado (cateto) que está sobre o eixo dos ξ_1 , já que a densidade é constante ao longo das retas paralelas a este eixo; portanto:

$$2X + Y = h.$$

Quando fazemos variar h , este centro de gravidade XY descreverá uma dada curva C e a equação desta curva nos dará a relação procurada entre X e Y .

Para o caso em que $n=1, p=1$, só temos que fazer:

$$M = \int \omega d\eta, \quad XM = \int \xi_1 \omega d\eta = \int (h - \eta) \omega d\eta, \quad YM = \int \eta \omega d\eta,$$

estendendo as integrações à reta:

$$\xi_1 + \eta = h,$$

que serve de base ao nosso triângulo; o ponto XY representa, então, o centro de gravidade desta base. Se quisermos que a lei de partição da energia seja a mesma para $n=1, p=1$, bem como para $n=1, p=2$, é preciso que o lugar deste novo centro de gravidade, quando se faz variar h , ainda seja a curva C .

Digo que isto só é possível se a curva C é uma reta passando pela origem; se, de fato, esta não fosse uma reta, quer dizer se a relação $\frac{X}{Y}$ não fosse uma constante, poderíamos fazer h tão pequeno para que, de 0 até h , esta curva não apresente ponto de inflexão e seja, em consequência, convexa. Decompomos o triângulo em trapézios infinitamente estreitos levando paralelas à base $\xi_1 + \eta = h$; cada um destes trapézios terá seu centro de gravidade em C ; o centro de gravidade total do triângulo não mudará se concentrarmos a massa de cada um desses trapézios em seu centro de gravidade: é, portanto, o centro de gravidade da curva C , atribuindo a esta curva uma densidade positiva em toda parte. Entretanto, o centro de gravidade de uma curva convexa não pode se encontrar sobre esta curva; então o centro de gravidade do triângulo não poderia se encontrar sobre C e isto é contrário à hipótese [de Planck].

A curva C é, pois, uma reta:

$$\frac{Y}{X} = m + 1,$$

donde:

$$\frac{\int_0^h \eta \omega d\eta}{\int_0^h (h-\eta) \omega d\eta} = m + 1.$$

A relação entre duas integrais sendo independente de h , obteremos ainda a mesma relação diferenciando o numerador e o denominador em relação a h ; mas

$$\frac{d}{dh} \int_0^h \eta \omega d\eta = h \omega(h), \quad \frac{d}{dh} \int_0^h (h-\eta) \omega d\eta = \int_0^h \omega d\eta,$$

donde sucessivamente:

$$\frac{h \omega}{\int_0^h \omega d\eta} = m + 1, \quad \int_0^h \omega d\eta = h^{m+1}, \quad \omega = \eta^m.$$

C. Q. D.

Portanto, somente em casos muito excepcionais é que a lei da equipartição da energia é independente dos inteiros n e p ; parece inicialmente que disso resulta que nenhum equilíbrio térmico seja possível e que isto esteja em contradição com o segundo princípio da termodinâmica, mas precisa lembrar-se de que os números n e p são sempre muito grandes. É conveniente, portanto, formular a pergunta de outra maneira: *a lei da partição da energia é independente da relação $\frac{n}{p}$ quando os inteiros n e p são muito grandes?*

Se esta independência não ocorresse, o equilíbrio termodinâmico seria impossível; todos os teoremas de Boltzmann, que *postulam* a possibilidade deste equilíbrio estariam errados; a própria noção de entropia não teria mais nenhum sentido. Portanto, enquanto esta independência não for estabelecida, restam dúvidas quanto aos raciocínios de Planck, que se baseiam na existência da entropia e nos teoremas de Boltzmann. Isto seria suficiente para justificar o trabalho que empreendi aqui.

§ 5. - CASO DOS NÚMEROS GRANDES

Retomamos, no caso geral (quer dizer para ω qualquer), as equações (9) e (10) colocando numa mesma classe, como acima, os ressonadores de mesmo período; poderemos escrever:

$$M' = \varphi_n(h'), \quad M'' = K'' h''^{p-1}, \quad Y'' = \frac{h'}{n}, \quad X'' = \frac{h''}{p};$$

e teremos:

$$(11) \quad M = K'' \int_0^h \varphi_n(x) (h-x)^{p-1} dx;$$

$$(12) \quad MY = \frac{K''}{n} \int_0^h x \varphi_n(x) (h-x)^{p-1} dx; \quad MX = \frac{K'}{p} \int_0^h \varphi_n(x) (h-x)^p dx.$$

Supomos que para n muito grande, $\varphi_n(x)$ possa ser colocada sob a seguinte forma:

$$(13) \quad \varphi_n(x) = H N F^n\left(\frac{x}{n}\right) \theta\left(\frac{x}{n}\right)$$

F e θ são duas funções de $\frac{x}{n}$, a primeira elevada à potência n ; N é um coeficiente numérico que só depende de n , H é uma expressão que tende para 1 quando n tende para o infinito; faremos $p = k n$, e suponhamos que n e p são muito grandes, mas que seu fator k é finito.

Colocamos ainda:

$$\frac{x}{n} = \omega, \quad \frac{h}{n} = \beta, \quad \Phi = F(\omega) (\beta - \omega)^k,$$

e teremos que:

$$M = n^p K'' N \int_0^\beta H \theta(\omega) \Phi^n(\omega) \frac{d\omega}{\beta - \omega};$$

$$MY = n^p K'' N \int_0^\beta \omega H\theta(\omega) \Phi^n(\omega) \frac{d\omega}{\beta-\omega}; \quad M X = \frac{n^p K'' N}{k} \int_0^\beta H\theta(\omega) \Phi^n(\omega) d\omega.$$

Sob o símbolo $\int$ figura uma função Φ elevada a uma potência muito grande; o elemento desta integral, que corresponde ao máximo de Φ , terá, portanto, uma influência muito preponderante. A relação das integrais:

$$\frac{MY}{M}, \quad \frac{MX}{M},$$

poderá, então, ser calculada levando em consideração somente este elemento; teremos, então:

$$Y = \omega, \quad X = \frac{\beta - \omega}{k},$$

ω sendo o valor que torna Φ máximo; entretanto este valor será dado pela equação:

$$\frac{F'(\omega)}{F(\omega)} - \frac{k}{\beta - \omega} = 0,$$

ou por:

$$(14) \quad X = \frac{F(Y)}{F'(Y)}.$$

Esta é a lei de partição da energia, quer dizer a relação procurada entre X e Y. *Vemos que ela é independente da relação $\frac{n}{p}$.*

Seja inicialmente $\omega = \eta^m$, donde:

$$\varphi_n = K X^{m n + n - 1},$$

$$F = \left(\frac{x}{n}\right)^{m+1}, \quad \theta = \left(\frac{x}{n}\right)^{-1}, \quad H = 1, \quad N = K n^{m n + n - 1}; \quad \frac{F'(Y)}{F(Y)} = \frac{m+1}{Y},$$

e enfim:

$$X = \frac{Y}{m+1}.$$

Seja agora $\omega = e^{\gamma\eta}$; e assim:

$$\varphi_n(x) dx = \int e^{\gamma \sum \eta} d\sigma,$$

a integral sendo estendida ao domínio:

$$n_i > 0, \quad x < \sum \eta < x + dx;$$

donde, fazendo $h = x = n \omega$:

$$F(\omega) = e^{\gamma \omega} \omega, \quad \theta = \frac{1}{\omega}, \quad H = 1, \quad N = \frac{n^{n-1}}{(n-1)!}, \quad \frac{F'(Y)}{F(Y)} = \gamma + \frac{1}{\omega},$$

donde, enfim:

$$X = \frac{Y}{\gamma^{Y+1}}.$$

§ 6. - A LEI DE PLANCK

Na hipótese de Planck, a energia de um ressonador só pode ser igual a um múltiplo de ε , ε sendo um quantum; a probabilidade é, portanto, descontínua; a função $\omega(\eta)$ é nula todas as vezes que η não for múltiplo de ε ; se η torna-se múltiplo de ε , a função ω torna-se ao contrário infinita e isto de tal forma que a integral

$$\int_{\eta_0}^{\eta_1} \omega d\eta$$

seja igual ao número dos múltiplos de ε compreendidos entre η_0 e η_1 ; vejamos quais são as

consequências desta hipótese e vejamos em particular no que se torna a função $\varphi_n(x)$; temos por definição:

$$\varphi_n(x) dx = \int \omega(\eta_1) \omega(\eta_2) \dots \omega(\eta_n) d\sigma,$$

a integração devendo ser estendida ao domínio:

$$\eta_i \geq 0, \quad x \leq \sum \eta \leq x + dx.$$

No caso que nos interessa, a nossa integral deve ser substituída por uma soma finita, pois a função sob o sinal $\int$ é descontínua, ela será igual ao número de pontos situados no interior do domínio e cujas n coordenadas são múltiplos de η_i (supomos os limites do domínio contidos no domínio).

Consideremos a integral $\int \varphi_n(x) dx$ estendida a um pequeno intervalo: de duas coisas uma, ou este intervalo conterà um múltiplo $\gamma \varepsilon$ de ε , ou não conterà nenhum; no segundo caso, a integral será nula; no primeiro, ela será igual ao número de partições do inteiro γ numa soma de n inteiros, positivos ou nulos. Este número de partições é dado pela fórmula:

$$\frac{(\gamma+n-1)!}{\gamma! (n-1)!}.$$

Nas fórmulas (11) e (12), as integrais devem ser substituídas por somas, e teremos, por exemplo:

$$M = K'' \sum \frac{(\gamma+n-1)!}{\gamma! (n-1)!} (h - \gamma \varepsilon)^{p-1},$$

a somatória sendo estendida a todos os inteiros γ tal que $\gamma \varepsilon$ seja menor do que h . As fórmulas que dão MY e MX se deduziriam da anterior multiplicando sob o sinal $\int$ por:

$$\frac{\gamma \varepsilon}{n}, \quad \frac{h - \gamma \varepsilon}{p},$$

Nós vamos agora substituir os fatoriais pelos seus valores aproximados:

$$(\gamma + n)! = (\gamma + n)^{\gamma+n} e^{-\gamma-n} \sqrt{2\pi(\gamma + n)};$$

$$\gamma! = \gamma^\gamma e^{-\gamma} \sqrt{2\pi\gamma}; \quad n! = n^n e^{-n} \sqrt{2\pi n},$$

donde:

$$\frac{(\gamma+n-1)!}{\gamma!(n-1)!} = \frac{(\gamma+n)!}{\gamma!n!} \frac{n}{\gamma+n} = \left(1 + \frac{n}{\gamma}\right)^\gamma \left(1 + \frac{\gamma}{n}\right)^n \sqrt{\frac{\gamma+n}{2\pi\gamma n}} \frac{n}{\gamma+n}.$$

Temos, entretanto:

$$x = n\omega = \gamma\varepsilon,$$

$$\frac{(\gamma+n-1)!}{\gamma!(n-1)!} = \left(1 + \frac{\varepsilon}{\omega}\right)^\gamma \left(1 + \frac{\omega}{\varepsilon}\right)^n \frac{1}{\sqrt{2\pi n}} \sqrt{\frac{\omega+\varepsilon}{\omega}} \frac{\varepsilon}{\omega+\varepsilon}.$$

Isso nos mostra que podemos tomar:

$$F(\omega) = \left(1 + \frac{\varepsilon}{\omega}\right)^{\frac{\omega}{\varepsilon}} \left(1 + \frac{\omega}{\varepsilon}\right), \quad N = \frac{1}{\sqrt{2\pi n}}, \quad \theta(\omega) = \sqrt{\frac{\omega+\varepsilon}{\omega}} \frac{\varepsilon}{\omega+\varepsilon},$$

e o segundo membro se reduzirá como convém a $F^n \theta N$. Nossos raciocínios se aplicarão às nossas somas como se aplicavam às nossas integrais, os únicos elementos da soma que produzirão um efeito sensível são aqueles que correspondem ao máximo de F , e nós reencontraremos a fórmula (14). Portanto, encontramos facilmente:

$$\frac{F'(Y)}{F(Y)} = \frac{1}{\varepsilon} \log\left(1 + \frac{\varepsilon}{Y}\right),$$

donde:

$$\frac{\varepsilon}{X} = \log\left(1 + \frac{\varepsilon}{Y}\right), \quad Y = \frac{\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon}{X}} - 1}.$$

e esta é claramente a lei de Planck.

§ 7. - SEGUNDO MÉTODO

Isto não nos deixa, entretanto, plenamente satisfeitos; ainda não sabemos, de fato: 1^o se a lei da partição será independente da relação $\frac{n}{p}$, qualquer que seja a função ω ; 2^o se a hipótese do parágrafo anterior é a única que conduz à lei de Planck. Para responder a estas duas questões, vou empregar outro método de cálculo, baseado no emprego da integral de Fourier. Colocamos:

$$(15) \quad \Phi(\alpha) = \int_0^{\infty} \omega(\eta) e^{-\alpha \eta} d\eta.$$

Se a função $\omega(\eta)$ permanece finita para $\eta = \infty$, ou torna-se infinita como um polinômio inteiro em η e se α tem sua parte real positiva, a integral do segundo membro é finita. Se a fórmula permanecesse verdadeira quando a parte real de α for nula, poderíamos escrever:

$$\Phi(i\beta) = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi(\eta) e^{-i\beta\eta} d\eta,$$

$\psi(\eta)$ sendo uma função que é igual a ω para $\eta > 0$ e a 0 para $\eta < 0$ e teríamos, assim, a integral de Fourier sob sua forma ordinária e dali deduziríamos que:

$$\omega(\eta) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \Phi(i\beta) e^{i\beta\eta} d\beta.$$

Mas isto só é possível se a função $\omega(\eta)$ tende para 0 para $\eta = \infty$, caso contrário, a fórmula de Fourier não é estabelecida. Ela permanece, entretanto, verdadeira, *mutatis mutandis*; atribuímos, de fato, a α um valor complexo $\gamma + i\beta$, onde a parte real γ seja positiva, teremos, então:

$$\Phi(\gamma + i\beta) = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi(\eta) e^{-\gamma\eta} e^{-i\beta\eta} d\eta.$$

Desta vez, a quantidade $\psi(\eta) e^{-\gamma\eta}$ tende para 0 para $\eta = \infty$, a fórmula de Fourier pode, portanto, ser aplicada sem dificuldade, donde temos:

$$\omega(\eta) e^{-\gamma\eta} = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \Phi(\gamma + i\beta) e^{i\beta\eta} d\beta.$$

A parte real γ é considerada como uma constante, e β admite todos os valores de $-\infty$ a $+\infty$, portanto o ponto α descreve uma reta perpendicular ao eixo das quantidades reais; temos, portanto:

$$d\alpha = i d\beta,$$

donde, enfim:

$$(16) \quad \omega(\eta) = \frac{1}{2i\pi} \int \Phi(\alpha) e^{a\eta} d\alpha.$$

A fórmula (15) nos dá, se a elevarmos à potência n :

$$\Phi^n(\alpha) = \int \omega(\eta_1) \omega(\eta_2) \dots \omega(\eta_n) e^{-\alpha \sum \eta} d\sigma,$$

integrando em relação às n variáveis de 0 até o infinito; estendemos primeiro a integração ao domínio:

$$\eta_i > 0, \quad x < \sum \eta < x + dx,$$

encontraremos:

$$\varphi_n = (x) e^{-\alpha x} dx;$$

falta integrar para todos os valores de x de 0 ao infinito, o que dá:

$$(15 \text{ bis}) \quad \Phi^n(\alpha) = \int_0^\infty \varphi_n(x) e^{-\alpha x} dx,$$

e tratando-a como a fórmula (15), deduziremos que:

$$(16 \text{ bis}) \quad \varphi_n(x) = \frac{1}{2i\pi} \int \Phi^n(\alpha) e^{\alpha x} d\alpha.$$

A integral (16 bis), assim como a integral (16), deve ser tomada ao longo de uma reta perpendicular ao eixo das quantidades (números) reais; mas este caminho da integração pode ser deformado, contanto que a parte real de α permaneça sempre positiva e que sua parte imaginária varie de $-\infty$ até $+\infty$ e, de fato, a função $\Phi(\alpha)$ é holomorfa em todo o semi-plano onde a parte real de α é positiva.

Se substituirmos a $\varphi_n(x)$ pelo seu valor (16 bis) nas equações (11) e (12), teremos:

$$(11 \text{ bis}) \quad M = \frac{K''}{2i\pi} \iint \Phi^n(\alpha) e^{\alpha x} (h-x)^{p-1} dx d\alpha,$$

$$M Y = \frac{K''}{2ni\pi} \iint x \Phi^n(\alpha) e^{\alpha x} (h-x)^{p-1} dx d\alpha,$$

$$(12 \text{ bis})$$

$$M X = \frac{K''}{2pi\pi} \iint x \Phi^n(\alpha) e^{\alpha x} (h-x)^p dx d\alpha,$$

se ainda colocamos:

$$x = n\omega, \quad h = n\beta, \quad p = kn,$$

obteremos:

$$M = \frac{n^p K''}{2i\pi} \iint \Theta^n \frac{d\alpha d\omega}{\beta - \omega},$$

$$MY = \frac{n^p K''}{2i\pi} \iint \Theta^n \frac{\omega d\alpha d\omega}{\beta - \omega}, \quad MX = \frac{n^p K''}{2i\pi} \iint \Theta^n \frac{\beta - \omega}{k} \frac{d\alpha d\omega}{\beta - \omega}$$

colocando:

$$\Theta = \Phi(\alpha) e^{\alpha\omega} (\beta - \omega)^k.$$

A integração é definida desde 0 até β em relação a ω e em relação a α ao longo duma reta perpendicular ao eixo dos números reais.

Os únicos elementos das integrais que devemos levar em consideração são aqueles que tornam máxima a função Θ , que é elevada a uma potência muita alta, desde que, entretanto, o caminho de integração passa por este elemento; mas, como o temos observado acima, nós podemos alterar este caminho e o faremos de forma que esta condição seja satisfeita. Portanto, teremos:

$$Y = \omega, \quad X = \frac{\beta - \omega}{k},$$

ω sendo o valor que corresponde a este máximo. Para expressar que a função Θ passa por um máximo expressaremos que suas derivadas logarítmicas parciais, em relação a α e ω , são nulas, isto quer dizer que:

$$\frac{\Phi'(\alpha)}{\Phi(\alpha)} + \omega = \alpha - \frac{k}{\beta - \omega} = 0.$$

donde:

$$(17) \quad \frac{\Phi'(\alpha)}{\Phi(\alpha)} = -Y; \quad X = \frac{1}{\alpha}.$$

Eliminando α dessas duas equações, teremos encontrado a relação entre X e Y . Vê se que, qualquer que seja ω , a lei de partição não depende da relação dos dois inteiros n e p , contanto que estes dois inteiros sejam muito grandes.

Para $\omega = \eta^m$, temos:

$$\Phi = \frac{k}{\alpha^{m+1}}, \quad Y = (m + 1) X.$$

Para $\omega = e^{\gamma\eta}$, temos:

$$\Phi = \frac{1}{\alpha - \gamma}, \quad Y = \frac{X}{1 - \gamma^X}.$$

Observaremos que nesse último caso a integral (15) não é finita e, consequentemente, a função Φ só é definida quando a parte real de α é maior que γ .

Passamos à hipótese de Planck; neste caso, a integral (15) deve ser substituída por uma soma; só devemos conservar os valores de η que são múltiplos de ε , ou seja, $\eta = m\varepsilon$; a integral $\int \omega d\eta$, geralmente nula, é igual a 1 se a estendemos a um pequeno intervalo compreendendo um desses valores excepcionais; a fórmula 15 torna-se então:

$$\Phi = \sum e^{-m\alpha\varepsilon} = 1 + e^{-\alpha\varepsilon} + e^{-2\alpha\varepsilon} + \dots,$$

quer dizer:

$$\Phi = \frac{1}{1 - e^{-\alpha\varepsilon}};$$

disso deduzimos, pela fórmula (17):

$$Y = \frac{\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon}{X}} - 1}.$$

Esta é a fórmula de Planck.

§ 8. - NECESSIDADE DA HIPÓTESE DE PLANCK.

Podemos agora responder à questão que tínhamos colocado no início.

Quando a lei que une X com Y é determinada, a derivada logarítmica $\frac{\Phi'}{\Phi}$ é igualmente determinada; da mesma forma acontece com a função Φ salvo um fator constante e em consequência [pela fórmula (16)] com ω . *A hipótese dos quanta é, portanto, a única que conduz à lei de Planck.*

Mas, uma lei experimental nada mais é do que uma aproximação; não poderíamos imaginar leis cujas diferenças em relação à lei de Planck não seriam inferiores aos erros de observação, e que conduziriam a uma função ω contínua? Se a função ω é contínua, digo que Φ é nulo para $\alpha = \infty$, quer dizer à baixa temperatura. De fato, ω que representa uma probabilidade é essencialmente positivo, resultando que a integral (15) decresce quando α cresce, já que todos os seus elementos decrescem. Seja $\alpha = \alpha_0 + \alpha'$ e η_0 um valor qualquer, teremos que:

$$\Phi = \int_0^{\eta_0} \omega e^{-\alpha\eta} d\eta + \int_{\eta_0}^{\infty} \omega e^{-\alpha\eta} d\eta.$$

A primeira integral é menor do que $\int_0^{\eta_0} \omega d\eta$, a segunda é menor do que:

$$e^{-\alpha' \eta_0} \int_{\eta_0}^{\infty} \omega e^{-\alpha_0 \eta} d\eta < e^{-\alpha' \eta_0} \Phi(\alpha_0),$$

donde:

$$\Phi(\alpha_0) < \int_0^{\eta_0} \omega d\eta + e^{-\alpha' \eta_0} \Phi(\alpha_0),$$

e como α' tende para o infinito ao mesmo tempo que α , teremos:

$$\Phi(\infty) < \int_0^{\eta_0} \omega d\eta.$$

$\Phi(\infty)$ é o limite para o qual tende a função decrescente $\Phi(\alpha)$ quando α tende ao infinito; se, então, Φ não é nula, é porque a integral do segundo membro da nossa desigualdade não tende para zero com η_0 . Isto não é possível se a função ω é contínua ou mesmo finita; precisaria, pelo contrário, que esta função apresentasse, para $\eta = 0$ precisamente o mesmo gênero de descontinuidade que na hipótese de Planck.

Se $\Phi(\infty) = 0$, isto quer dizer que a integral:

$$\int_{\alpha}^{\infty} \frac{\Phi'(\alpha)}{\Phi(\alpha)} d\alpha$$

é infinita; a função sob o sinal $\int$ pode tornar-se nula para $\alpha = \infty$, mas, no máximo como

$\frac{1}{\alpha}$; caso se tornasse nula com $\frac{1}{\alpha^k}$, onde se $k > 1$, a integral seria finita. Indo um pouco mais além, lembremo-nos de alguns dos princípios da teoria da radiação. De acordo com a lei de Wien, a energia da radiação negra [radiação do corpo negro], entre os comprimentos de onda λ e $\lambda + d\lambda$, é representada pela fórmula:

$$u_\lambda d\lambda = \frac{d\lambda}{\lambda^5} F(\lambda T),$$

onde T é a temperatura absoluta. Por outro lado, se designamos por ν a frequência e por $u_\nu d\nu$ a energia da radiação compreendida entre as frequências ν e $\nu + d\nu$, Planck demonstrou (Acad. de Berlin, *Sitzungsber.*, 1899, p. 461; *Physik. Zeitschrift*, 1900-1901) que teremos:

$$(18) \quad u_\nu d\nu = u_\lambda d\lambda = K\nu^2 Y d\nu,$$

onde K é um coeficiente numérico e onde Y representa, como acima, a energia média dos ressonadores de comprimento de onda λ mais longo. Donde deduzimos que:

$$Y = \frac{u_\nu}{K\nu^2} = \frac{u_\lambda}{K\nu^2} \frac{d\lambda}{d\nu} = K' u_\lambda \cdot \lambda^4 = \frac{K' F(\lambda T)}{\lambda}.$$

Logo T não é outra coisa que o próprio X , supondo as unidades convenientemente escolhidas e $X = \frac{1}{\alpha}$. Assim temos, de acordo com a equação (17):

$$Yd\alpha = -d\log \Phi(\alpha), \quad YdX = X^2 d\log \Phi,$$

ou

Nesta relação, supomos que λ é uma constante; ela nos mostra que o primeiro membro não muda quando mudamos X para μX e λ para $\frac{\lambda}{\mu}$, μ sendo uma constante qualquer: neste caso Φ é uma função de λX , e considerando λ e X como variáveis, temos agora:

$$K' \frac{F(\lambda X) (\lambda dX + X d\lambda)}{\lambda^2 X^2} = d\log \Phi,$$

ou se X é considerada como constante:

$$K' \frac{F(\lambda X) d\lambda}{\lambda^2 X} = d\log \Phi,$$

ou enfim:

$$u_\lambda d\lambda = \frac{K'}{X} \frac{d\log \Phi}{\lambda^3}.$$

A radiação total é desta forma:

$$\int_0^\infty u_\lambda = \frac{X}{K'} \int \frac{d\log \Phi}{\lambda^3}.$$

Se a função ω fosse contínua, Φ se anulava e $\log \Phi$ tornar-se-ia infinita para $\alpha = \infty$, quer dizer que para $\lambda X = 0$; a função sob o sinal $\int$ torna-se, portanto, infinita para $\lambda = 0$ e isto de tal forma que $\int d\log \Phi$ ou *a fortiori* [com muito mais razão] que

$$\int \frac{d\log \Phi}{\lambda^3}$$

torna-se infinita.

Então, qualquer que seja a lei da radiação, se supomos que a radiação total é finita, seremos conduzidos a uma função apresentando descontinuidades análogas às que resultam na hipótese dos quanta.

Isto supõe, no entanto, a exatidão da fórmula (18), e sobre este ponto ainda permanecem algumas dúvidas, já que o senhor Planck só pôde estabelecê-la apoiando-se sobre os princípios da Eletrodinâmica clássica, que sua teoria tinha precisamente por objetivo de substituir.

§ 9. - A SEGUNDA TEORIA DE PLANCK

Sabemos que Planck propôs uma segunda teoria um pouco diferente da primeira. Na sua primeira teoria, os ressonadores só podem emitir e absorver energia por meio de

saltos; na segunda, eles só podem emití-la por saltos, mas eles podem absorver energia de uma maneira contínua. Nesta nova teoria, Planck coloca:

$$Y = \frac{\varepsilon}{2} \frac{e^{\frac{\varepsilon}{x}} + 1}{e^{\frac{\varepsilon}{x}} - 1},$$

donde:

$$\frac{\Phi'(\alpha)}{\Phi(\alpha)} = -\frac{\varepsilon}{2} \frac{e^{\alpha\varepsilon} + 1}{e^{\alpha\varepsilon} - 1} = -\frac{1}{2} + \frac{\varepsilon}{e^{\alpha\varepsilon} - 1},$$

e:

$$\Phi(\alpha) = \frac{e^{-\alpha \frac{\varepsilon}{2}}}{1 - e^{-\alpha\varepsilon}} = e^{-\frac{\alpha\varepsilon}{2}} + e^{-\frac{3\alpha\varepsilon}{2}} + e^{-\frac{5\alpha\varepsilon}{2}} + \dots$$

Voltando à fórmula (15), vemos que isto significa que ω é nulo, salvo para valores excepcionais, para os quais ele é infinito, e que estes valores excepcionais são os múltiplos ímpares de $\frac{\varepsilon}{2}$. Esta não é a hipótese de onde Planck partiu; se de fato, a energia de um ressonador devesse ser sempre um múltiplo ímpar de $\frac{\varepsilon}{2}$, seria impossível que este ressonador absorvesse energia de uma maneira contínua.

Seria curioso pesquisar como dois raciocínios aparentemente idênticos poderiam conduzir, num caso, a um resultado exato, e no outro, a um resultado inexato. Observarei somente que, dentro do seu raciocínio, o senhor Planck não levou em consideração as trocas de energia por choque, mas somente por emissão e absorção.

§ 10. - JUSTIFICATIVA ÀS HIPÓTESES RESTRITIVAS.

Nós emitimos, para simplificar e, sobretudo, para fixar as ideias, certo número de hipóteses bastante peculiares e um pouco restritivas; é de se perguntar se elas representam um papel essencial, o qual, pelo caráter artificial dessas hipóteses poderia causar desconfiança. Supusemos à princípio que, no caso simples de dois ressonadores, o último multiplicador $W(\xi, \eta)$ não dependia de ξ ; vimos em seguida que, sem fazer qualquer hipótese restritiva, deveríamos ter em todos os casos:

$$W(\xi, \eta) = \omega(\eta) \omega_1(\xi);$$

Colocamos então, por uma fórmula análoga à (15):

$$(15 \text{ ter}) \quad \Phi_1(\alpha_1) = \int_0^\infty \omega_1(\xi) e^{-\alpha_1 \xi} d\xi.$$

Nós chegaremos então:

$$(\text{fazendo } \sum \xi = y, \quad \sum \eta = x, \quad x + y = \sum \xi + \sum \eta = h) :$$

$$M = \int \Phi^n(\alpha) \Phi_1^p(\alpha_1) e^{\alpha x} e^{\alpha_1(h-x)} dx d\alpha d\alpha_1.$$

Formularemos, então:

$$x = n\omega, \quad h - x = p\omega_1, \quad \omega = \frac{h}{n} - k\omega_1,$$

e teremos, assim, o mesmo fator constante:

$$M = \int \Phi^n(\alpha) \Phi_1^p(\alpha_1) e^{n\alpha\omega} e^{p\alpha_1\omega_1} d\omega d\alpha d\alpha_1;$$

$$MY = \int \omega \Phi^n \Phi_1^p e^{n\alpha\omega} e^{p\alpha_1\omega_1} d\omega d\alpha d\alpha_1; \quad MX = \int \omega_1 \Phi^n \Phi_1^p e^{n\alpha\omega} e^{p\alpha_1\omega_1} d\omega d\alpha d\alpha_1.$$

Teríamos, então:

$$Y = \omega, \quad X = \omega_1 = \frac{h}{p} - \frac{\omega}{k},$$

atribuindo a ω , α e α_1 os valores que tornam máxima a expressão:

$$\Phi(\alpha) \Phi_1^k(\alpha_1) e^{\alpha\omega} e^{k\alpha_1\omega_1}.$$

Igualando a zero as derivadas logarítmicas dessa expressão em relação a α , α_1 e a ω (ω_1 sendo supostamente substituída por seu valor em função de ω), vem:

$$\frac{\Phi'(\alpha)}{\Phi(\alpha)} + \omega = \frac{\Phi_1'(\alpha_1)}{\Phi_1(\alpha_1)} + \omega_1 = \alpha - \alpha_1 = 0,$$

donde enfim as fórmulas:

$$(17 \text{ bis}) \quad \frac{\Phi'(\alpha)}{\Phi(\alpha)} = -Y; \quad \frac{\Phi_I'(\alpha)}{\Phi_I(\alpha)} = -X,$$

as quais podem substituir as fórmulas (17). Dando origem à seguinte lei para a partição da energia.

A cada um dos ressonadores é ligada uma dada função $\Phi(\alpha)$, e sua energia média, a uma dada temperatura, é representada por $-\frac{\Phi'(\alpha)}{\Phi(\alpha)}$, α sendo uma função da temperatura, que é a mesma para todos os ressonadores; entretanto, a experiência nos mostra que existem corpos cuja energia é proporcional (diremos igual se escolhermos convenientemente as unidades) à temperatura absoluta e, que isto acontece em particular para os ressonadores de período muito longo.

Nas fórmulas (17 bis), X e Y são expressos em função de uma variável auxiliar α .

Supomos que conheçamos pela experiência a relação entre X e Y ; poderíamos escolher arbitrariamente uma das funções Φ ou Φ_1 , quer dizer uma das relações (17 bis); a outra dela se deduziria. Está claro que esta escolha poderia sempre ser feita de tal forma que as integrais:

$$\int^{\infty} X d\alpha, \quad \int^{\infty} Y d\alpha,$$

sejam infinitas, quer dizer de tal forma que ω e ω_1 sejam funções contínuas; mas, isto seria renunciar a hipótese de $\omega_1 = 1$. O que resultaria disso?

Os choques entre os átomos (ressonadores de longo período) seriam então regidos, do ponto de vista da Mecânica estatística, pela integral:

$$\int \omega_I(\xi_1) \omega_I(\xi_2) \dots \omega_I(\xi_p) d\tau,$$

a qual desempenharia o papel da integral M na análise anterior. Reencontraríamos para

estes átomos a lei da equipartição; mas deveríamos renunciar à lei de Maxwell para a distribuição das velocidades; os choques entre os átomos não poderiam mais acontecer de acordo com as leis usuais da Mecânica e, em particular, *de acordo como a lei da conservação das quantidades de movimento*. Estas consequências não parecem muito admissíveis e parece ser preferível supor que $\omega_1 = 1$.

As fórmulas (17), aplicadas a dois ressonadores de curto período, mostram que a lei de partição não será alterada se as choques acontecerem não entre um ressonador de longo período e um outro de curto período, mas, entre dois ressonadores de períodos diferentes, porém, curtos.

Ao invés dos ressonadores simples de Planck, nós podemos também ter sistemas mais complicados; então W , supondo dois sistemas, poderá depender não somente das energias ξ e η , mas de outras variáveis ξ' , ξ'' , ..., relativas ao primeiro sistema, ou ainda de outras η' , η'' , ..., relativas ao segundo sistema. Será, portanto, necessário ter, pelas razões acima expostas:

$$W = \omega(\eta, \eta', \eta'', \dots) \omega_1(\xi, \xi', \xi'' \dots).$$

O conjunto dos sistemas satisfaz à integral das forças vivas:

$$\sum \xi + \sum \eta = h.$$

Eu não suponho outra forma; considero então a integral:

$$u(\eta) = \int \omega(\eta, \eta', \eta'', \dots) d\eta' d\eta'' \dots$$

estendida a todos os valores que as variáveis η' , η'' , ... podem adquirir; assim $u(\eta)$ e a função análoga $u_1(\xi)$ formada com ω_1 , exercerão o mesmo papel que havíamos atribuído a $\omega(\eta)$ e $\omega_1(\xi)$, poderemos formular (se $n + p$ sistemas existem):

$$U = u(\eta_1) u(\eta_2) \dots u(\eta_n) u_1(\xi_1) u_1(\xi_2) \dots u_1(\xi_p); \quad M = \int U d\sigma d\tau;$$

$$MM = \int \eta_1 U d\sigma d\tau; \quad MX = \int \xi_1 U d\sigma d\tau,$$

e nossa análise poderá prosseguir até o fim sem mudança.

Depois de ter formado o último multiplicador, seria conveniente procurar por

equações diferenciais que admitam este último multiplicador, ou de ver quais são as equações com saltos bruscos que poderiam exercer o papel dessas equações diferenciais quando o último multiplicador ω não for contínuo. Este é um problema que não seria sem dúvida muito difícil. Dele não me ocuparei por hora.

Recordamos, por fim, que as trocas de energia podem ser feitas de duas maneiras: por meio do princípio de Döppler-Fizeau e através dos choques. Neste artigo, nós só estudamos a segunda maneira. Retornarei à primeira num outro artigo; mas devo fazer observar que, *se admitimos a possibilidade dos choques*, as duas maneiras devem conduzir à mesma lei de partição, de outra forma o segundo princípio da termodinâmica seria falho. Isto me permitiu de me limitar ao estudo de um só modo de troca.

3.2.1 Considerações sobre o artigo de Poincaré

Este artigo em que Poincaré demonstra de três maneiras diferentes a *necessidade* e a *suficiência* da hipótese de Planck da radiação do corpo negro, teve grande impacto sobre os físicos da época. Prentis (1995) comenta que antes da publicação deste artigo, a hegemonia sobre os fundamentos da teoria quântica era quase que exclusividade alemã, num período anterior a 1911. Desta forma, Poincaré ajudou a difundir estas novas ideias para além das fronteiras da Alemanha, provocando forte impacto na Grã-Bretanha que em 1913 organizou uma versão do Congresso de Solvay. Neste congresso britânico estavam reunidos vários físicos que se opunham à teoria quântica alemã e Jeans, um dos principais opositores até então, anunciou sua completa adesão às provas de Poincaré, considerando-as conclusivas. Estas provas fizeram-no sentir-se compelido a aceitar as hipóteses de Planck como uma nova teoria física (PRENTIS, 1995, p. 348). Posteriormente, Jeans (1914) publicou um livro com o título *Report on Radiation and the Quantum Theory* no qual parece ser nítida a influência de Poincaré (ibid., p. 348). A afirmação de Prentis deve ser melhor esclarecida porque a palavra influência pode ser estendida e causar má interpretação. Jeans foi influenciado pelo artigo de 1912 que Poincaré publicou sobre as hipóteses de Planck. No entanto, este artigo faz críticas às suas hipóteses através de um ataque ou crítica aos teoremas e argumentos de Boltzmann do crescimento infinito da entropia para um determinado sistema, como pode ser verificado pelo trecho abaixo:

Si cette indépendance n'avait pas lieu, l'équilibre thermodynamique serait impossible; tous les théorèmes de Boltzmann, qui postulent la possibilité de cet équilibre seraient en défaut; la notion même d'entropie n'aurait plus aucun sens. Tant donc que cette indépendance n'est pas établie, il peut rester des doutes sur les raisonnements de M. Planck, qui reposent sur l'existence de l'entropie et les théorèmes de Boltzmann. Cela suffirait pour justifier le travail que j'ai entrepris ici. (POINCARÉ, 1912, p.18).

Se esta independência não ocorresse, o equilíbrio termodinâmico seria impossível; todos os teoremas de Boltzmann, que postulam a possibilidade deste equilíbrio estariam errados; a própria noção de entropia não teria mais nenhum sentido. Portanto, enquanto esta independência

não for estabelecida, restam dúvidas quanto aos raciocínios de Planck, que se baseiam na existência da entropia e nos teoremas de Boltzmann. Isto seria suficiente para justificar o trabalho que empreendi aqui. (POINCARÉ, 1912, p.18).

Do trecho acima notamos que Poincaré não parece estar convicto de que somente a hipótese dos quanta conduz à lei de Planck, procurando estabelecer um caminho diferente dos teoremas da termodinâmica, conectados à mecânica estatística de Boltzmann. É necessário verificar os motivos pelos quais os ingleses, particularmente Jeans, se opuseram à teoria quântica de Planck. Pode ser que fatores políticos e econômicos tenham influenciado nesta decisão? e, não apenas os aspectos de consistência teórica e epistemológica? Sabemos que implicações sociais fortes promoveram conflitos radicais em toda a Europa, culminando com a primeira grande guerra mundial e que havia maior aproximação entre a Inglaterra e a França, do que entre a Inglaterra e a Alemanha. Não vamos nos deter aos aspectos sociológicos dos desenvolvimentos da teoria quântica, embora a história mostre que estas influências externas, em alguns casos, podem ter seu papel fundamental em desdobramentos posteriores.

Outro aspecto relevante para o distanciamento de Poincaré em relação à teoria de Planck e consequentemente a divergência com os teoremas de Boltzmann, estaria no fato de que o físico-matemático francês admitia a possibilidade de encontrar resultados equivalentes utilizando um caminho diferente do adotado no artigo de 1912, mecanismo de colisões, ou seja, seria possível desmonstrar as trocas de energia entre os osciladores hertzianos e as partículas materiais por meio do efeito Döppler-Fizeau, mas, isto exigia ter que dar um significado físico e matemático para a existência do meio propagador, o éter. Abaixo citamos a promessa feita por Poincaré no final do seu artigo.

Rappelons en terminant que les échanges d'énergie peuvent se faire de deux manières: par le jeu du principe de Döppler-Fizeau et par les chocs. Dans cet article, nous n'avons étudié que la seconde manière. *Je reviendrai sur la première dans un autre article, mais je dois faire observer que, si l'on admet la possibilité des chocs, les deux manières doivent conduire à la même loi de partition*, sans quoi le second principe de la thermodynamique serait en défaut. C'est ce qui m'a permis de me borner à l'étude d'un seul mode d'échange. (POINCARÉ, 1912, p. 34).

Recordamos, por fim, que as trocas de energia podem ser feitas de duas maneiras: por meio do princípio de Döppler-Fizeau e através dos choques [mecânicos]. Neste artigo, nós só estudamos a segunda maneira. *Retornarei à primeira num outro artigo; mas devo fazer observar que, se admitimos a possibilidade dos choques, as duas maneiras devem conduzir à mesma lei de partição*, de outra forma o segundo princípio da termodinâmica seria falho. Isto permitiu limitar-me ao estudo de um só modo de troca [interação]. (POINCARÉ, 1912, p. 34).

Um físico francês importante que estudaremos abaixo é Marcel Louis Brillouin (1854-1948), pai de Leon Brillouin, também físico. Marcel teve seus resultados utilizados por Louis de Broglie e Erwin Schrödinger na formulação da mecânica ondulatória, uma

das interpretações da mecânica quântica (MARTINS & ROSA, 2014). No tópico abaixo descreveremos a justificativa que Marcel Brillouin (1913) deu à Poincaré em duas notas curtas publicadas na revista *Comptes Rendus*, respectivamente em 13 e 27 de janeiro 1913 com o título: *Sur la théorie du rayonnement noir - Sobre a teoria da radiação do corpo negro, nas quais interpreta o éter por meio de equações diferenciais lineares*. Uma análise mais detalhada sobre as implicações da hipótese de Planck da radiação do corpo na explicação do calor específico dos sólidos será feita, principalmente o artigo publicado por Jean de Boissoudy (1913) - *Sur la loi du rayonnement noir et la théorie des quanta - Sobre a lei da radiação do corpo negro e a teoria dos quanta*. Neste trabalho, Boissoudy faz uma análise crítica dos resultados de Planck e Einstein à luz da teoria de Poincaré de 1912.

3.3 Marcel Brillouin e a justificativa ao éter de Poincaré

Nestas notas que comentaremos a seguir, Marcel Brillouin comenta que estes novos resultados são fruto da analogia feita com um antigo trabalho publicado nos *Ann. de Chim. et de Phys.*, t. II, 1894. Brillouin admitiu que a força elétrica estaria ligada por equações diferenciais lineares ao deslocamento, à velocidade, à aceleração, etc. do elétron do ressonador (BRILLOUIN, 1913b, p. 301). Também cita uma nota anterior publicada em 13 de janeiro, que McCormach (1967) relata em seu artigo sobre o Congresso de Solvay em que ambos, Poincaré e Marcel também estavam presentes, a seguinte preocupação do segundo:

The French physicist and Solvay colleague M. Brillouin thought that the consequences of abandoning Poincaré's assumption of rigorously monochromatic resonators ought to be examined before accepting the conclusion that the Planck's law entails quanta. (McCORMACH, 1967, p. 52). O físico francês e colega em Solvay M. Brillouin achava que as consequências de se abandonar a concepção de Poincaré de ressonadores rigorosamente monocromáticos deve ser examinada antes da aceitação de que a Lei de Planck tem como consequência os quanta. (McCORMACH, 1967, p. 52).

Na nota de 27/01/1913, ele observa que as quantidades vetoriais, expressas em função de r são originadas por vibrações simples. Detalhes mais explícitos destas duas publicações serão comparados na sequência, pois as consideramos fundamentais para a compreensão artigo de Poincaré de 1912.

3.3.1 Sobre a teoria da radiação negra - O artigo de 13/01/1913

Nesta nota, Brillouin (1913a), inicia sua tentativa de justificar as interações entre

os ressonadores e as partículas materiais com o éter, citando o artigo de 1912 de Poincaré: “On sait, par l’un des derniers Mémoires de Henri Poincaré, que l’hypothèse paradoxale des quanta est une conséquence inévitable de l’expérience, *quand on suppose que les résonateurs par lesquels on représente la matière émissive et absorbante sont rigoureusement monochromatiques.*” (BRILLOUIN, 1913a, p. 124). “Sabemos, por meio de uma das últimas memórias de Henri Poincaré, que a hipótese paradoxal dos quanta é uma consequência inevitável da experiência, *quando supomos que os ressonadores com os quais representamos a matéria emida e absorvida são estritamente monocromáticos.*” (BRILLOUIN, 1913a, p. 124).

Brillouin reforça a ideia de que sustentar esta hipótese de Poincaré dos ressonadores monocromáticos seria muito simples se comparado às dificuldades impostas pela realidade física. “Cette dernière hypothèse m’a toujours paru être d’une simplicité mathématique excessive et que rien ne justifie, au point de vue expérimental. Il importe donc d’examiner d’un peu près les conséquences de son abandon.” (ibid., p. 124). “Esta última hipótese sempre me pareceu ter uma simplicidade matemática excessiva e, em nada justificada do ponto de vista experimental. Portanto, é importante examinar um pouco mais de perto as consequências do seu abandono.” (ibid., p. 124).

A análise de Brillouin é feita considerando um elétron circulando ao redor de uma massa central, sendo a troca de energia definida por $E(r)$. De acordo com a lei das áreas e utilizando o princípio da conservação de energia, a lei do movimento, no plano, ele obteve:

$$r^2\omega=2A, \quad r^2\omega^2 + \left(\frac{\partial r}{\partial t}\right)^2 = \frac{2}{m}[E_0 - E(r)]: \quad (9)$$

sendo que: ω é a velocidade angular; A é a constante relacionada à área; E_0 a energia e m a massa do objeto móvel. O que dá, integrando a equação diferencial acima:

$$t = \int_{r_1}^r \frac{dr}{\sqrt{\frac{2}{m}[E_0 - E(r)] - \frac{4A^2}{r^2}}} \quad (10)$$

Brillouin supõe que a energia seja função da distância definida pela equação:

$$E_0 - E(r) - 2m \frac{A^2}{r^2} = 0 \quad (11)$$

Ele mostrou que a duas raízes reais e positivas para $r_1 < r_2$, estando E_0 e A , submetidos a um limite muito grande e, sendo o radical um número real no intervalo

determinado, de tal forma que a integral de r_1 a r_2 [parece que há um erro nos limites de integração] terá um valor finito $\frac{T}{2}$. Com o período dependendo das duas constantes E_0 e A de forma que possa ser escrito como uma função destas variáveis $T = F(E_0, A)$. As coordenadas, velocidades e acelerações do movimento obedecem funções periódicas, sendo cada uma delas expressa por meio de séries de Fourier em relação ao tempo. Este aspecto proporciona às funções um infinidade de termos de amplitudes e fases em função dos E_0 e de A , como os períodos que estabelecem uma relação de descontinuidade periódica: $T, T/2, \dots, T/n, \dots$

Em seguida, Brillouin define uma função ψ em termos de r , E_0 e A , substituindo r por ρ .

$$\psi(\rho, E_0, A) = \frac{2}{m}[E_0 - E(\rho)] - 4 \frac{A^2}{\rho^2} \quad (12)$$

Para uma dada função $f(r)$, Brillouin escreveu uma série de Fourier dependente do tempo.

$$f(r) = \frac{2}{T} \int_{r_1}^{r_2} \frac{f(\rho) d\rho}{\sqrt{\psi}} + \frac{4}{T} \sum_{n=1}^{\infty} \cos 2\pi \frac{nt}{\sqrt{\psi}} \int_{r_1}^{r_2} \frac{f(\rho) d\rho}{\sqrt{\psi}} \cos\left(\frac{2n\pi}{T} \int_{r_1}^{r_2} \frac{d\rho}{\sqrt{\psi}}\right) \quad (13)$$

A ideia geral é que esta equação permita que os ressonadores obedeçam séries harmônicas, cujo período possa ser descrito como um múltiplo inteiro de τ , $2\tau, \dots, n\tau$, sendo n um inteiro positivo. Os ressonadores com período τ correspondem às energias totais E_0 , que pode ser escrita como uma função composta $F(E_0, A) = n\tau$. Brillouin comenta que: “L’énergie totale des résonateurs dans lesquels reparait la même période τ forme une suite discontinue (à aire A constante) correspondant aux valeurs successives de l’entier n .” (BRILLOUIN, 1913a, p. 125). “A energia total dos ressonadores com o mesmo período τ forma uma série descontínua (com A constante) correspondendo à valores sucessivos de n inteiro.” (BRILLOUIN, 1913a, p. 125).

Em relação à energia cinética dos ressonadores, Brillouin ressalta que para um período τ ela será praticamente infinita e, deverá ser representada por uma série e não por uma integral; argumento necessário para se chegar a uma fórmula equivalente à fórmula de Planck. Numa nota de rodapé, Brillouin (ibid., p. 125) escreve que prefere não discutir a energia potencial dos ressonadores por achar que tal debate seria muito longo para esta nota.

No item 3, Brillouin observa que para obter todas as frequências através de um único tipo de sistema vibrante, pela variação da energia de oscilação, parece ser mais

satisfatório e, está mais próximo da realidade do que a hipótese de osciladores monocromáticos, hipótese proposta por Poincaré no artigo de 1912. De acordo com Brillouin a similaridade da radiação negra causada pelos corpos confinados em um recipiente onde possam refletir-se resultaria numa igualdade da lei de energia $E(r)$, com apenas uma diferença entre uma substância e outra. No entanto, para tornar mais precisa a lei da radiação do corpo negro seria necessário estabelecer o comportamento dos corpos vibrantes com o éter. Esta discussão, Brillouin fará na nota de 27 de janeiro de 1913, que analisamos em seguida.

3.3.2 Sobre a teoria da radiação negra - O artigo de 27/01/1913

Continuando suas hipóteses nesta outra nota publicada na *Comptes Rendus*, Brillouin observa que quando os ressonadores estão confinados num recipiente com paredes adiabáticas, deverão ocorrer reações com o éter permanentemente, cuja energia média por unidade de volume será a mesma para todos, ou seja, distribuída de maneira uniforme no interior do recipiente. No entanto, não há uma definição física precisa sobre a natureza do éter como pode ser observado de uma nota de rodapé, embora, se possa constatar que Brillouin prefere uma definição matemática:

C'est, du moins, ce que j'admettrai pour la suite, sans énumérer ici les difficultés variées et dignes d'intérêt, relatives surtout à la définition de la paroi, qui se présentent quand on cherche à établir une théorie mécanique, ou électrodynamique rigoureuse du phénomène. (BRILLOUIN, 1913(b), p. 301). É, por hora, o que eu interpreto, sem enumerar aqui as muitas dificuldades dignas de interesse, relativas sobretudo à definição da parede, que surgem quando se deseja estabelecer uma teoria mecânica, ou eletrodinâmica rigorosa do fenômeno. (BRILLOUIN, 1913(b), p. 301).

Para Brillouin, “Les propriétés de l'éther sont définies par des équations aux dérivées partielles linéaires.” (ibid. pp. 301-302). “As propriedades do éter são definidas por meio de equações diferenciais parciais lineares.” (ibid. pp. 301-302). Esta hipótese de que as relações entre o éter e o ressonador podem ser definidas através de EDPL (Equações Diferenciais Parciais Lineares) pode explicar, de acordo com Brillouin a partage (partilha), ou seja, a distribuição de energia do éter entre os diversos comprimentos de onda, com a condição de que cada ressonador reaja sensivelmente e independentemente do éter, o que estaria de acordo com o que se observa com o baixo grau de amortecimento das fontes de luz.

A força elétrica $\mathcal{E}$ para um ressonador foi definida por Brillouin, em função de (A, E_0) , duas constantes, pela equação:

$$\mathcal{E} = \frac{2}{T} \mathcal{E}_0 + \frac{4}{T} \sum_{n=1}^{n=\infty} K\left(\frac{n}{T}\right) \mathcal{E}(A, T, n) \cos 2\pi \frac{nt}{T}, \quad (14)$$

onde $\mathcal{E}_0$, $\mathcal{E}(n)$ são integrais calculadas entre as distâncias r_1 e r_2 e, análogas à série de

Fourier do artigo publicado em 13/01/1913. Na equação acima (13), as constante A e K são fatores que Brillouin utiliza para, em parte, reduzir as dificuldades de cálculo e o número de derivadas da força elétrica que fazem parte das interações entre o ressonador e o éter. Para um número grande de ressonadores idênticos, com mesma amplitude A e com o mesmo período T, confinados em um recipiente impermeável, Brillouin observa que o *champ dans l'éther* (campo de éter) deve ser constante e independente do número de ressonadores que ocupariam um recipiente de volume finito; a equação (14) calcula o campo das interações. Da equação (14), verifica-se que a amplitude A, energia por unidade de volume para um período $\frac{T}{n}$ é definida por:

$$\frac{1}{T^2} \left[K \left(\frac{n}{T} \right) \mathcal{E}(A, T, n) \right]^2, \quad (15)$$

ou expressa-se em função da frequência ν :

$$U \left(\frac{n}{\nu}, A, n \right) = [K(\nu) \mathcal{E}(A, \frac{n}{\nu}, n)]^2 \frac{\nu^2}{n^2} \quad (16)$$

Brillouin afirma que os ressonadores não vibram todos da mesma forma, mas possuem a mesma frequência ν para diferentes valores inteiros de n , porém, alguns poderiam vibrar com menos intensidade, quanto maior fosse a variação de T, de tal forma que a partir de uma dada frequência ν máxima, dois, três ou mais ressonadores com a mesma frequência ν , com o número de termos crescendo com ν , teriam sua energia diminuída muito rapidamente com o aumento da ordem de n . Para a mesma frequência ν , a densidade de energia U estaria em equilíbrio com o ressonador e dependente de A e de n , embora a densidade média não estivesse em equilíbrio com cada ressonador individualmente. Uma colocação importante seria:

J'admettrai, sans en discuter ici les raisons, que les réactions mutuelles par l'intermédiaire de l'éther ne tendent pas à ramener les résonateurs à un état vibratoire indentique (même A, même T) à la phase près; mais seulement à une distribution permanente des A, T autour de valeurs moyennes. (BRILLOUIN, 1913b, p. 303). Admitirei, sem discutir aqui as razões, de que as interações mútuas por meio do éter não tendem a fazer com que os ressonadores mantenham um estado vibracional idêntico (mesmo A, mesmo T) tendo mesma fase; haverá somente uma distribuição constante de A, T em torno de valores médios. (BRILLOUIN, 1913b, p. 303).

Definindo a função probabilidade de distribuição de energia como: $\mathcal{P}(A, T)dTdA$ e, tendo o ressonador a densidade de energia no equilíbrio térmico dada por $U(\frac{n}{\nu}, A, n)$, Brillouin observa que sendo esta diferente da densidade de energia média local $\mathcal{U}(\nu)$, cede

ao éter por unidade de tempo uma quantidade de energia em função de $\mathcal{U}$ e de U . Para $Q(U, \mathcal{U})$, com valores muito pequenos entre $\mathcal{U}$ e U seria proporcional à diferença $\mathcal{U} - U$. Esta diferença podendo ser positiva ou negativa. Brillouin escreve a equação geral para o éter abaixo.

$$\sum_{n=1}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \mathcal{P}\left(A, \frac{n}{\nu}\right) \frac{n}{\nu^2} dA Q(U, \mathcal{U}) = 0, \quad (17)$$

Ele escreve Q igual a $C(\mathcal{U} - U)$ e, “[...] comme on le suppose d’ordinaire sans explication.” (BRILLOUIN, 1913b, p. 303). “[...] como de costume, sem explicação presumivelmente.” (BRILLOUIN, 1913b, p. 303). Ele escreve a equação (I’) abaixo como:

$$\mathcal{U} \sum_{n=1}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \mathcal{P}\left(A, \frac{n}{\nu}\right) \frac{n}{\nu^2} dA = \sum_{n=1}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \mathcal{P}\left(A, \frac{n}{\nu}\right) \frac{n}{\nu^2} U\left(\frac{n}{\nu}, A, n\right) dA \quad (18)$$

Observa que se todos os períodos T de 0 a ∞ estão inseridos na probabilidade $\mathcal{P}$, os somatórios devem se estender a todos os valores inteiros e positivos de n .

Brillouin não discute as condições de, permanence (permanência), distribuição de $\mathcal{P}$ entre os ressonadores e, afirma que a equação (I’), que determina a lei da força central $[-E'(r)]$ do ressonador, quando se sabe a lei de distribuição espectral da energia do éter $\mathcal{U}(\nu)$, embora, Planck a considerasse como uma lei experimental. (BRILLOUIN, 1913, p. 303). Como esta integral é do tipo transcendente, o termo n da série é escrito por Brillouin pela fórmula abaixo:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \mathcal{P}\left(A, \frac{n}{\nu}\right) \left[K(\nu) \int_{r_1}^{r_2} \frac{\mathcal{E}(\rho) d\rho}{\sqrt{\frac{2}{m} E_0 - \frac{2}{m} E(\rho) - \frac{4A^2}{\rho^2}}} \cos\left(2\pi\nu \int_{r_1}^{\rho} \frac{d\rho}{\sqrt{\dots}}\right) \right]^2 \frac{dA}{n}, \quad (19)$$

onde E_0 e A obedecem à condição:

$$\int_{r_1}^{r_2} \frac{d\rho}{\sqrt{\frac{2}{m} E_0 - \frac{2}{m} E(\rho) - \frac{4A^2}{\rho^2}}} = \frac{n}{\nu} \quad (20)$$

Brillouin conclui esta nota, verificando que é difícil dizer algo preciso sobre a equação acima e, sobretudo é impossível afirmar que ela seja incompatível com a distribuição total de $\mathcal{P}$ entre os ressonadores. Portanto, esta demonstração permite concluir

que a teoria da radiação do corpo negro exige a hipótese dos quanta de Planck.

Estas duas notas que acabamos de descrever e comentar, primeiramente 1913(a), na qual Brillouin questiona a utilização por Poincaré de ressonadores monocromáticos, identificando-a como uma hipótese muito simplificada: “Esta última hipótese sempre me pareceu ter uma simplicidade matemática excessiva [...]” e, 1913(b), onde conclui que “[...] la théorie du rayonnement exige l’hypothèse des quanta de Planck.” (BRILLOUIN, 1913b, p. 304). “[...] a teoria da radiação do corpo negro exige a hipótese dos quanta de Planck” (BRILLOUIN, 1913b, p. 304)., não provam que o éter existe, pois, este requer resultados experimentais de medida, mas também não quer dizer que não seja possível construir com suas hipóteses uma teoria coerente que preserve os argumentos principais da mecânica de Newton e, que esteja de acordo com os princípios da termodinâmica.

As propostas de Brillouin são muito importantes porque parece estar aqui a ideia da interpretação do elétron como membrana pulsante, embora, nos trabalhos de 1893/1894, principalmente *Mouvement émis par une sphère en mouvement dans un milieu élastique indéfini; réaction du milieu sur la sphère - Emissão por uma esfera que se move em um meio elástico indefinido*; reação do meio sobre a esfera, ele tenha tratado-a geometricamente como uma esfera dura e finita. As concepções de Brillouin chamaram a atenção de Louis de Broglie para a construção da sua mecânica ondulatória. De Broglie citou um artigo de Marcel de 1919, *Actions mécaniques à hérédité discontinue par propagation; essai de théorie de l’atome à quanta - Ações mecânicas com hereditariedade descontínua por propagação; teste da teoria atômica com quanta*, no qual Brillouin considera uma partícula que se move em um meio elástico com velocidade um pouco maior que a velocidade ω das ondas elásticas. É possível, mas não de forma explícita, encontrar elementos da cinemática relativística de Lorentz, Poincaré e Einstein em suas hipóteses, por isso, uma análise mais detida faz-se necessária para compreender as propriedades das interações entre as partículas materiais e o meio. Pode-se ver claramente na página 1319 (BRILLOUIN, 1919), na *Hypothèse I*, que Brillouin sustenta o éter como o meio de interação.

3.3.3 Ações mecânicas com hereditariedade descontínua

Em (MARTINS & ROSA), há uma análise resumida deste artigo de Brillouin que ampliaremos para melhorar a visão histórica sobre os principais argumentos que foram propostos em relação à interação da partícula material com o éter. Logo no início há o seguinte argumento:

Considerons une particule qui se meut dans un milieu élastique avec une vitesse beaucoup plus grande que la célérité (ω) des ondes élastiques. Supposons que, soit par des vibrations propres, soit comme conséquence du déplacement dans le milieu, la particule émette à chaque instant des ondes émanant de sa position instantanée comme centres. Si la trajectoire est périodique ou quasi périodique, toujours contenue à l’intérieur d’une sphère d’un diamètre beaucoup moindre que le produit de ωT de la période par la célérité, la particule sera rejointe à chaque instant un

nombre fini de fois par les ondes qu' elle a émises au cours de son mouvement antérieur; c' est cette circonstance très particulière sur laquelle je veux attirer l' attention (BRILLOUIN, 1919, p. 1318).

Consideremos uma partícula que se move em um meio elástico com uma velocidade muito maior do que a rapidez (ω) das ondas elásticas. Suponhamos que, seja por vibrações próprias, seja como consequência do deslocamento no meio, a partícula emita em cada instante ondas que emanam de sua posição instantânea como centro. Se a trajetória é periódica ou quase periódica, sempre contida no interior de uma esfera de diâmetro muito menor do que o produto ωT do período pela velocidade, a partícula encontrará em cada instante um número finito de vezes, as ondas que ela emitiu durante seu movimento anterior; é sobre essa circunstância muito particular que quero chamar a atenção. (BRILLOUIN, 1919, p. 1318).

Brillouin define as coordenadas da partícula x , y e z no tempo t para um elemento de trajetória ds com velocidade u ao longo deste elemento. Com coordenadas defasadas definidas por ξ_k , η_k , ζ_k em $t-\tau_k$ ele argumenta que a partícula emite uma onda ao passar por um ponto M_k , encontrando-a no tempo t , ou seja, a onda é mais rápida do que a partícula porque encontra esta na mesma posição definida pela equação geral da posição abaixo.

$$r_k = \omega \int_{M_k}^M \frac{ds}{u} = \omega \tau_k \quad (21)$$

Sendo

$$r_k = \sqrt{(x - \xi_k)^2 + (y - \eta_k)^2 + (z - \zeta_k)^2} \quad (22)$$

Os limites da integral da equação (21) devem ser tomados, se necessário, para um número finito de voltas, caso a trajetória seja rigorosamente fechada. Isto para satisfazer às condições de quantização de Bohr, onde as trajetórias estáveis de um elétron seriam aquelas em que a partícula atingisse uma onda no mesmo instante em que estivesse emitindo outra. (MARTINS & ROSA, 2014, p. 177). A explicação de Brillouin é a seguinte: A cada posição do ponto real está associada, se u é muito maior que ω , um número finito de posições anteriores M_k do mesmo ponto onde as ondas encontraram o ponto material no tempo t .

Brillouin (1919, p. 1319) cita a ideia de champ hérédité (campo hereditário) proposta por Vito Volterra. Sendo este campo descontínuo, o ponto material (elétron) estaria numa região de ação de n pontos virtuais que se encontram sobre a trajetória, pois, a equação (21) não poderia ser satisfeita a não ser para diferentes pontos de M_k , salvo em casos casos muito particulares como o movimento retilíneo com velocidade u igual a

rapidez dele mesmo.

Brillouin observa que os movimentos quase periódicos podem ser caracterizados pelo número n de pontos virtuais ativos e que o movimento das partículas com velocidade não varável ocorre quando n é constante. A energia da partícula num campo com n posições anteriores é, em geral, uma integral invariante do seu movimento, experimentando uma variação finita quando o número n variar de uma unidade e, com a mudança permanente de trajetória para n pontos virtuais ativos. Porém, o elétron ao passar para uma trajetória $n + n'$ de pontos virtuais ativos seria acompanhado de vibrações inteiramente definidas, de acordo com a dinâmica clássica e da lei de emissão adotada. (BRILLOUIN, 1919, p. 1319).

Brillouin propõem no item 4 duas hipóteses que seriam necessárias para representar as propriedades essenciais do átomo de Bohr em relação às regras de quantização e, que transcrevemos abaixo por se tratar de duas propostas que tiveram enorme influência sobre Louis de Broglie e a mecânica ondulatória. A princípio parece que Poincaré não exerceu qualquer influência direta sobre a posição teórica que De Broglie adotou, mas de forma indireta, a partir da influência de Marcel Brillouin, verificamos que os princípios da relatividade inseridos na mecânica quântica podem ter sua origem nesta influência.

Hypothèse I. - Outre la vitesse de la lumière, le milieu universel (éter) possède une célérité de propagation beaucoup plus petite [de l'ordre de quelques dizaines de kilomètres par seconde(?)]. Les phénomènes de quanta apparaissent lorsque les électrons se meuvent avec une vitesse supérieure à cette célérité, le long d'orbites quasi périodiques, de telle sorte que l'électron soit à chaque instant dans le champ d'un nombre fini de ses positions antérieures. La nature et la grandeur des discontinuités mécaniques, qui accompagnent le changement du nombre entier n , dépendent de la loi d'émission de l'électron en mouvement et de la nature des ondes propagées (avec ou sans rotation). On imagine facilement comment les phénomènes chimiques peuvent être rattachés à l'hypothèse actuelle.

Hypothèse II. - Supposons en particulier que l'énergie du point mobile dans le champ d'une de ses positions antérieures soit

$$(3) \quad \phi = \pm \frac{B^2}{r_k}.$$

L'équation (I) qui détermine cette position pourra s'écrire

$$(4) \quad \phi = \int_{M_k}^M \frac{ds}{u} = \frac{B^2}{\omega}.$$

Le premier membre est membre est une action, qui joue un rôle dans le mouvement du point, et l'équation (4) montre que cette action a une valeur constante; c'est la constante h de Planck.

Elle intervient une fois pour chaque position antérieure active du point; n fois si la trajectoire étudiée porte n points antérieurs actifs.

Les problèmes définis dans cette Note me paraissent mériter une étude approfondie, qui ne saurait trouver place ici, tant au point de vue dynamique pur qu'au point de vue physique et chimique. (BRILLOUIN, 1919, pp. 1319-1320).

Hipótese I. - Para uma velocidade superior à velocidade da luz, o meio universal (éter) tem uma velocidade de propagação muito menor. Os fenômenos quânticos ocorrem quando os elétrons

[da ordem de dezenas de quilômetros por segundo (?)]. movem-se com velocidade superior a esta velocidade, ao longo de órbitas quase periódicas, de modo que o elétron esteja a cada instante no campo de um número finito de posições anteriores. A natureza e a magnitude das discontinuidades mecânicas que acompanham a alteração do número inteiro n , depende da lei de emissão do elétron em movimento e da natureza das ondas propagadas (com ou sem rotação). Pode-se facilmente imaginar como fenômenos químicos que estão ligados à hipótese corrente.

Hipótese II. - Suponha, em particular, que a energia do ponto em movimento no campo de uma das suas posições anteriores seja

$$(3) \quad \phi = \pm \frac{B^2}{r_k}.$$

A equação (I) que determina esta posição poderá ser escrita como

$$(4) \quad \phi = \int_{M_k}^M \frac{ds}{u} = \frac{B^2}{\omega}.$$

O primeiro mebro é uma ação, que exerce um papel no movimento do ponto, e a equação (4) mostra que esta ação possui um valor constante; e esta é a constante h de Planck.

Ela interage uma vez para cada posição anterior ativa do ponto; n vezes se a trajetória em questão possui n pontos anteriores ativos.

Os problemas definidos nesta Nota parece-me merecer um estudo aprofundado, que não poderia ser feito aqui, tanto do ponto de vista dinâmico, quanto do ponto de vista físico e químico. (BRILLOUIN, 1919, pp. 1319-1320).

Percebe-se de forma bem clara que Marcel Brillouin estaria dando passos importantes na construção de uma explicação ondulatória para a mecânica, mantendo a ação mecânica (Princípio da Mínima Ação Mecânica - Princípio de Maupertuis) em expansão no éter. Este pode ser um dos aspectos que podem ter influenciado Louis de Broglie em suas pesquisas. Brillouin escreveu um outro artigo em 1922 no *Journal de Physique et le Radium* com o título - *Atome de Bohr. Fonction de Lagrange circumnucléaire* - O átomo de Bohr. Função de Lagrange circumnuclear, mas não iremos discutí-lo aqui, deixando espaço para a análise de uma outra nota importante sobre os calores específicos e a teoria quântica publicada por Jean de Boissoudy em 10 de março de 1913, alguns meses após a morte de Poincaré. No entanto, em um artigo publicado por Leon Brillouin em 1921 na revista *Comptes Rendus*, com o título: *Sur la propagation de la lumière dans un milieu dispersif* - Sobre a propagação da luz em um meio dispersivo, verifica-se a forma decisiva com que os Brillouin (pai e filho) contribuíram para os desenvolvimentos presente e futuro da mecânica quântica, influenciando e servindo como referência para Louis de Broglie na construção da mecânica ondulatória e consequentemente na descoberta das ondas de matéria. Pode-se localizar os conceitos de velocidade de grupo e velocidade de fase da onda.

$$\frac{I}{U} = \frac{d \frac{\nu}{V}}{d\nu} \quad (23)$$

Onde: V é a velocidade fase e U é a velocidade de grupo (BRILLOUIN, 1921, p. 1167). Esta equação foi utilizada explicitamente por Louis de Broglie em sua teoria ondulatória dos quanta (ROSA, 2004; MARTINS & ROSA, 2014). Embora, Leon Brillouin não mencione as propriedades desse meio dispersivo, acreditamos tratar-se do éter.

3.4 A teoria quântica e o calor específico dos sólidos

Boissoudy, escreveu dois artigos em 1913 sobre a nova teoria que estava surgindo: 1) *Sur une nouvelle forme de la loi du rayonnement noir et de l'hypothèse des quanta* e 2) *Sur la loi du rayonnement noir et la théorie des quanta*, submetidos à revista Comptes Rendus respectivamente em 01 de janeiro de 1913 e 03 de março de 1913, porém, publicados ao que tudo indica em 05 de maio de 1913 e 10 de março de 1913, respectivamente. Ambos tratam da teoria dos quanta de Planck e sua relação com os calores específicos dos corpos materiais. Ele também analisa as implicações que nasceram das demonstrações de Poincaré (1912) sobre a necessidade da hipótese de Planck. Edmond Bauer (1880-1963) (1913a), contemporâneo de Boissoudy, à época com 33 anos, submeteu em 01 de janeiro de 1913 para publicação na periódico Journal de Physique et le Radium, um artigo de 9 páginas com o título: *Sur la loi du rayonnement noir et la théorie des quanta. Remarques sur un travail de M. J. de Boissoudy*, no qual critica o artigo de Boissoudy [2]. Faremos um estudo comparativo entre a posição de Boissoudy em relação ao artigo de Poincaré com a respectiva crítica de Bauer. Este defende Poincaré ou concorda com Boissoudy?

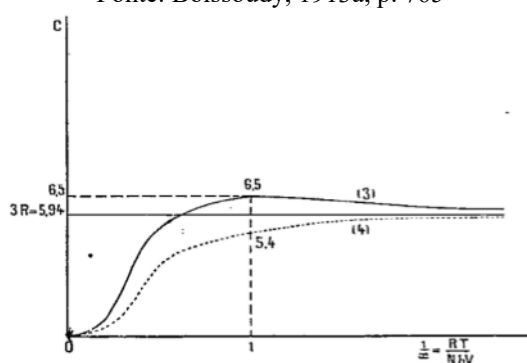
3.4.1 Sobre a radiação do corpo negro e a teoria dos quanta

Boissoudy inicia sua nota de quatro páginas mencionando a hipótese dos quanta de Planck demonstrada e discutida inicialmente por Poincaré em uma nota de 04 de dezembro de 1911. (POINCARÉ, 1911). Poincaré afirmava nesta nota que a lei da radiação do corpo negro, de acordo com Planck, leva a uma lei da radiação onde a energia é finita, sendo necessária a introdução de uma função W , de tal maneira que $Wd\eta$ representa a probabilidade para que a energia de um ressonador esteja distribuída entre η e $\eta+d\eta$, com uma descontinuidade em $\eta=0$.

Boissoudy questiona como seria a lei da radiação de Planck se esta descontinuidade se reduzisse ao mínimo, ou seja, se ela não existisse na passagem da energia nula para a energia finita. A partir de um gráfico comparativo, Boissoudy mostra os valores dos calores específicos com a utilização da lei de Planck.

Figura 11 - Gráfico representando o comportamento do calor específico

Fonte: Boissoudy, 1913a, p. 765



De acordo com o gráfico acima e de acordo com a hipótese proposta por Boissoudy de que a energia de um ressonador, ao invés de ser um múltiplo inteiro do elemento de energia $h\nu$, seria muito maior que $h\nu$ ou nula. Supondo que o ressonador passe bruscamente de um valor finito, que pode ser igual a $h\nu$ e, que para um valor acima de $h\nu$, o ressonador se comporte de maneira normal, ele poderá absorver ou perder energia de uma forma contínua. Então, a ideia de Boissoudy diverge completamente da tese defendida por Poincaré de 1912 em sua defesa da necessidade e da suficiência da hipótese de Planck.

Boissoudy (1913a), considera corpos ponderáveis contendo n ressonadores de frequência ν , à temperatura T . O número dos ressonadores cuja energia de vibração está entre η e $\eta+d\eta$, levando-se em consideração a função W como contínua para o valor de η terá a forma:

$$nWd\eta = \frac{nN}{RT} e^{\frac{-N\eta}{RT}} d\eta \quad (24)$$

De acordo com tal hipótese, se o ressonador entrar no estado vibracional, caso em que η é maior do que $h\nu$, sua energia total será dada por:

$$\frac{nN}{RT} \int_{h\nu}^{\infty} e^{\frac{-N\eta}{RT}} \eta d\eta = \frac{nRT}{N} e^{\frac{-Nh\nu}{RT}} \left(1 + \frac{Nh\nu}{RT}\right) \quad (25)$$

A energia média de um ressonador pode ser escrita, então, de acordo com a

expressão abaixo.

$$E = \frac{RT}{N} \frac{1 + \frac{N h \nu}{RT}}{e^{\frac{N h \nu}{RT}}} \quad (26)$$

ou

$$E = \frac{RT}{N} \frac{1+x}{e^x}, \quad (27)$$

sendo $x = \frac{N h \nu}{RT}$, a equação acima pode ser comparada com a forma da equação de Planck.

$$E_I + \frac{RT}{N} \frac{x}{e^x - 1} \quad (28)$$

As equações acima comparadas por Boissoudy, por exemplo, a equação (28), tendem para os limites $\frac{RN}{T}$ ou $\frac{2}{3} \propto T$ com valores pequenos de x , ou seja, para temperaturas elevadas ou estados de vibração com frequência muito pequena. Por outro lado, quando x é muito grande, as equações tendem para $\frac{RT}{N} \frac{x}{e^x}$ ou $\frac{h \nu}{e^{\frac{N h \nu}{RT}}}$, isto quer dizer que para baixas temperaturas ou comprimentos de onda pequenos as equações são praticamente equivalentes. Mas, a diferença $\frac{E-E_1}{E_1}$ não apresenta nenhuma divergência entre 2 a 100 da temperatura comum para um comprimento de onda I^μ e nem, a princípio, para comprimentos de onda muito menores. (BOISSOUDY, 1913a, p. 766).

Boissoudy (1913a, p. 766) faz uma análise da dedução que Einstein fez da fórmula de Planck da lei dos calores específicos dos corpos sólidos. De acordo com a interpretação, Einstein supôs que a energia de um corpo sólido se reduz à energia de vibração de seus átomos, podendo as cintilações dos elétrons, que criam a radiação ultravioleta serem desprezadas. Einstein também supôs que os átomos emitem uma vibração (onda) de período constante (période prope), tendo energia média $3E$ em relação às coordenadas espaciais.

Desta maneira, o *chaleur atomique d'un corps solide* (calor atômico dos corpos sólidos) (ibid., p.767) pode ser expresso por:

$$c = 3 N \frac{dE}{dT} \quad (29)$$

Utilizando as equações (27) e (28) acima, Boussoidy calculou a fórmula de Einstein para os calores específicos dos corpos sólidos.

$$c = 3R \frac{x^2 + x + 1}{e^x} \quad (30)$$

ou

$$c_l = 3R \frac{x^2 e^2}{(e^x - 1)^2} \text{ (fórmula de Einstein)} \quad (31)$$

É possível comparar a equação (30) com as curvas do gráfico dos calores específicos (figura 1) acima e observar a expressão que define c em função de $1/x$. De acordo com o gráfico, a função apresentará um máximo para $x=1$, que corresponde a uma frequência própria da ordem de $6,0 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$, se este máximo se aproxima das vizinhanças da temperatura ambiente. Diferenciando-se a equação em x é possível obter o valor experimental de acordo com os resultados obtidos por Dulong e Petit (ver tabela no capítulo 1).

$$\frac{dc}{d\left(\frac{1}{x}\right)} = \frac{1 - \frac{1}{x}}{\frac{1}{x^2} e^x} \quad (32)$$

O valor máximo obtido por Boissoudy para c é igual a $c = 3R \frac{3}{e} = 5,94 \times 1,10 = 6,5$, para uma temperatura entre 15°C e 100°C levando-se em consideração uma grande quantidade de corpos. “La coincidence de ce nombre avec la constante de Dulong e Petit ne paraît pas purement fortuite.” (BOISSOUDY, 1913a, p. 767). “A coincidência deste número com a constante de Dulong e Petit não parece fortuita.” (BOISSOUDY, 1913a, p. 767).

De acordo com o gráfico, a curva (4), tracejada, representa o resultado obtido por Einstein para um máximo, mas inferior a $3R = 5,94$ e que é obtido teoricamente pela aproximação de $1/x$ ou $1/T$, no infinito. A conclusão de Boissoudy permite entender ao menos teoricamente a necessidade ou não da descontinuidade da matéria nos processos de interação e, a natureza molecular desta, contrapondo-se à proposição de Poincaré e se afastando da justificativa de Brillouin para um mecanismo de troca de calor com o éter. Abaixo transcrevemos a posição final de Boissoudy desta nota.

Il n’y pas à espérer toutefois que l’équation (3), non plus que toute autre formule théorique, puisse rendre compte d’une façon rigoureuse des variations de la chaleur atomique dans toute

l'étendue de l'état solide. L'hypothèse d'Einstein, sur laquelle elle repose, supprime, en effet, un facteur important qui doit nécessairement influencer sur la chaleur spécifique des solides, à savoir l'énergie nécessaire pour la rupture des liaisons qui tendent à s'établir entre les atomes à mesure qu'on se rapproche du zéro absolu. Elle ne peut donc s'appliquer qu'à un intervalle de température relativement restreint. Elle caractérise une sorte d'état solide idéal, partiellement réalisé au voisinage de la température ordinaire par un grand nombre de corps et qui correspond sans doute à un maximum d'équilibre entre leurs éléments constitutifs. (BOISSOUDY, 1913a, p. 767-768).

Não se pode esperar, no entanto, que a equação (3), mais do que qualquer outra fórmula teórica possa explicar com rigor as variações do calor atômico de todo corpo no estado sólido. A hipótese de Einstein, sobre a qual ela repousa, supprime realmente um fator importante que deve afetar necessariamente o calor específico dos sólidos, a saber, a energia necessária para romper as ligações que tendem a se estabelecer entre átomos à medida que nos aproximamos do zero absoluto. Ela só pode, portanto, ser aplicada a uma parte relativamente pequena da faixa de temperatura. Ela caracteriza um tipo de estado sólido ideal, parcialmente alcançado nas vizinhanças da temperatura ambiente para uma grande quantidade de corpos e, provavelmente corresponde a um máximo de equilíbrio entre os seus elementos constitutivos. (BOISSOUDY, 1913a, p. 767-768).

Nesta nota curta, Boissoudy propõem uma nova maneira de interpretar a teoria da radiação do corpo negro de Planck, sem descontinuidades, afirmando que a lei de Einstein é apenas um caso particular da lei de Dulong-Petit, aplicável somente para uma faixa específica de temperatura. Na sua hipótese não há menção nenhuma às trocas de energia entre os átomos-osciladores e o éter, ao contrário do que percebemos na proposta de Marcel Brillouin. Antes de analisarmos a crítica de Edmond Bauer à hipótese de Boissoudy, faremos uma descrição de um outro artigo, mais detalhado, que ele publicou em 05 de maio de 1913 na Comptes Rendus, mostrando uma leitura mais detida do artigo de Poincaré de 1912 e, não somente da nota curta de 04/12/1911 (BOISSOUDY, 1913b, p. 386).

3.4.2 Sobre uma nova forma da lei da radiação do corpo negro e a hipótese dos quanta

Boissoudy começa descrevendo este artigo de acordo com a hipótese inicial de Planck, ou seja, por meio dos osciladores hertzianos, especificamente observando ser os corpos sólidos compostos por uma grande quantidade destes osciladores, tendo cada um período próprio e emitindo luz rigorosamente monocromática, isto o aproxima da interpretação de Poincaré (1912). Desta forma, pode-se por meio do cálculo das probabilidades calcular a energia de um único ressonador entre η e $\eta+d\eta$. Utilizando a função W para a probabilidade, forcément continue (inevitavelmente contínua) para todos

os valores de η , de tal maneira que se possa utilizar as equações de Hamilton para o sistema radiante de acordo com a equação abaixo.

$$W = \frac{N}{RT} e^{-\frac{N\eta}{RT}} \quad (33)$$

Em seguida, utilizando a energia média de um ressonador de acordo com o princípio da equipartição da energia: $E = \int_0^\infty W\eta d\eta = \frac{RT}{N}$ e, lembrando que a lei de Jeans-Rayleigh é uma função de λ e T , ou seja $F(\lambda, T) = \frac{8\pi}{\lambda^4} E = \frac{8\pi RT}{N\lambda^4}$, Boissoudy comenta que a densidade de luz cresce indefinidamente quando o comprimento de onda λ diminui e, portanto, a equação de Jeans-Rayleigh estaria em desacordo com os resultados experimentais. A expressão exclui para cada temperatura um máximo da função F , correspondente a certo valor do comprimento de onda, obrigando a renunciar à ideia de continuidade da função quando aplicada para explicar a continuidade da energia radiante. Desta forma, forçosamente, a forma W para a energia dos osciladores varia de forma descontínua, como Planck e, em seguida a prova de Poincaré demonstraram. Mas, Boissoudy acha prematuro este rompimento brusco com toda a teoria desenvolvida até então, preferindo que estas novas ideias sejam introduzidas o menos possível à medida que estas discontinuidades sejam compatíveis com a experiência. A propagação ondulatória da luz demonstrada por Maxwell parece exercer forte influência sobre ele e, de certa forma procura mantê-la, como veremos mais adiante em sua hipótese. (BOISSOUDY 1913b, p. 387).

Boissoudy (ibid., p.386) parece retomá-lo, se é que em algum momento se preocupou ou abandonou o éter em suas hipóteses, quando descreve qualitativamente a importância deste meio de propagação da energia radiante. Descrevemos abaixo um trecho importante de sua análise sobre o éter.

Or l'expérience montre que pour élever d'une quantité finie la température d'un système contenant de l'éther, il suffit de lui communiquer une quantité de chaleur finie. L'énergie totale du rayonnement noir a donc elle aussi une valeur finie (à moins que les échanges d'énergie ne s'opèrent avec une extrême lenteur dans le domaine des courtes longueurs d'onde, suivant l'hypothèse qu'a proposé M. Jeans). L'énergie totale étant finie, la fonction F doit, pour une température donnée, passer par un maximum pour une certaine valeur λ , comme il résulte de l'expérience. (BOISSOUDY, 1913b, p.386).

Mas a experiência mostra que, para elevar a uma quantidade finita a temperatura de um sistema contendo éter, é suficiente fornecer-lhe uma quantidade finita de calor. A energia total da radiação do corpo negro de modo análogo também terá um valor finito (a menos que a troca de energia ocorra de forma extremamente lenta na região dos comprimentos de onda curtos, de acordo com a proposta do senhor Jeans). A energia total é finita, e a função F deve, para uma dada temperatura, passar de um máximo para um determinado valor de λ , como resultado da

experiência. (BOISSOUDY, 1913b, p.386).

Boissoudy (ibid., p. 386) citando as notas de Poincaré de 1911 e o artigo de 1912, afirma que a condição essencial para satisfazer a lei da radiação do corpo negro é expressa pela integral $\int F(\lambda, T) d\lambda$, nos limites de $\lambda=0$ até $\lambda=\infty$. Assim, a hipótese de Planck, de acordo com a demonstração de Poincaré seria descrita pela integral $\int_0^\infty W d\eta$, sendo finita em η tendendo a zero. Resumidamente, Boissoudy observa que a função da probabilidade proposta por Poincaré deve apresentar para $\eta=0$ uma descontinuidade equivalente à hipótese dos quanta de Planck.

Como sugestão, ele propõem que esta descontinuidade mínima depende da função W introduzida por Poincaré, mantendo-se descontínua na passagem da energia nula para um valor finito $\eta=\varepsilon$. Ele admite que, para preservar o princípio de Carnot, esta energia deve ser igual a $h\nu$, sendo *h une constante universelle et ν la fréquence* (*h uma constante universal e ν a frequência*).

3.4.3 A hipótese de Jean de Boissoudy e a continuidade da radiação

Na tentativa de preservar os aspectos essenciais da teoria de Maxwell sobre a continuidade ou distribuição espacial do campo eletromagnético, Boissoudy se aproxima da posição de Einstein de 1905 que o preserva mas impõem a quantização da radiação para explicar o efeito fotoelétrico. Abaixo descreveremos esta hipótese e suas conclusões.

Nous sommes ainsi conduits à l'hypothèse suivante: L'énergie d'un résonnateur est simplement assujettie à être plus grande que $h\nu$ ou nulle. Tous les résonnateurs qui d'après la loi de répartition de Maxwell devraient posséder une énergie inférieure à $h\nu$, restent au repos; les autres se comportent d'une façon normale; ils peuvent absorber ou perdre de l'énergie d'une façon continue. (BOISSOUDY, 1913b, p.387).

Somos desta forma conduzidos à seguinte hipótese: A energia de um ressonador está sujeita a ser muito maior do que $h\nu$ ou ser nula. Todos os ressonadores que estão em acordo com a lei de distribuição de Maxwell devem possuir uma energia inferior a $h\nu$, e permanecer em repouso; os outros se comportariam de uma forma normal; eles poderiam absorver ou perder energia de uma forma contínua. (BOISSOUDY, 1913b, p.387).

As consequências da hipótese acima são descritas por Boissoudy em um ponto extremamente essencial e, não estariam em contradição com o teorema de Liouville que estabelece que num sistema Hamiltoniano não dissipativo, a densidade do espaço de fase (a área que contorna o espaço de fase) é constante. Isto requer um tempo muito pequeno dt para a variação da posição generalizada q e do momento generalizado p . Abaixo segue as ponderações de Boissoudy.

Remarquons, avant d'aller plus loin, que cette hypothèse entraîne l'inégalité des domaines d'égale probabilité pour une énergie donnée de l'oscillateur, puisqu'elle suppose un domaine

d'extension finie h , pour une énergie nulle, et une infinité de domaines élémentaires d'extension infiniment petite, pour toutes les valeurs de l'énergie supérieures à $h\nu$. Cette conséquence peut paraître contraire au théorème de Liouville, d'après lequel on doit considérer comme également probables des domaines d'égale extension en phase. Il n'y a pas lieu toutefois de s'arrêter à cette objection, car le théorème de Liouville n'est applicable que si les phénomènes peuvent être représentés par des équations différentielles, c'est-à-dire, dans le cas présent, lorsque l'énergie est comprise entre $h\nu$ et ∞ . Il ne semble donc pas indispensable, pour diminuer le nombre des domaines indépendants d'égale probabilité, d'augmenter l'extension de chacun d'eux, comme l'a suppose Planck, en substituant aux domaines élémentaires infiniment petits des domaines finis d'égale extension h . (BOISSAUDY, 1913b, p.387).

Observemos, antes de ir mais além, que esta suposição resulta na desigualdade de áreas de igual probabilidade para uma dada energia do oscilador, uma vez que assume uma extensão finita h , para uma energia nula, e um número infinito de áreas elementares de extensão infinitamente pequena, para todos os valores de energia superior a $h\nu$. Esta consequência pode parecer contrária ao teorema de Liouville, que afirma que devemos considerar casos prováveis também áreas de igual extensão em fase. Não há, no entanto, motivos para se preocupar com esta objeção, pois o teorema de Liouville é aplicável apenas se os fenômenos puderem ser representados por meio de equações diferenciais, isto é, neste caso, quando a energia está entre $h\nu$ e ∞ . Não parece necessário reduzir o número de domínios independentes de igual probabilidade, aumentar a extensão de cada um deles, como supôs Planck, substituindo os domínios infinitamente pequenos por áreas de igual extensão h . (BOISSAUDY, 1913b, p.387).

3.4.4 O teorema de Sturm-Liouville para um oscilador harmônico unidimensional (OHU) e a hipótese dos quanta

De importância fundamental para a dinâmica, este teorema estabelece que a evolução temporal gerada pela ação de uma Hamiltoniana preserva a área do vetor posição-momentum no espaço de fase. Uma determinada área deforma-se no tempo, porém retorna à sua geometria inicial. No capítulo 4, pode ser visualizada a simulação sobre o teorema de Liouville para um oscilador harmônico unidimensional. A Hamiltoniana para um oscilador harmônico é definida por:

$$H = p^2 / 2m + \omega^2 x^2 / 2 \quad (34)$$

De acordo com a equação de Hamilton:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{\partial H}{\partial p} \text{ e } \frac{dp}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial x} \quad (35)$$

Cuja solução pelas relações abaixo:

$$p = p_0 \cos(\omega t) - \omega m x_0 \sin(\omega t) \quad (36)$$

$$x = \frac{p_0}{m \omega} \sin(\omega t) + x_0 \cos(\omega t) \quad (37)$$

No artigo traduzido acima, Poincaré inicia suas demonstrações da lei de Planck da radiação do corpo negro a partir da Hamiltoniana de estado de um conjunto de partículas. Jeremy Gray (2013) destaca a forma radical com que Poincaré atacou a hipótese de Planck, cuja ideia central ele já havia utilizado em seus estudos de mecânica celeste. Grey lembra ainda que Carl Gustav Jakob Jacobi (1804-1851) introduziu em 1844 uma função que foi chamada de last multiplier (último multiplicador), cujo principal objetivo seria o de provar a existência de uma integral invariante do sistema, ou seja, para sistemas Hamiltonianos, mas não para sistemas do tipo $\frac{dx_j}{dt} = X_j(x_1, x_2, \dots, x_n)$, adotado por Poincaré (1912, equação 1), onde, o último multiplicador seria constante, o que levaria à conclusão de que o teorema de Liouville, que trabalha com a expressão $\sum_j dp_j dq_j$ é invariante. Isto quer dizer que a área de qualquer região do sistema permanece inalterada. (GRAY, 2013, p. 380). Porém, ao mesmo tempo havia uma teoria que mostrava quando e como um sistema arbitrário do tipo $\frac{dx_j}{dt} = X_j(x_1, x_2, \dots, x_n)$ pode ser reduzido à forma Hamiltoniana sem que o último multiplicador não constante exerça papel fundamental.

No artigo, Poincaré (1912) estabelece que o último multiplicador pode ser escrito em função da probabilidade de estado do sistema pela equação $W(x_1, x_2, \dots, x_n)$ que satisfaz a equação diferencial parcial $\sum_j \frac{\partial W X_j}{\partial x_j} = 0$. Se W é constante, isto faz com que o volume mantenha sua condição invariante para um dado fluxo. Desta forma, a probabilidade de uma variável contínua é obtida considerando-se domínios elementares independentes de igual probabilidade, que na mecânica clássica é obtido admitindo-se que um estado é necessariamente o efeito do outro e, portanto, igualmente prováveis.

In a physical system, if one of the generalized coordinates is represented by q and the corresponding moment p , according to Liouville's theorem the domain $\int \int dp dq$ taken at any instant whatever is an invariant with respect to time, if q and p vary in conformity with Hamilton's equations. Moreover, q and p can, at a given instant, assume all the possible values independently of one another. From which it follows that elementary domain of probability is infinitely small, of the size $dp dq$. The new hypothesis must have as its objective to limit the variability of p and q , in such a way that these variables no longer vary except by jumps, or that they are considered as linked in part to one another. We thus succeed in reducing the number of elementary domain of probability so that the range of them is increased. The hypothesis of the quanta of action consists in supposing that these domains, all equal to each other, are no longer infinitely small but finite and that for each of them $\int \int dp dq = h$, h being a constant. (GRAY, 2013, p.381).

Em um sistema físico se as coordenadas generalizadas são representadas por q e seu respectivo momento por p , de acordo com o teorema de Liouville o domínio $\int \int dp dq$ para qualquer instante é um invariante no tempo, se p e q variam de acordo com as equações de Hamilton. Mais ainda, p e q podem, num dado instante, assumir todos os valores possíveis independentemente um do outro. Então, o domínio elementar de probabilidade é infinitamente pequeno, do tamanho de $dp dq$. A nova hipótese deve ter como objetivo limitar a variabilidade de p e q , de tal maneira que estas variáveis só podem variar por meio de saltos, ou que possam ser consideradas como parte uma da outra. Assim, conseguimos reduzir o número de domínios elementares de igual probabilidade tal que o intervalo de cada um deles aumente. A hipótese dos quanta de ação consiste em supor que este domínio, todos iguais um ao outro, não são infinitamente pequenos mas finito e, cada um deles tendo o tamanho $\int \int dp dq = h$, h sendo uma constante. (GRAY, 2013, p.381).

Estando correta a análise de Gray a partir da descrição acima do texto de Planck, podemos concluir que faz sentido Poincaré querer preservar a todo custo a terceira lei de Newton, pois de acordo com a expressão $\int \int dp dq = h$, a terceira lei de Newton é preservada nas trocas de energia por colisões ou por meio do éter, permitindo a criação de pares de partículas que se comportam como massas conectadas por uma pequena mola entre elas, ou são elas, as próprias molas oscilantes. Ela permite a criação da onda-partícula no limite de h ou pela flutuação do éter. Então, com ou sem o éter a onda-partícula estará confinada a vibrar no limite da condição do teorema de Liouville; caso isto não ocorra, ou seja, $\int \int dp dq \gg h$, não será possível interpretar estatisticamente a segunda lei da termodinâmica e, os teoremas de Boltzmann que conduzem a isto estariam comprometidos teoricamente. Este aspecto obrigou Boissoudy a se preocupar com a obediência ao teorema de Liouville em suas hipóteses, que são diferentes das propostas de Poincaré.

Mesmo sendo prematuro, é possível perceber que há em Poincaré (1912) uma interpretação subjetivamente velada do dualismo onda-partícula e, este aspecto pode seguramente ter tido influência sobre a maneira como Louis de Broglie concebeu sua síntese onda-corpúsculo para interpretar e prever as ondas de matéria. Por outro lado, o abandono do éter não se justifica somente por causa do primeiro princípio da relatividade de Einstein, que utilizou os resultados negativos do vento de éter no experimento de Michelson-Morley, que é uma hipótese fraca se comparada à justificativa dada pelo teorema de Liouville, muito mais forte e lógica.

Ao final da página Gray descreve uma observação feita por Poincaré em relação à hipótese de Planck:

The theory does not yet satisfy the mind. It is necessary besides to explain why the quantum of a resonator is in inverse ratio to the wave length. And this is what induced Mr. Planck to modify the method of setting forth his ideas. (GRAY apud., POINCARÉ, 2013, p. 381). A teoria ainda não satisfaz a mente. É necessário, além disso, explicar por que o quantum de um ressonador está na razão inversa do comprimento de onda. E isso foi o que induziu o Sr. Planck a modificar

o método de apresentar suas ideias. (GRAY apud., POINCARÉ, 2013, p. 381).

Gray afirma que Poincaré ao interpretar a função W obteve sucesso ao mostrar que para um sistema que descreve a radiação do corpo negro por meio desta função, esta é necessariamente descontínua, sendo constituída por um número discreto de estados separados por saltos (jumps). (ibid, p. 381). Em sua análise Gray utiliza o livro de René Dugas (1897-1955), publicado em 1957, que cita na página 624 dois trechos do livro de Poincaré, *Dernières Pensées*, p. 183 e p. 213 sobre a hipótese de Planck (DUGAS, 1988, p. 624). Este livro de Dugas além de contar de forma bem detalhada a História da Mecânica e da velha Teoria Quântica foi prefaciado por Louis de Broglie, que afirma de forma crítica ou tendenciosa ao livro de Ernst Mach (1838-1916), *Mechanics, A historical and critical presentation of its development*, em relação ao livro de Dugas, que este seria mais completo e menos sistemático, apesar daquele ser repleto de ideias originais e comentários mais profundos:

Mr. Dugas's book is in certain ways comparable with Ernest Mach's famous book "Mechanics, A historical and critical presentation of its development." Certainly the reading of Mach's book, so full of original ideas and profound comments, is still extremely instructive and absorbing. But Mr. Dugas' history of mechanics has the advantage of being less systematic and more complete. Mach's thought was in fact dominated by the general ideas which secured his adherence in Physics to the energetic school and in Philosophy to the positivistic thesis. He frequently sought to find an illustration, in the history of mechanics, of his own ideas. Often this gives his book a character which is a little too systematic, that of a thesis in which the arguments in favour of preconceived ideas are rehearsed. Mr. Dugas' attitude is quite different. A scrupulous historian, he has patiently followed all the vagaries of thought of the great students of the subject, collating their texts carefully and always preserving the strictest objectivity. More impartial than Mach, Mr. Dugas has been helped by the development of historical criticism on the one hand, by the progress of science on the other, and has been able to be more complete. (DUGAS, 1958, p. 8).

O livro do senhor Dugas é de certa maneira comparável com o famoso livro de Ernest Mach "Mecânica, Uma apresentação histórica e crítica de seu desenvolvimento." Certamente a leitura do livro de Mach, tão repleto de ideias originais e comentários profundos, é ainda extremamente instrutivo e absorvente. Mas, a história da mecânica do senhor Dugas tem a vantagem de ser menos sistemático e mais completo. O pensamento de Mach estava de fato dominado por ideias gerais que asseguravam sua adesão na física à escola energicista e na filosofia à tese do positivismo. Frequentemente procurou encontrar uma imagem, na história da mecânica, das suas próprias ideias. Muitas vezes isso dava ao seu livro um caráter que era um tanto sistemático demais, o de uma tese em que os argumentos a favor de ideias preconcebidas são ensaiadas. A atitude do senhor Dugas é totalmente diferente. Historiador escrupuloso, ele tem pacientemente seguido os detalhes do pensamento dos grandes estudiosos do assunto, reunindo seus textos cuidadosamente e sempre preservando a mais estrita objetividade. Mais imparcial que Mach, o senhor Dugas tem sido ajudado pelo desenvolvimento da crítica histórica, por um lado, pelo progresso da ciência, do outro, e tem sido capaz de ser mais completo. (DUGAS, 1958, p. 8).

Obviamente não estamos analisando as relações entre o pensamento Francês e o

pensamento Alemão na ciência, mas podemos utilizar os recursos da análise sociológica para aprofundar a compreensão de modelos científicos em disputa a partir da tradição cultural de seus países de origem, assim como o envolvimento político de cada indivíduo na maneira de construir o pensamento filosófico. Mach e Boltzmann pertenceram ao círculo de Viena e, ambos, de certa forma, são criticados pela diferença de pensamento, por cientistas franceses. Isto pode ter consequências positivas para a evolução do pensamento teórico na ciência ou causar um mal estar inconsequente, onde ambos podem estar enxergando a mesma coisa por meio de visões diferentes, mas cegos pela percepção do orgulho, podem meter-se firme num caminho irracional. O critério aqui é a consequência lógica da subjetividade, defender um modelo teórico é salutar e faz bem à evolução humana, o que não faz bem é a destruição moral e material do indivíduo cujo pensamento é diferente. Seguindo a metodologia da História da Ciência, transcrevemos abaixo os textos originais de Poincaré, citados por Dugas e também citados por Gray, tentando manter a coerência da análise de Poincaré sobre a hipótese de Planck. É claro que Poincaré leu Boltzmann e Louis de Broglie leu Mach, mas será que leram toda a obra e entenderam a essência do pensamento de cada um respectivamente? poderia ocorrer o contrário. O fato é que a Ciência e a História da Ciência devem ser nutridas por fatos, como queria Bertrand Russel (2017), devemos saber nos colocar diante dos fatos e da subjetividade do pensamento divergente.

Interpretação da hipótese de Planck por Poincaré 1.

Vous savez pourquoi les théories anciennes nous conduisent forcément à la loi de l'équipartition; c'est parce qu'elles supposent que toutes les équations de la mécanique sont de la forme de Hamilton et que par conséquent elles admettent l'unité comme un dernier multiplicateur au sens de Jacobi. On doit alors supposer que les lois du choc entre un électron libre et un résonateur ne sont pas de la même forme et que les équations qui les régissent admettent un dernier multiplicateur autre que l'unité. Il faut bien qu'elles aient un dernier multiplicateur, sans quoi le second principe de la thermodynamique ne serait pas vrai, nous retrouverions la difficulté de tout à l'heure, mais il ne faut pas que ce multiplicateur soit l'unité. (POINCARÉ, 2013, p. 213).

Os senhores sabem por que as antigas teorias levam-nos forçosamente à lei da equipartição; é porque elas supõem que todas as equações da mecânica são da forma de Hamilton e, por conseguinte, admitem a unidade como um multiplicador, no sentido de Jacobi. Assim, devemos supor que as leis do choque entre um elétron livre e um ressonador não são da mesma forma e, que as equações que as regem admitem um último multiplicador diferente do que a unidade. De fato, é preciso que elas tenham um último multiplicador, caso contrário, a segunda lei da termodinâmica não seria verdadeira, e tornaríamos a nos deparar com a dificuldade de há pouco, mas é preciso que esse último multiplicador seja a unidade. (POINCARÉ, 2013, p. 213).

Interpretação da hipótese de Planck por Poincaré 2.

La probabilité d'une variable continue s'obtient en envisageant des domaines élémentaires indépendants, d'égale probabilité [...] Dans la dynamique classique, on se sert, pour trouver ces

domaines élémentaires, de ce théorème que deux états physiques dont l'un est l'effet nécessaire de l'autre sont également probables. Dans un système physique, si on représente par q une des coordonnées généralisées, par p le moment correspondant, d'après le théorème de Liouville, le domaine $\iint dpdq$ considéré à un instant quelconque est un invariant par rapport au temps, si q et p varient conformément aux équations de Hamilton. D'autre part, p et q peuvent, à un instant donné, prendre toutes les valeurs possibles, indépendamment l'un de l'autre. D'où il suit que le domaine élémentaire de probabilité est infiniment petit de la grandeur $dpdq$... La nouvelle hypothèse doit avoir pour but de restreindre la variabilité de p et de q , de telle façon que ces variables ne varient plus que par sauts, ou qu'elles soient regardées comme liées en partie l'une à l'autre. On arrive ainsi à réduire le nombre des domaines élémentaires de probabilité, de sorte que l'étendue de chacun d'eux se trouve augmentée. L'hypothèse des quanta d'action consiste à supposer que ces domaines, tous égaux entre eux, ne sont plus infiniment petits, mais finis et que l'on a pour chacun d'eux $\iint dpdq = h$, h étant une constante. (POINCARÉ, 2013, p. 183).

A probabilidade de uma variável contínua é obtida em se contemplando domínios elementares independentes, de igual probabilidade. [...] Na dinâmica clássica, para descobrir esses domínios elementares, servimo-nos do teorema que mostra que dois estados físicos dos quais um é efeito necessário do outro são igualmente prováveis. Num sistema físico, se representarmos por q uma dada coordenada generalizada, e por p o momento correspondente, segundo o teorema de Liouville, o domínio $\iint dpdq$, considerado num instante qualquer, será invariante em relação ao tempo, se q e p variarem de acordo com as equações de Hamilton. Por outro lado, p e q podem, num dado instante, assumir todos os valores possíveis, independentemente um do outro. Decorre daí que o domínio elementar de probabilidade é infinitamente pequeno, da grandeza $dpdq$. [...] A nova hipótese deve ter por objetivo restringir a variabilidade de p e q , de tal modo que essas variáveis já não variem senão por saltos, ou sejam consideradas como parcialmente ligadas uma à outra. Assim se consegue reduzir o número dos domínios elementares de probabilidade de modo que a extensão de cada um seja aumentada. A hipótese dos quanta de ação consiste em supor que esses domínios, todos iguais entre si, não são infinitamente pequenos, mas finitos, e que para cada um deles temos $\iint dp dq = h$, sendo h uma constante. (POINCARÉ, 2013, p. 183).

É provável ao observar as duas citações acima que tenha ocorrido um problema de tradução do texto original de René Dugas, pois na página 624 pode-se ler: "In another form, interpreting Planck's ideas, Poincaré writes." (DUGAS, 1958, p. 624). "Em uma outra forma de interpretar as ideias de Planck, Poincaré escreve." (DUGAS, 1958, p. 624). Acontece que no texto original do livro *Dernières Pensées*, capítulo VI (*L'Hypothèse des Quanta*), parágrafo 5 (Les quanta d'action), página 183, Poincaré não faz, a princípio uma interpretação como escreve Dugas em seu livro, mas sim uma tradução literal de um texto escrito por Planck, sem a indicação de que texto se refere. Por outro lado, o texto do livro de Dugas está incompleto para uma análise mais criteriosa e empobrece a concepção e a posição de Poincaré em relação à interpretação do quantum de ação de Planck. Vamos utilizar uma tradução que está no livro *Henri Poincaré - Ensaios Fundamentais* (VIDEIRA, 2008). O trecho abaixo, mais completo das páginas 198-199 dão uma noção mais precisa das explicações de Poincaré. Neste caso só utilizarei a tradução por considerar, ao comparar com o original, a tradução satisfatória.

A nova concepção é sedutora, sob certo aspecto. Faz algum tempo que há uma tendência para o atomismo; a matéria nos parece formada de átomos indivisíveis; a eletricidade já não é contínua nem divisível ao infinito, decompõe-se em elétrons que têm todos a mesma carga e são todos iguais entre si. Também já dispomos há algum tempo do magnéton, ou átomo de magnetismo. Vistos dessa maneira, os quanta nos parecem ser átomos de energia. Infelizmente, a comparação não se estende até o fim. Um átomo de hidrogênio, por exemplo, é realmente invariável e conserva sempre a mesma massa, seja qual for o composto em que ele entra como um dos elementos; os elétrons também conservam sua individualidade através das mais diversas vicissitudes; será que acontece o mesmo com os supostos átomos de energia?. Temos, por exemplo, três quanta de energia num ressonador cujo comprimento de onda é 3; essa energia passa por um segundo ressonador cujo comprimento de onda é 5; assim, ela não mais representa 3 quanta, e sim 5, já que o quantum do novo ressonador é menor e, na transformação, o número de átomos e a grandeza de cada um deles se modificam.

É por isso que a teoria ainda não é satisfatória; além disso, é preciso explicar por que o quantum de um ressonador está na razão inversa do comprimento de onda. Foi isso que levou Planck a modificar a forma de exposição de suas ideias. Nesse aspecto, entretanto, fico um pouco embaraçado, pois não gostaria de trair Planck, ultrapassando seu pensamento, indo mais longe do que ele pretendeu ir, nem de mostrar onde, segundo me parece, ele nos conduz. Assim, a princípio, traduzirei seu texto com a máxima exatidão possível, ainda que resumindo-o um pouco. Desde logo, lembro que o estudo do equilíbrio termodinâmico foi reduzido a uma questão de estatística e probabilidade. “A probabilidade de uma variável contínua é obtida em se contemplando domínios elementares independentes, de igual probabilidade. (...) Na dinâmica clássica, para descobrir esses domínios elementares, servimo-nos do teorema que mostra que dois estados físicos dos quais um é efeito necessário do outro são igualmente prováveis. Num sistema físico, se representarmos por q uma das coordenadas dadas generalizadas, e por p o momento correspondente, segundo o teorema de Liouville, o domínio $\iint dpdq$, considerado num instante qualquer, será invariante em relação ao tempo, se q e p variarem de acordo com as equações de Hamilton. Por outro lado, p e q podem, num instante dado, assumir todos os valores possíveis, independentemente um do outro. Decorre daí que o domínio elementar de probabilidade é infinitamente pequeno, da grandeza $dpdq$. [...] A nova hipótese deve ter por objetivo restringir a variabilidade de p e q , de tal modo que essas variáveis já não variem senão por saltos, ou sejam consideradas como parcialmente ligadas uma à outra. Assim se consegue reduzir o número dos domínios elementares de probabilidade de modo que a extensão de cada um seja aumentada. A hipótese dos quanta de ação consiste em supor que esses domínios, todos iguais entre si, não são infinitamente pequenos, mas finitos, e que para cada um deles temos $\iint dpdq = h$, sendo h uma constante.” Creio ser necessário complementar essa citação com algumas explicações; não posso explicar aqui o que são a ação, as coordenadas generalizadas e os momentos, nem tampouco as diversas integrais de que Planck se serve. Limito-me a dizer que o elemento de energia é igual ao produto da frequência pelo elemento de ação; e, se o quantum de energia é proporcional à frequência, como dissemos, é porque o quantum de ação é uma constante universal, um verdadeiro átomo. Mas preciso procurar esclarecer o que são os domínios elementares de probabilidade. Esses domínios são indivisíveis, isto é, a partir do momento em que sabemos estar num deles, tudo é determinado por isso; se assim não fosse, se os acontecimentos que devem ocorrer não fossem inteiramente conhecidos por esse fato, se

tivessem que diferir conforme nos encontrássemos em tal ou qual parte do domínio, é porque esse domínio não seria indivisível do ponto de vista da probabilidade, já que a probabilidade de certos eventos futuros não seria a mesma em suas diversas partes. Isso equivale a dizer que todos os estados do sistema que correspondem a um mesmo domínio não podem ser discernidos entre si, que constituem um mesmo e único estado. Com isso somos levados ao enunciado que se segue, mais exato que o de Planck e que, segundo creio, não contraria seu pensamento: um sistema físico é passível apenas de um número finito de estados distintos; salta de um desses estados para outro sem passar por uma série contínua de estados intermediários. Suponhamos, para simplificar, que o estado do sistema dependa de apenas três parâmetros, a fim de podermos representá-lo geometricamente por um ponto do espaço. O conjunto dos pontos representativos dos diversos estados possíveis não será, portanto, o espaço inteiro, ou uma região desse espaço, tal como comumente o supomos; tratar-se-á de um grande número de pontos isolados, dispersando-se no espaço. Esses pontos, com efeito, são muito juntos, o que nos oferece uma ilusão de continuidade. (VIDEIRA, 2008, pp.198-199).

É possível observar de forma correta e completa a análise de Poincaré em relação à hipótese dos quanta de Planck pelo trecho que está entre aspas. Poincaré traduziu inicialmente, resumindo para os pontos de seu interesse e depois alterou a forma de interpretar esses pequenos elementos de energia. Enquanto Planck assumiu todos os domínios iguais entre si, não infinitamente pequenos mas, finitos, e de extensão de h , preservando desta forma o teorema de Liouville, Poincaré interpretou esses conjuntos de pontos dos diversos estados possíveis como não sendo o espaço inteiro e sim uma região desse espaço, portanto, a Hamiltoniana é preservada no espaço de fase e, estaria em desacordo com o teorema de Liouville. Sendo assim, pela interpretação de Poincaré, os quanta de ação de Planck deveriam ser tratados estatisticamente. No próximo tópico, continuaremos a análise de Boissoudy (1913b) em sua crítica ao artigo de Poincaré (1912), quando aquele novamente procura preservar o teorema de Liouville, deduzindo uma equação que se assemelha à hipótese de Planck. A luta de Poincaré com esta estratégia é preservar a todo custo as interações da partícula material com o éter, não alterando substancialmente as ideias originais de Newton cuja força gravitacional entre os corpos ocorreria também por meio do éter.

3.4.5 Boissoudy e a continuidade da radiação - crítica ao artigo de Poincaré

Boissoudy (1913b, p. 387) inicia sua análise crítica ao artigo de Poincaré propondo uma nova maneira de interpretar a função W “[...] continue pour toutes les valeurs de η plus grandes que $h\nu$ et qu'elle peut être représentée dans ce cas par l'équation (27)).” (BOISSOUDY, 1913b, p. 387). “[...] continua para todos os valores de η muito maiores que $h\nu$ e que pode ser representada, neste caso, pela equação (1)). (BOISSOUDY, 1913b, p. 387). A partir de (27), ele define a energia média de um ressonador de frequência ν pela

equação abaixo.

$$\overline{E} = \int_{h\nu}^{\infty} W_{\eta} d\eta = \frac{N}{RT} \int_{h\nu}^{\infty} e^{-\frac{N\eta}{RT}} d\eta = \frac{RT}{N} \frac{1 + \frac{N h\nu}{RT}}{e^{\frac{N h\nu}{RT}}} \quad (38)$$

obtendo a equação $\overline{E} = \frac{RT}{N} \frac{1+x}{e^x}$ e, fazendo $x = \frac{N h\nu}{RT} = \frac{N c h}{R \lambda T}$, onde c é a velocidade da luz. Desta forma, a densidade de energia da radiação do corpo negro entre os comprimentos de onda λ e $\lambda + d\lambda$ está relacionada à energia média dos osciladores através da equação de Planck.

$$F(\lambda, T) d\lambda = \frac{8\pi}{\lambda^4} \overline{E} d\lambda \quad (39)$$

Boissoudy supõem ser esta continuamente variável, de forma que possa ser escrita como uma função geral na variável x .

$$F(\lambda, T) = \frac{8\pi c h}{\lambda^5} \frac{x+1}{x e^x} \quad (40)$$

que é comparada à equação de Planck (38) abaixo.

$$F_1(\lambda, T) = \frac{8\pi c h}{\lambda^5} \frac{1}{e^x - 1} \quad (41)$$

Mas que para pequenos valores de x , ou seja, altas temperaturas ou vibrações de baixa frequência, pode ser comparada à fórmula de Rayleigh, caso contrário teria a forma da lei de Wien (altos valores de x , altas temperaturas e pequenos comprimentos de onda).

$$F = \frac{C}{\lambda^5} e^{-x} \quad (42)$$

Boissoudy (2013b), argumenta que as expressões (40) e (41) definidas desta forma tendem a criar confusão tanto para grandes valores como para pequenos valores de x . Porém, para valores intermediários, cuja diferença é máxima para $x = 1,80$, se são atribuídos os mesmos valores a todas as constantes, não parece exceder aos erros de observação.

No item II - Détermination des constantes - Determinação das constantes, página 388, a fórmula (40) contém duas constantes, h e $R/N = 2/3 \alpha$, ou seja h e N , que são de natureza universal e, podem ser determinadas experimentalmente de acordo com o máximo

da função F e da energia total da radiação. No máximo da função, acompanhando os cálculos de Boissoudy, têm-se que o comprimento de onda λ_m corresponderá ao máximo da função $F(\lambda, T)$, sendo a derivada $\frac{dF}{d\lambda} = 0$. Boissoudy obtém, então, a equação do segundo grau em x ($x^2 - 4x - 4 = 0$). No capítulo 4, podemos novamente utilizar o software *Mathematica* para trabalhar aspectos históricos da teoria com a ferramenta computacional, auxiliando o estudante a compreender a importância de ambas.

Tomando a raiz positiva da função, ou seja, $x_m = 2(1 + \sqrt{2}) = 4,8284\dots$, e comparando com o valor de Planck, $x_m = 4,965\dots$ para uma equação transcendental ($e^{-x} + \frac{x}{5} = 1$), percebe-se a semelhança numérica entre ambos. Isto quer dizer que a princípio, a equação de Boissoudy resulta em valores semelhantes, não podendo ser descartada.

Utilizando a expressão: $\lambda_m T = \frac{Nch}{4,8284 R}$, em acordo com a lei do deslocamento de Wien, Boissoudy comparou seus resultados com Lummer e Pringsheim, cujo valor seria 2,940, sendo a unidade de λ em micron, ou seja, $\frac{Nch}{R} = 4,8284 \times 2,940 = 14200$, que estaria de acordo com as medidas de Holborn e Valentier numa faixa de temperatura entre 800^0 e 1500^0 , e entre os comprimentos de onda $\lambda = 0,856\mu$ e $\lambda = 0,478\mu$. No domínio dos pequenos valores de λT , a equação de Wien poderia ser aplicada. Mas, para uma outra escala de temperatura, de acordo com Boissoudy, um novo valor de $\frac{Nch}{R} = 14200$, valor médio entre 14100 e 14300 foi encontrado, ou seja, exceto em raras exceções, a maioria dos valores calculados estão nesta faixa. Boissoudy utilizou os trabalhos publicados na *Annalen der Physik* pelos cientistas para comparação com os seus resultados: Holborn e Valentiner (1907), Lummer e Pringsheim (1901), Paschen (1901). Em medidas anteriores, valores entre 14300 e 14600 estavam também de acordo com a equação das constantes $\frac{Nch}{R} = 4,965 \times 2940 = 14600$. No caso de Lummer e Pringsheim para $\lambda_m T$, o valor encontrado foi $\frac{Nch}{R} = 4,965 \times 2920 = 14500$ e, para Paschen $\lambda_m T = 2920$. Boissoudy argumentou que um erro de 3 em 100 foi cometido na medida das temperaturas próximas de 1500^0 , levando-o a considerar tais medidas um pouco elevadas.

Na sequência, a parte analítica da argumentação, Boissoudy calculou a Intesité totale du rayonnement (Intensidade total da radiação) por centímetro cúbico utilizando a equação $\int_0^\infty F(\lambda, T) d\lambda$, representada por uT^4 de acordo com a lei de Stefan-Boltzmann, ou seja, pela equação abaixo:

$$u = \frac{1}{T^4} \int_0^\infty F(\lambda, T) d\lambda \quad (43)$$

Como a equação (40) é definida por: $F(\lambda, T) = \frac{8\pi ch}{\lambda^5} \frac{x+1}{xe^x}$, pode-se então, calcular a integral em relação à variável x , de forma que a nova integral que correspondente à energia total terá a seguinte forma:

$$u = \frac{8\pi R^4}{c^3 h^3} \int_0^\infty \frac{(x+1)x^2}{e^x} dx \quad (44)$$

A integral $\int_0^\infty (x+1)x^2 e^{-x} dx$ corresponde à forma integral de Planck: $\int_0^\infty \frac{x^3}{e^x-1} dx$, cujo valor é $\frac{\pi^4}{15} = 6,4940$. Do cálculo dela, obtém-se para a energia total $u = \frac{64\pi R^4}{h^3 c^3 N^4}$, cujo valor $\frac{Nch}{R} = 1,420 \text{ cm}$, dará como resultado final $u = 70,22 \frac{R}{N}$. Com a constante universal dos gases $R = 8,31 \cdot 10^7 \frac{\text{ergs}}{\text{grau}}$, obtém-se o valor $N = \frac{583,5}{u} \cdot 10^7$. Boissoudy acrescenta que se for calculado u para valores médios encontra-se a mesma energia obtida pelo senhor Charles Féry e publicada no periódico *Annales de Chimie et de Physique*, tomo XVII, p. 267, 1909.

Caberia uma análise detida neste artigo de Charles Féry (1865-1935) e, é óbvio nos demais trabalhos, cujo título: *Les Lois Du Rayonnement et Leur Application Correcte - As leis da radiação e sua correta aplicação*, pressupõe algum fator limitante, de caráter experimental nas leis teóricas de Stefan, além de citar Macedônio Melloni que demonstrou que “[...] la céruse a un pouvoir absorbant aussi grand que le noir de fumée pour son cube rempli d’eau bouillante? [...]” (FÉRY, 1909, p. 269). “[...] a alvaiada (branco de chumbo) tem um poder de absorção muito grande do carbono negro quando posto em um recipiente com água fervente? [...]” (FÉRY, 1909, p. 269), tendo um comprimento de onda da ordem $7^{\mu},8$ superior em relação à lei do deslocamento.

No artigo há tanto uma descrição dos principais pontos teóricos da lei de Stefan quanto uma série de imagens ilustrando resultados experimentais obtidos e esquemas de aparatos utilizados durante a medição. Féry apresenta uma imagem fotográfica.

[...] d'un moulage en plâtre de trois cônes ayant respectivement 60° , 45° e 30° , moulage qui avait été noirci au noir de fumée, montre (fig. 1) que toutes les cavités paraissent plus noires que la surface plane antérieure; de plus, elles semblent d'autant plus sombres qu'elles sont plus profondes. (FÉRY, 1909, p. 270). [...] uma modelagem de gesso em forma de cone tendo respectivamente 60° , 45° e 30° , modelagem que parece ser mais negra do que o negro de fumo, como mostrado na (fig. 13) em que todas as cavidades parecem mais negras que a superfície plana anterior; além disso, elas parecem mais escuras quanto mais profundas. (FÉRY, 1909, p. 270).

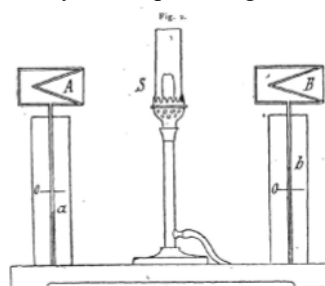
Figura 12 - Imagem da modelagem em gesso do negro de fumo
Fonte: Féry, 1909, p. 270 - gallica.bnf.fr



Féry também utilizou um termômetro diferencial de Leslie contendo dois reservatórios cilíndricos, com uma de suas bases planas e a outra cônica, entre eles uma fonte, cujo objetivo seria verificar a lei do deslocamento.

Figura 13 - Fonte de radiação com termômetros de Leslie

Fonte: Féry, 1909, p. 270 - gallica.bnf.fr

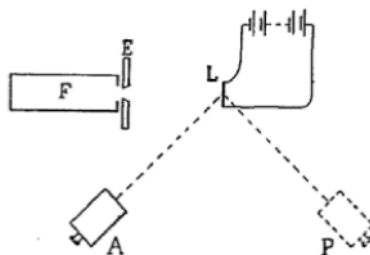


Voltando ao artigo de Boissoudy, na citação aos trabalho de Féry aparece o nome do senhor Drecq, provavelmente algum estudante ou físico que trabalhou com ele em outros dois trabalhos, *Journal de Physique* de 1911 e *Comptes Rendus* de 09 de dezembro de 1912. Neste último, verifica-se que eles citam novamente as medidas realizadas por Macedônio Melloni, observando que este já havia se preocupado com o fato de que a difusão do noir de fumée (negro de fumo) ficava em torno de 18% para uma fonte de radiação a 400°C e 17% para a platina incandescente (FÉRY, 1912, p. 164). Féry cita seu próprio artigo de 1909 que parece ser um pouco mais resumido, publicado no *Journal de Physique*, porém, mantém os mesmos elementos estruturais e resultados deste, ou seja, a verificação do limite da lei de Stefan.

Féry (1912a, p. 1240) propõem o emprego de um método análogo ao que Melloni utilizou em suas medidas, com uma lâmina de platina de comprimento de $0^{\text{mm}},03$ de espessura recoberta por eletrólise por uma camada de noir de platine (preto de platina) sobre a duas faces, de acordo com a letra F da figura abaixo. Com um telescópio pirométrico (téléscope pyrométrique), ligado a um galvanômetro construído por ele mesmo (FÉRY, 1912b, pp. 1008-1010), mede com precisão o fluxo radiante emitido pela lâmina de platina, tanto na parte anterior como posterior. Com o telescópio na posição A e P respectivamente e, montado na extremidade de um tubo pivotante O, que não aparece no esquema, Féry varia mecanicamente as posições de uma determinada distância de acordo com o esquema abaixo.

Figura 14 - Telescópio pirométrico de Féry

Fonte: Féry, 1912a, p. 1240 - gallica.bnf.fr



Abaixo estão as imagens esquemáticas do galvanômetro mencionado por Féry.

Figura 15 - Esquema do galvanômetro de Féry(a)

Fonte: Féry, 1912b, p. 1009 - gallica.bnf.fr

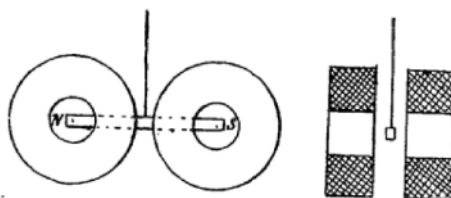
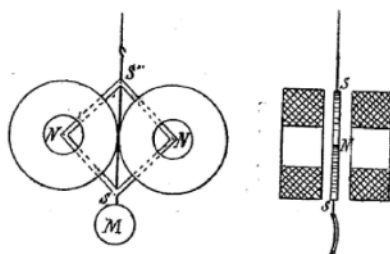


Figura 16 - Esquema do galvanômetro de Féry(b)

Fonte: Féry, 1912b, p. 1009 - gallica.bnf.fr



O objetivo central do dispositivo é determinar mais facilmente o coeficiente a da lei de Stéfan e, conseqüentemente o valor $\sigma = \pi a$. Por meio da passagem de corrente elétrica através da lâmina, Féry, constatou que o dispositivo não funciona muito bem, sendo a temperatura a mesma nas duas faces, o que garante simetria no escurecimento em ambas. (FÉRY, 1912, p. 1240).

As discussões acima são muito extensas para serem tratadas aqui e, o objetivo central do capítulo, além de uma análise comparada dos trabalhos que foram publicados, com adesão ou crítica ao artigo de Poincaré de 1912 sobre a teoria quântica e as leis da termodinâmica, é a utilização do teorema da dinâmica e suas relações com a teoria do calor. Inevitavelmente isto tem relação com a preservação do éter pelo próprio Poincaré.

No entanto, devemos voltar um pouco a este trecho discutido acima quando estudarmos as críticas de Edmond Bauer. Parece haver pontos controversos entre as concepções da teoria quântica de Boissoudy e de Féry versus Bauer. Dedicamos um item específico abaixo para esta análise.

Seguindo a análise do trabalho de Boissoudy (1913b, p. 391), observamos o cálculo da constante de Avogadro em um valor de $68,6 \times 10^{22}$, que estaria em acordo com o valor médio obtido por Jean Baptiste Perrin (1870-1942). Portanto, é possível calcular a constante de Planck a partir da relação $\frac{N_{ch}}{R} = 1,12$. Mas, o valor obtido difere em 0,82, ou seja, Boissoudy obteve o valor de $5,73 \times 10^{-27} \text{ erg} \cdot \text{sec}$, enquanto o valor da constante é $6,55 \times 10^{-27} \text{ erg} \cdot \text{sec}$, resultante da fórmula de Planck, ou seja semelhante às medidas de Ferdinand Kurlbaum (1857-1927). Comparando os resultados de Féry e Kurlbaum nota-se que os valores obtidos para o número de Avogadro são respectivamente, $61,7 \times 10^{22}$ e $52,4 \times 10^{22}$. Boissoudy observa, sem citar uma referência que o valor obtido por Kurlbaum: “Le nombre de Kurlbaum devrait donc être majoré de plus de 18%.” (1913b, p. 391). “O número de Kurlbaum deve, portanto ser aumentado em mais de 18%.” (1913b, p. 391). Porém, Paschen e Gerlach (1912) encontraram $56,6 \times 10^{22}$, valores muito próximos dos obtidos por Perrin ($68,5 \times 10^{22}$), que está nitidamente de acordo com a medida original de Avogadro. Perrin conseguiu determinar o número de Avogadro a partir dos seus estudos sobre o movimento Browniano, tornando a molécula uma realidade (PERRIN, 1910). É provável que o artigo de Kurlbaum, que Boissoudy cita, mas não registra em seu artigo seja (RUBENS&KURLBAUM, 1900), pois, em (ter HARR, 1967), Planck utilizou dois artigos relacionados às medidas da radiação realizadas pelos dois cientistas.

Uma discussão mais detalhada sobre as concepções teóricas e a formatação experimental por Jean Perrin na determinação do número de Avogadro requer um espaço diferente deste para a sua compreensão, cujo objetivo aqui é descrever os desdobramentos do artigo de Poincaré, críticas e adesões provenientes de outros trabalhos científicos no período próximo à publicação. Portanto, seguimos com a análise do artigo de Boissoudy e sua teoria alternativa à proposta de Poincaré.

Boissoudy (2013b, p. 392) considera que a equação (4) tem a forma exata, sendo possível, a partir desta consideração determinar a energia E_{12} para comprimentos de onda entre λ_1 e λ_2 correspondendo aos valores $x_1 = \frac{1,42}{\lambda_1 T}$ e $x_2 = \frac{1,42}{\lambda_2 T}$, que são os limites de integração da equação abaixo:

$$E_{1,2} = \frac{uT^4}{8} \int_{x_2}^{x_1} \frac{(x+1)x^2}{e^x} dx \quad (45)$$

Resolvendo a integral no intervalo considerado, Boissoudy concluiu que $\lambda_2 = 2\lambda_1$ e $x_1 = 2x_2$, que representaria a fração da energia total do corpo negro, entre os comprimentos de onda λ_1 e $2\lambda_2$. Sem descrever os detalhes das passagens matemáticas e observando os resultados finais dos cálculos das constantes, verificamos que Boissoudy obteve um fator

entre o comprimento de onda e da temperatura da ordem de 0,48, ou seja, $\lambda_2 T = 0,54$, com $\lambda_2 = 0,794 \times 10^{-4} \text{ cm}$, o que dá uma temperatura de 6800°A (absoluto), provavelmente Kelvin, concluindo que: “[...] les 48 centièmes du rayonnements total d’un corps noir, presque la moitié de ce rayonnement, se trouvent compris dans une seule octave.” (BOISSOUDY, 1913b, p. 393). “[...] 48 por cento da radiação do corpo negro, quase a metade desta radiação, encontra-se em um oitavo.” BOISSOUDY, 1913b, p. 393). A solução da integral acima é uma expansão em série de Taylor para uma equação polinomial, ou seja, $\int (x+1)x^2 e^{-x} dx = -(x^3 + 4x^2 + 8x + 8)e^{-x} + C^{te}$, que pode ser resolvida analiticamente e representada graficamente com o software *Mathematica* de acordo com o representado no capítulo 4. De certa forma, numa análise histórica, ter a possibilidade de calcular rapidamente uma integral e representá-la graficamente num determinado intervalo facilita enormemente a aprendizagem da física-matemática porque pode-se verificar o passo-a-passo da solução, além de ser possível observar a variação gráfica de forma dinâmica, algo que pode ser compreendido por professores e estudantes desde que compreendam a linguagem que o software utiliza.

Boissoudy calculou o x_2 pela relação $c^s = 8 \frac{2x+1}{x+1}$, onde $x = 2,630$ e $x_2 = \frac{1,42}{\lambda_2 T}$, obtendo o valor 0,54 para $\lambda_2 T$, justificando o valor da temperatura em 6800 K com a utilização do valor do comprimento de onda $\lambda_2 = 0,794 \times 10^{-4} \text{ cm}$. Aplicando os limites na integral $\int_{x_1}^{x_2} \frac{x^2(1+x)}{e^x} dx$, com $\lambda_2 = 0,794 \times 10^{-4} \text{ cm}$ e com as relações $\lambda_2 = 2\lambda_1$ e $x_1 = 2x_2$, obtemos $\lambda_1 = 0,397 \times 10^{-4} \text{ cm}$ e consequentemente o valor de $x_1 = 5,260$.

Boissoudy comparou o seu cálculo da temperatura de 6800 K para a emissão da radiação do corpo negro, com o espectro de emissão solar, constatando que são semelhantes. De acordo com a teoria, a temperatura do sol poder ser calculada aproximadamente pela posição de máximo da energia no espectro de emissão solar. Boissoudy comenta que Abbot publicou no *The Astrophysical Journal*, volume 34, p. 197 de 1911 um artigo em que obteve para um comprimento de onda de $0,470 \mu$ a temperatura de 6250 K, que excetuando-se os erros de observação estaria próxima ao seu valor.

Boissoudy (1913b) aplica seus resultados para os calores específicos, relatando as implicações sobre as hipóteses de Planck e Einstein para estes. Não retomaremos esta discussão novamente, pois já está esclarecida acima, além do mais, para melhor entendermos cronologicamente o pensamento de Boissoudy, no artigo de janeiro de 1913 constam a parte teórica de suas críticas ao artigo de Poincaré de 1912 e os resultados experimentais dos cálculos das constantes relativos à hipótese de Planck da radiação do corpo negro e, também o gráfico comparando, para os calores específicos dos sólidos, os valores obtidos por Planck e por Einstein em 1907, portanto, abaixo transcrevemos literalmente suas conclusões acerca de suas hipóteses em relação às deduções de Poincaré para a hipótese do quantum de Planck.

Conclusion - En résumé, s’il parait désormais certain qu’une discontinuité doive être introduite dans les théories physiques pour rendre compte des phénomènes du rayonnement, il semble que

celle-ci puisse être limitée à un domaine fini au delà duquel les anciennes théories demeurent applicables. En supposant l'énergie répartie entre les différents oscillateurs présents dans une enceinte isotherme conformément à la loi de Maxwell, avec cette seule restriction que les oscillateurs qui devraient, d'après cette loi, posséder une énergie inférieure à un certain quantum, restent au repos, nous avons énoncé l'hypothèse limite qui permet de maintenir dans la plus grande mesure possible la notion de variation de l'énergie par voie continue. Cette hypothèse conduit à une formule du rayonnement noir qui semble pouvoir être rapprochée de celle de Planck et qui donne à certains égards des concordances remarquables avec les résultats d'observation. (BOISSOUDY, 2013b, p. 396).

Conclusão - Em resumo, parece agora determinado que certa descontinuidade deve ser introduzida nas teorias físicas para explicar os fenômenos da radiação e, parece que esta última pode estar limitada a um domínio finito para além do qual as teorias antigas continuam a ser aplicáveis. Supondo que a distribuição da energia entre os diferentes osciladores em uma mesma isoterma esteja de acordo com a lei de Maxwell, com a única restrição de que os osciladores que devem obedecer a esta lei, possuírem uma energia abaixo de um certo quantum, permanecer em repouso, partimos da hipótese limite que mantém para grandes medidas a noção de troca de energia através da forma contínua. Este pressuposto leva a uma equação para a radiação do corpo negro que parece estar próxima com a lei de Planck e em alguns aspectos concorda notavelmente com os resultados da observação. (BOISSOUDY, 2013b, p. 396).

Notamos que Boissoudy, com sua teoria e, fundamentado em resultados experimentais mostrou que para pequenos comprimentos de onda, altas temperaturas e altas frequências o comportamento da radiação é contínuo, preservando de certa forma as equações clássicas de Wien e Stefan-Boltzmann. No entanto, concordando em partes com Poincaré, procura justificar a descontinuidade da radiação no limite de baixas frequências, mantendo a hipótese de Planck da radiação do corpo negro nos processos de troca com comportamento descontínuo. A comparação de Boissoudy em relação aos calores específicos dos sólidos confrontando os resultados de Planck e Einstein demonstram pela segunda vez a lei empírica de Dulong-Petit, já que Boltzmann havia chegado a este resultado em 1866.

Do ponto de vista da historiografia da ciência, os trabalhos de Jean de Boissoudy foram negligenciados em relação a uma análise mais criteriosa, como foi feito nesta tese, cuja essência nas críticas ao artigo de Poincaré de 1912, está alicerçada em resultados experimentais. Este aspecto é importante, por ter sido assistente de Féry (1909), que era um experimentador bem metuculoso.

3.5 Edmound Bauer - defesa de Poincaré e a crítica a Boissoudy

Edmound Henri Georges Bauer foi um físico francês que nasceu em 26 de outubro de 1880 e morreu em 18 de outubro de 1963, graduado pela Universidade de Paris, foi

assistente de Jean Perrin, o que é relevante, pois Perrin foi um dos grandes estudiosos da física na época, mostrando a partir do movimento Browniano a realidade molecular.

O artigo que vamos analisar é uma crítica interessante ao trabalho de Boissoudy e, uma defesa argumentativa ao artigo de Poincaré, tendo como consequência implicações à teoria de Boltzmann sobre a interpretação estatística da mecânica e, também à hipótese de Planck da radiação do corpo negro. O título traduzido seria: Sobre a lei da radiação do corpo negro e a teoria dos quanta - observações sobre um trabalho do senhor J. de Boissoudy. Esta publicação de Bauer foi respondida por Boissoudy no mesmo número da revista - *Sur la loi du rayonnement noir - Réponse à M. E. Bauer* (BOISSOUDY, 1913c). Portanto, vamos fazer uma análise comparativa entre estas duas publicações grafando os argumentos de Bauer e os contra argumentos de Boissoudy. Poderíamos neste momento entitular de a via francesa da argumentação à teoria quântica, relegada historicamente a um segundo plano pela historiografia da ciência.

Bauer divide o artigo em quatro partes e, na parte I ele observa que Boissoudy admite um grande número de ressonadores idênticos e de frequência própria, formando um sistema conservativo e, de maneira natural obedecendo às equações do movimento de acordo com o formalismo hamiltoniano, de tal maneira que o equilíbrio termodinâmico seja determinado pela condição de probabilidade máxima. Considerando um número qualquer de ressonadores compreendidos entre η e $\eta + d\eta$, seu número total pode ser calculado por meio da equação abaixo:

$$Wd\eta = \frac{N}{RT} e^{-\frac{N\eta}{RT}} d\eta \quad (46)$$

Bauer denomina W de densidade de energia mais provável (la densité la plus probable de énergie), que seria um resultado rigoroso da mecânica estatística. Bauer (1913a, p. 641), define $\eta = \Sigma \alpha q^2 + \Sigma \beta p^2$, onde p e q são respectivamente os momentos generalizados e as coordenadas generalizadas do sistema de partículas, com α diferente de zero. Para o caso de um gás unidimensional, constituído de pontos móveis e livres sobre uma reta, $\alpha = 0$, de forma que:

$$W = \frac{e^{-\frac{N}{RT}\eta}}{\sqrt{\pi \frac{RT}{N}\eta}} \quad (47)$$

Para um gás comum obedeceria à lei de distribuição de Maxwell:

$$W = \frac{16 \sqrt{\eta} e^{-\frac{N\eta}{RT}}}{\sqrt{\pi} \left(\frac{RT}{N}\right)^{\frac{3}{2}}} \quad (48)$$

A aplicação destas leis aos ressonadores de Planck conduzem a resultados que estariam em contradição com os experimentos. Admitindo-se (27), os resultados teóricos levariam à descontinuidade da radiação, obrigando a reduzi-la a um mínimo possível, que é a hipótese de Boissoudy.

De acordo com Bauer, a energia de um ressonador está simplesmente sujeita a valores muito maiores que $h\nu$ e de acordo com a equação de Boissoudy isto levaria a uma energia infeior a $h\nu$ para um ressonador em repouso. Para os outros ressonadores a energia deve distribuir-se de acordo com as definições abaixo:

$$\begin{cases} W = \frac{N}{RT} e^{-\frac{N\eta}{RT}} & \text{para } \eta > h\nu \\ W = 0 & \text{para } h\nu > \eta > 0 \\ W_0 = \int_0^{h\nu} \frac{N}{RT} e^{-\frac{N\eta}{RT}} d\eta = 1 - e^{-\frac{Nh\nu}{RT}}. \end{cases} \quad (49)$$

Neste caso, W_0 é definido como a função correspondente ao número de ressonadores que estariam em repouso. A partir das equações acima, Bauer deduziu por meio de um cálculo a equação da energia média para os ressonadores baseados na hipótese de Planck da energia radiante quantizada.

$$\overline{E} = \frac{RT}{N} \left(1 + \frac{Nh\nu}{RT}\right) e^{-\frac{Nh\nu}{RT}} \quad (50)$$

Bauer recupera a função:

$$F(\lambda, T) = \frac{8\pi ch}{\lambda^5} \left(1 + \frac{R\lambda T}{Nch}\right) e^{-\frac{Nch}{R\lambda T}}, \quad (51)$$

apresentada por Boissoudy (1913b) da densidade da radiação do corpo negro compreendida entre λ e $\lambda + d\lambda$ e, no item II aponta a despeito dos cálculos rigorosos negligenciados no artigo, as limitações impostas pela hipótese de Boissoudy. “Quelles que soient les hypothèses que l'on puisse faire sur les équations du mouvement des résonateurs, la distribution (2) de l'énergie entre les résonateurs ne peut pas être considérée comme la distribution la plus probable, correspondant au maximum d'entropie.” (BAUER, 1913a, p.

642). “Quaisquer que sejam as suposições que façamos sobre as equações de movimento dos ressonadores, distribuição (2) de energia entre os ressonadores não pode ser considerada a distribuição mais provável, correspondendo a entropia máxima.” (BAUER, 1913a, p. 642). De acordo com Bauer a hipótese de Boissoudy estaria em contradição não somente com as equações da mecânica e do eletromagnetismo (à quoi nous commençons à nous habituer - às quais começamos a nos habituar) mas, também em contradição com os métodos estatísticos de Boltzmann, “[...] qui été appliqués par M. Planck, P. Ehrenfest (1) et H. Poincaré à l'étude du rayonnement noir.” (ibid., p. 643). “[...] que foi aplicado por M. Planck, P. Ehrenfest e H. Poincaré no estudo da radiação do corpo negro.” (ibid., p. 643). Bauer cita os artigos de P. Ehrenfest publicados na *Annalen der Physik*, tomo XXXVI, p. 91 de 1911 e o artigo de Poincaré de 1912(a). Embora, não tenha citado nenhum artigo de Planck, pode-se deduzir que é o artigo publicado em 14 de dezembro de 1900 e, que pode confirmar a assertiva de Kuhn, Aurani e outros historiadores da ciência que defedem a influência de Boltzmann sobre a produção científica de Planck, tornando-se um dos principais precursores da mecânica quântica. Porém, há talvez uma falta de percepção de Bauer em relação ao artigo de Poincaré, principalmente na página 18, na qual este está questionando a hipótese de Planck que se baseia nos teoremas de Boltzmann, portanto, esta posição de Bauer é contraditória ou questionável sobre tal influência.

Se esta independência não ocorresse, o equilíbrio termodinâmico seria impossível; todos os teoremas de Boltzmann, que postulam a possibilidade deste equilíbrio estariam errados; a própria noção de entropia não teria mais nenhum sentido. Portanto, enquanto esta independência não for estabelecida, restam dúvidas quanto aos raciocínios de Planck, que se baseiam na existência da entropia e nos teoremas de Boltzmann. Isto seria suficiente para justificar o trabalho que empreendi aqui. (POINCARÉ, 1912a).

A resposta de Boissoudy neste ponto, proposta resumida na citação de Bauer (equação 47 acima), se opõem à equação (53) da proposta de Bauer do mesmo artigo, que sob a forma dada por Ehrenfest estaria, do seu ponto de vista, somente de acordo com o princípio do método estatístico de Boltzmann (BOISSOUDY, 1913c, p. 649). A conjectura de Bauer é a mesma do artigo de Poincaré de 1912(a), onde se considera um grande número de sistemas idênticos, com n parâmetros envolvendo os momentos e posições generalizados, de acordo com a equação: $dP = f(q_1, q_2, \dots, q_n, p_1, p_2, \dots, p_n) d\tau$ (Poincaré, 1912a, p. 7). A probabilidade dP estaria no interior do espaço de fase $d\tau$. A função f procurada por Bauer deve estar de acordo com uma distribuição mais provável possível, para os diferentes sistemas no espaço de fase, tal que os valores médios das posições e momentos generalizados estejam de acordo com os valores observados experimentalmente.

Para justificar esta premissa, Bauer utilizou os ressonadores de Planck, com somente um grau de liberdade ($n = 1$), optando por calcular a energia η e a fase (elongação) φ de maneira independente. Sendo todos os valores das fases idênticos, pois, os osciladores podem ou não ser todos idênticos, a probabilidade para que a energia de um ressonador de

frequência ν esteja entre $\eta + d\eta$, não dependerá da natureza do ressonador, ou seja, a probabilidade pode ser definida como: $dP = f(\eta, \nu) d\eta$, de acordo com Poincaré.

Então, para um grande número de ressonadores de frequência ν , formando um sistema conservativo, para uma dada energia, a distribuição mais provável pode ser definida por:

$$W = \frac{f(\eta, \nu) e^{-\frac{N\eta}{RT}}}{\int_0^\infty f(\eta, \nu) e^{-\frac{N\eta}{RT}} d\eta} \quad (52)$$

Para demonstrar esta relação acima, Bauer utilizou a lei do deslocamento de Wien, cuja função f adquire a forma $\gamma(\frac{\eta}{\nu})$, tendo a mesma forma para todo espaço dos ressonadores. No pé da página, há uma citação do artigo de Ehrenfest com a seguinte observação sobre a função W: “[...] ou plutôt $f = (\nu) \gamma(\frac{\eta}{\nu})$, mais le facteur Q, constant pour chaque espèce de résonateurs, n’intervient pas dans les résultats. Sa valeur n’importe donc nullement.” (ibid. p. 644). “[...] ou melhor $f = (\nu) \gamma(\frac{\eta}{\nu})$, mas o fator Q, constante para cada tipo de ressonador, não interfere nos resultados. O seu valor não é muito importante.” (ibid. p. 644). É no mínimo estranha esta colocação de Bauer de que um fator, mesmo que seu valor seja admitido igual a 1 num determinado sistema de unidades, possa ser negligenciado na generalização da equação, mesmo assim, ele obteve uma expressão para W, substituindo a definição de f .

$$W = \frac{\gamma(\frac{\eta}{\nu}) e^{-\frac{N\eta}{RT}}}{\int_0^\infty \gamma(\frac{\eta}{\nu}) e^{-\frac{N\eta}{RT}} d\eta}, \quad (53)$$

fazendo $\frac{\eta}{\nu} = q$, ele obteve a energia média de um ressonador,

$$\overline{E} = \int_0^\infty \eta W d\eta = \frac{\nu \int_0^\infty q e^{\frac{N}{RT} q} \gamma(q) dq}{\int_0^\infty e^{\frac{N}{RT} q} \gamma(q) dq} \quad (54)$$

A crítica que Bauer faz à hipótese de Boissoudy repousa no fato de que a energia média de um ressonador está diretamente relacionada à função γ e, não função probabilidade W. “C’est évidemment sur la fonction γ que doivent porter les hypothèses et non sur la fonction W qui en dérive.” (ibid., p. 645). “É evidente que é sobre a função γ que devemos tecer as hipóteses e não sobre a função W dela derivada.” (ibid., p. 645). Abaixo estão as comparações que Bauer fez em relação as hipóteses de Boissoudy (28).

$$\left\{ \begin{array}{ll} 1^0 \quad \gamma = 1 & \text{para } q > h \\ & (\text{les résonateurs se comportent d'une} \\ & \text{façon normale pour } n > h\nu) \\ & (\text{os ressonadores se comportam de} \\ & \text{forma normal para } n > h\nu) \\ 2^0 \quad \gamma = 0 & \text{para } h > q > 0 \\ 3^0 \quad \gamma = \lim_{q_0=0} \int_0^{q_0} \gamma dq = A_0 & \text{para } q = 0 \end{array} \right. \quad (55)$$

As definições acima pressupõem que A_0 nada mais seja do que uma constante, com γ não sendo uma função que depende de q e que todas as probabilidades seriam distribuídas entre $q=0$ e $q=h$, caso os ressonadores tenham um comportamento normal, de forma que a constante $A_0 = \int_0^h dq$. A condição de contorno imposta por Bauer é que os ressonadores estejam concentrados em $q = 0$, sendo possível, com esta condição, admitir que, usando a função γ da forma acima, é possível encontrar a energia média dos ressonadores e como consequência $F(\lambda, T) \rightarrow \bar{E}$, ou seja, Bauer obtém as equações (56) e (57) como segue.

$$\bar{E} = \frac{RT}{N} \frac{1 + \frac{Nh\nu}{RT}}{1 + \frac{Nh\nu}{RT} e^{\frac{Nh\nu}{RT}}} \quad (56)$$

$$F(\lambda T) = \frac{8\pi ch}{\lambda^5} \frac{1 + \frac{R\lambda T}{Nch}}{1 + e^{\frac{Nhc}{R\lambda T}}} \quad (57)$$

Comparando as equações (54) e (55), obtidas por Bauer, verifica-se que são essencialmente diferentes das equações obtidas por Boissoudy (48) e (49) tanto do ponto de vista matemático, quanto do ponto de vista físico; os ressonadores de Boissoudy são descontínuos no contorno de $q = 0$, estando em acordo com a hipótese de Planck, enquanto que os ressonadores de Bauer são contínuos nesta região pela imposição da condição 3⁰. Abaixo transcrevemos a resposta, seguida da análise de Boissoudy a este ponto das teorias que divergem quanto a validade da hipótese de Planck e, conseqüentemente da condição de quantização da radiação.

D'après M. E. Bauer, γ_0 défini comme la limite de l'intégrale $\int_0^{q_0} \gamma dq$ quand q_0 tend vers 0, ne peut être qu'une constante puisque γ n'est fonction que de q . Cela revient en somme à raisonner

comme si la fonction γ , tout en étant discontinue au point $q = 0$, passant néanmoins par une transition insensible, au voisinage immédiat de ce point, d'une valeur nulle, pour $q > 0$, à une valeur infinie, pour $q = 0$. Sans cette convention, l'intégrale n'aurait aucun sens et il ne saurait être question de limite. Or rien ne prouve que cette convention soit légitime et que l'artifice mathématique qui consiste à rétablir la continuité de la fonction γ au voisinage de $q = 0$ et qui permet ainsi de définir algébriquement la probabilité γ_0 (de même que W_0 sera défini comme la limite de l'intégrale $\int_0^{\eta_0} W d\eta$ quand η_0 tend vers zéro) corresponde bien à la réalité.

On peut d'ailleurs remarquer que cette limite n'est pas toujours déterminée au point $q = 0$ et aux différents points singuliers où la fonction γ devient infinie.

Ainsi, dans l'hypothèse de Planck, la fonction γ passe alternativement de 0 à ∞ . Elle est nulle pour toutes les valeurs de η comprises entre deux multiples successifs de $h\nu$, et infinie pour ces valeurs particulières 0, $h\nu$, $2h\nu$, $3h\nu$,... On a plus:

$$\gamma_0 = \gamma_1 = \gamma_2 = \dots = \gamma_n = \dots$$

en appelant γ_n la limite de l'intégrale $\int_{nh}^{nh+q_0} \gamma dq$ (où n désigne un nombre entier) quand q_0 tend vers zéro.

Ces conditions suffisent à déterminer $\bar{E}$ et W . On a en effet d'après (6). (BOISSOUDY, 1913c, pp. 649-650).

De acordo com o senhor E. Bauer, γ_0 definido como o limite da integral $\int_0^{q_0} \gamma dq$ quando q_0 tende a zero, só pode ser constante desde que γ seja uma função de q . Isto equivale em suma a pensar se a função γ , é toda ela descontínua no ponto $q = 0$, sofrendo transições sutis, nas vizinhanças imediatas deste ponto, de um valor nula, para $q > 0$, a um valor infinito, para $q = 0$. Sem esta convenção, a integral não faria nenhum sentido, não sendo só uma questão de limite. Não há evidências de que esta convenção seja legítima e que o artifício matemático que consiste em restabelecer a continuidade da função γ nas proximidades de $q = 0$ e que permite desta forma definir algebricamente a probabilidade γ_0 (da mesma maneira que W_0 será definido como o limite da integral $\int_0^{\eta_0} W d\eta$ quando η_0 tende a zero) corresponde à realidade.

Nós podemos observar também que este limite não pode ser sempre determinado no ponto $q = 0$ e em vários pontos singulares onde a função γ se torna infinita.

Assim, de acordo com a hipótese de Planck, a função γ passa alternadamente de 0 a ∞ . É nula para todos os valores de η compreendidos entre dois múltiplos sucessivos de $h\nu$, e infinita para certos valores particulares 0, $h\nu$, $2h\nu$, $3h\nu$,... Mais ainda:

$$\gamma_0 = \gamma_1 = \gamma_2 = \dots = \gamma_n = \dots$$

sendo γ_n um limite da integral $\int_{nh}^{nh+q_0} \gamma dq$ (onde n é um número inteiro) quando q_0 tende a zero.

Estas condições são suficientes para determinar $\bar{E}$ e W . Tendo que partir de fato de (6). (BOISSOUDY, 1913c, pp. 649-650).

Eis a observação necessária feita por Boissoudy para corrigir uma colocação enganosa proposta por Bauer em seu artigo. Esta parece estar em contradição com a ideia de quantização da energia no limite das condições de contorno, além do mais, a proposta

de Bauer parece estar em contradição e, não de acordo com a hipótese de Planck. Por outro lado, as equações de Boissoudy admitem dois estágios para a constituição da energia do espectro de radiação; uma descontinuidade, seguida da continuidade em limites diferentes da integral.

Boissoudy justifica então o cálculo da energia média obtida por Planck através da equação abaixo.

$$\bar{E} = \frac{h\nu \left(\gamma_1 e^{-\frac{N h \nu}{RT}} + 2 \gamma_2 e^{-2 \frac{N h \nu}{RT}} + \dots + n \gamma_n e^{-n \frac{N h \nu}{RT}} + \dots \right)}{\left(\gamma_0 + \gamma_1 e^{-\frac{N h \nu}{RT}} + \gamma_2 e^{-2 \frac{N h \nu}{RT}} + \dots + \gamma_n e^{-n \frac{N h \nu}{RT}} + \dots \right)} = \frac{h\nu}{e^{\frac{N h \nu}{RT}} - 1} \quad (58)$$

Pela expressão (50), Boissoudy calcula a equipartição de energia possível, mostrando que, de fato, como Nernst havia suposto a priori, a fração $W_{nh\nu}$ do número de ressonadores cuja energia é n vezes o quantum $h\nu$ é igual à fração da energia compreendida entre os valores $nh\nu$ e $(n+1)$, de acordo com a distribuição da energia de Maxwell, ou seja:

$$W_{nh\nu} = e^{-n \frac{N h \nu}{RT}} (1 - e^{-\frac{N h \nu}{RT}}) = \int_{nh\nu}^{(n+1)h\nu} \frac{N}{RT} e^{\frac{N\eta}{RT}} d\eta \quad (59)$$

Bauer (1913a, p. 646), após ter utilizado a lei do deslocamento de Wien $\left(\frac{C}{\lambda^5} e^{\frac{Nch}{\lambda T}} \right)$, com λT tendendo a zero, compara com a fórmula de Lord Rayleigh $\left(\frac{C}{\lambda^4} e^{\frac{Nch}{\lambda T}} \right)$, observando estar esta em desacordo com os resultados experimentais obtidos por Rubens e Kurlbaum. Porém, as equações de (55) estariam de acordo com o artigo de Ehrenfest (1911) publicada na revista *Annalen der Physik*.

No item III, Bauer resume seu pensamento em relação à proposta de Boissoudy.

[...] il me semble incorrect de raisonner directement sur la fonction W dans laquelle intervient déjà l'idée d'une répartition donnée des résonateurs entre les divers domaines d'extension en phase, au lieu de faire porter les hypothèses sur les fonctions f ou γ , qui représentent la probabilité élémentaire et qui sont en relation immédiate avec les équations du mouvement. (BAUER, 1913a, p. 646). [...] parece-me incorreto argumentar diretamente sobre a função W em que já opera a ideia de uma dada distribuição dos ressonadores entre as diversas áreas de extensão em fase, em vez de usar as hipóteses sobre as funções f ou γ , que constituem o elemento de probabilidade e, que estão em relação direta com as equações do movimento. (BAUER, 1913a, p. 646).

Bauer insiste em que as hipóteses de Boissoudy são inadmissíveis e tenta questionar a viabilidade delas retomando a equação (53), onde W seria uma função do

número grande de osciladores (η), ou seja, escreve a relação abaixo e faz conjecturas sobre a validade no limite em que $\frac{Z}{\nu} = 0$.

$$\gamma\left(\frac{\eta}{\nu}\right) = W(\eta)e^{\frac{N\eta}{RT}} \int_0^\infty \gamma\left(\frac{\eta}{\nu}\right) e^{-\frac{N\eta}{RT}} \quad (60)$$

Aplicando o limite, é possível calcular γ_0 para osciladores que estão em repouso.

$$\gamma_0 = \frac{W_0}{\nu} \int_0^\infty \gamma\left(\frac{\eta}{\nu}\right) e^{-\frac{N\eta}{RT}} d\eta \quad (61)$$

Fazendo-se a razão entre as duas equações acima, obtém-se $W(\eta)$.

$$\frac{\gamma\left(\frac{\eta}{\nu}\right)}{\gamma_0} = \nu \frac{W(\eta) e^{-\frac{N\eta}{RT}}}{W_0} \quad (62)$$

Bauer cometeu um erro de sinal na divisão, pois, as integrais seriam canceladas, restando o fator $W(\eta)e^{\frac{N\eta}{RT}}$ na primeira integral com sinal positivo para o expoente da exponencial, ou falta o sinal negativo na primeira exponencial da primeira integral. Portanto, sua comparação com a hipótese de Boissoudy estaria comprometida. Mas, descrevendo a comparação de Bauer como se não houvesse este problema de sinal, obtemos: $W(\eta) = \frac{N}{RT} e^{-\frac{N\eta}{RT}}$ para $\eta > h\nu$ e consequentemente $W_0 = 1 - e^{-\frac{N\eta}{RT}}$. Em seguida, Bauer substitui os resultados da hipótese de Boissoudy na expressão (63) e dá um significado físico a esta comparação baseando-se também nas premissas de Poincaré (1912a).

$$\frac{\gamma\left(\frac{\eta}{\nu}\right)}{\gamma_0} = \frac{\frac{N\nu}{RT}}{1 - e^{-\frac{N\eta}{RT}}}, \text{ para } \frac{\eta}{\nu} > h \quad (63)$$

O resultado acima, que depende de η e de ν , é função da temperatura. De acordo com Bauer, exige que a hipótese de Boissoudy (equações 27 e 28) deveria modificar os

conceitos de probabilidade e, também a noção de temperatura. Bauer é um pouco vago a priori em sua crítica à hipótese de Boissoudy alegando que a maneira de se introduzir o conceito de probabilidade por este pode gerar um *cercle vicieux* (círculo vicioso) e compara com a probabilidade de se retirar uma determinada carta do baralho! - “Une erreur analogue serait de croire que la probabilité de tirer d’un jeu complet une carte déterminée peut dépendre du nombre de fois que cette carte a déjà été tirée.” (BAUER, 1913a, p. 647). “Um erro análogo seria crer que a probabilidade de tirar de um conjunto completo uma determinada carta pode depender do número de vezes que esta carta já fora tirada.” (BAUER, 1913a, p. 647).

O que esta frase tem a ver com os aspectos físicos da radiação? Num sistema de partículas em que ocorra a interação com a radiação, qual seria a probabilidade de uma onda radiante com certo comprimento de onda e frequência voltar a interagir com a partícula da primeira interação? Poderia ser imediatamente em seguida ou poderia ser a última interação, ou nunca mais poderia ocorrer esta troca de momento-energia! Bauer conjectura que a função W na forma de (28) força a pensar que a sua utilização tornaria pouco razoável a função γ , no entanto, a distribuição de energia de W entre os ressonadores não poderia ser determinada a não ser a priori através da determinação da energia média $\bar{E}$ e da densidade de energia $F(\lambda, T)$. Antes de iniciar o item IV, ao finalizar o item III, Bauer argumenta que pode-se imaginar uma infinidade de diferentes funções $W(\eta, \nu, T)$ que conduziram aos valores de (30) e (31) para a determinação da energia média dos osciladores $\bar{E}$ e densidade de energia $F(\lambda, T)$.

Bauer cita novamente o artigo de Poincaré de (1912a, p. 23), no qual demonstrou que somente uma função do tipo $\gamma(\frac{\eta}{\nu})$ pode corresponder ao valor da energia média dos ressonadores, que é a função $Y = \frac{\epsilon}{e^{\frac{\epsilon}{x}} - 1}$, estando em acordo com a função distribuição W “distribution la plus probable.” - “distribuição mais provável.” (BAUER, 1913a, p. 647). Este método aplicado por Poincaré permite encontrar a função $\gamma(\frac{\eta}{\nu})$, que corresponde ao valor de (30) da energia média dos ressonadores e Bauer conclui da seguinte maneira: “Les calculs sont très compliqués; mais on peut démontrer aisément que cette fonction possède, non seulement les discontinuités qui permettent de retrouver la formule de Planck, mais encore des singularités nouvelles.” (ibid., p. 647). “Os cálculos são extremamente complicados; mas, pode-se demonstrar facilmente que esta função, não somente apresenta descontinuidades como permite não só encontrar a fórmula de Planck, mas, novas singularidades.” (ibid., p. 647).

Bauer (1913a) resume seus resultados observando que a hipótese dos ressonadores em um *certain seuil d’excitation* (certo limiar de excitação), já que estes ressonadores permaneceriam em repouso até que absorveriam bruscamente uma quantidade de energia finita (quantum de Planck). Esta ideia não seria nova segundo Bauer, lembrando que Ehrenfest em 1912 exprimiu-a de forma precisa, embora, tal ideia estivesse em contradição com a experiência. Por outro lado, ao se aceitar os argumentos de Boissoudy, seria necessário não só renunciar as equações do eletromagnetismo como também os princípios do método estatístico. Em relação à fórmula (31) de Boissoudy da lei da radiação do corpo

negro, Bauer argumenta que ele e Marcel Moulin propuseram em 1909 (*Procès-verbaux des séances de la Société Phys.*, p. 81*; 1909) uma lei puramente empírica, contendo uma parte da fórmula de Wien para pequenos valores do produto λT e outra parte a lei de Rayleigh-Jeans para grandes valores deste produto. A justificativa é plausível, pois, como fora comentado no início do item, Bauer era assistente de Perrin, que havia realizado experimentos fundamentais sobre o número de Avogadro, constante importante da físico-química. Por outro, Féry que supomos, ter tido forte influência sobre Boissoudy, também havia obtido resultados próximos aos de Perrin, por mecanismos diferentes, o que não invalidaria a tese de Boissoudy, por exemplo, o valor obtido por Féry e Drecq (1912), em torno de $\sigma = 6,3 \times 10^{-12}$ não pode ser negligenciado como comenta o próprio Bauer - “Il ne faut donc pas la rejeter si cette dernière valeur est exacte.” (ibid., p. 648). “Assim, não dá para rejeitar este último valor que é exato.” (ibid., p. 648).

Bauer faz uma objeção a este último valor, pensando ter fortes razões para acreditar que seria um pouco menor, estando limitado experimentalmente a $5,9 \times 10^{-12}$. A respeito de se aplicar a teoria de Boissoudy, ele faz duas observações que descrevemos na íntegra, pois, são fundamentais para as suas conclusões.

1⁰ La courbe (fig. 1, p. 394), qui doit représenter la variation des chaleurs atomiques des solides en fonction de la température, présente un maximum qui n’a jamais été décelé par l’expérience. D’ailleurs, comme le fait remarquer M. de Boissoudy, ce maximum 6,5 est notablement supérieur aux chaleurs atomiques à volume constant telles qu’elles sont données par l’expérience.

2⁰ M. Debye⁽⁴⁾ a déduit récemment des formules de Planck et Einstein, une loi des chaleurs spécifiques des solides qui est en parfait accord avec l’expérience et qui a, en même temps, une signification théorique tout à fait précise. C’est là, à mon avis, l’argument le plus fort que l’on puisse apporter en faveur de la théorie de Planck. (BAUER, 1913a, pp. 648-649).

1⁰ A curva (fig. 1, p. 394), que representa a variação dos calores atômicos dos sólidos em função da temperatura, apresenta um máximo que nunca foi encontrado experimentalmente. Além disso, como foi observado pelo senhor de Boissoudy, este máximo de 6,5 é notadamente superior aos calores atômicos à volume constante conforme determinado pela experiência.

2⁰ M. Debye⁽⁴⁾ deduziu recentemente das fórmulas de Planck e Einstein, uma lei para os calores específicos dos sólidos que está em perfeito acordo com a experiência e que, ao mesmo tempo, dá um significado teórico totalmente preciso. Este é, do meu ponto de vista, o argumento mais forte que podemos utilizar em favor da teoria de Planck. (BAUER, 1913a, pp. 648-649).

De fato, Bauer tem razão em afirmar que os resultados de Planck-Einstein acerca dos calores específicos dos sólidos tem suporte nas ideias de Peter Joseph William Debye (1884-1966), pois, foram exatamente estes resultados um dos motivos que levaram à organização do primeiro congresso de Solvay em 1911, como veremos mais adiante em McCormach (1967) e Prentis (1995). Embora Debye não fizesse parte daquele grupo seleto nos três primeiros encontros, só vindo a participar do quarto em 1924, cujo tema era - *Conductibilité électrique des métaux et problèmes connexes* - *Condutibilidade elétrica dos*

metais e problemas correlatos, esta confirmação teórica ajudava muito na linha de pesquisa dos físicos alemães e, como Kuhn já afirmara (KUHN, 1978), contribuía também para colocar Boltzmann como um dos fundadores da teoria quântica a partir da mecânica estatística das partículas materiais. Na citação 2^o acima, Bauer indica (4) a página 789 de um artigo de 1913 de Debye, publicado na revista *Annalen der Physik* (DEBYE, 1913), justificando desta forma suas críticas à teoria de Boissoudy acerca de intervalos de descontinuidade e continuidade da radiação, que contrariava as concepções de Poincaré em sua análise da hipótese do quantum de Planck. Bauer não especifica o título do artigo, mas, aqui faremos uma correção historiográfica à citação. Trata-se do artigo - *Zur Theorie der spezifischen Wärmen* (*Sobre a teoria dos calores específicos*) e a data de publicação (no índice da revista) *Ausgegeben* (saída) é de 12 de novembro de 1912 (pp. 789-839), que não confere com sua nota de rodapé na página 648. No final do artigo aparecem duas datas distintas (*Zürich*, 15. Juli 1912) e *Eingegagen* (recebido) (24. Juli 1912). Um outro artigo que poderia ter interessado a Bauer por ter também um aspecto fundamental do ponto de vista da história da mecânica quântica e da teoria corpuscular da luz deveria ser o artigo publicado por Debye e Sommerfeld - *Theorie des lichtelektrischen Effektes vom Standpunkt des Wirkungsquantum* (*Teoria do efeito fotoelétrico do ponto de vista do quantum de ação*), publicado na mesma revista *Ausgegeben* (saída) em 05 de agosto de 1913 (pp. 873-930), porém, *Eingegagen* (recebido) em 07 de abril de 1913. Para um leitor menos criterioso e, que ainda acredita no trabalho de Einstein de 1905 sobre o efeito fotoelétrico como sendo o mais fundamental na sua aceitação pela comunidade científica da época, sugerimos estas leituras acima para que possa perceber que o Nobel recebido pelo físico alemão em 1921 demorou 16 anos para sua aceitação, enquanto que o trabalho de 1907 sobre os calores específicos dos sólidos conferiu-lhe um convite à participação no primeiro congresso de Solvay de 1911, algo muito importante para quem defendia modificações fundamentais na mecânica de Newton, embora mantivesse, ainda um pé no eletromagnetismo clássico. Bauer publicou outro artigo interessante com o título - *Recherches sur le Rayonnement*, que mostra detalhes de suas pesquisas em relação à radiação do ponto de vista histórico, trabalhos fundamentais das pesquisas científicas da época, onde parece fazer referência ao éter nas interações elétricas.

Imaginons dans l'éther des liaisons qui excluent toute fréquence $\nu > \nu_0$. Notre système ainsi limité aura un nombre fini de degrés de liberté. Il passera par une série d'états qui formeront un ensemble microcanonique lorsque l'équilibre statistique sera établi; soit T la température de la matière à ce moment, le théorème de l'équipartition de l'énergie s'appliquera. (BAUER, 1913b, p. 65). Imaginemos que no éter sejam excluídas todas as frequências $\nu > \nu_0$. Nosso sistema será desta forma, limitado a um número finito de graus de liberdade. Ele passará por uma série de estados que irão formar um conjunto, quando será estabelecido o equilíbrio estatístico microcanônico; T é a temperatura do material neste instante, e o teorema da equipartição de energia aplicar-se-á. (BAUER, 1913b, p. 65).

Bauer está se referindo aos trabalhos de Lorentz de 1903 (*Ions, électrons et corpuscules*) publicado na *Amsterdam Proceedings*. (ibid., p. 64) e uma série de artigos publicados entre 1907 e 1911 por J. J. Thomson na *Philosophical Magazine*, tratando basicamente sobre a origem elétrica da radiação nos corpos quentes (THOMSON, 1907, 1910).

Sir J. J. Thomson a publié, de 1907 à 1911, une série de Mémoires sur l'émission et l'absorption des ondes de longueur quelconque par le métaux. En voici les résultats essentiels: 1^o le pouvoir émissif du corps noir dépend de la loi d'action mutuelle entre molécules et électrons en fonction de la distance; 2^o Lorsqu'on admet une répulsion en raison inverse du cube de la distance, on trouve une formule de la forme $u_\nu = \text{const. } kT \left[\frac{h\nu}{KT} K_1 \left(\frac{h\nu}{2\pi KT} \right) \right]^2 \nu^2$, K_1 étant une fonction de Bessel dont le valeur est donnée par des tables, h une constante nouvelle égale à $\frac{1}{2}m\mu$, m étant la masse d'un électron et μ le coefficient de la loi de répulsion $f = \frac{\mu}{r^3}$. (BAUER, 1913b, p. 67). Sir J. J. Thomson publicou, de 1907 a 1911, uma série de memórias sobre a emissão e a absorção de ondas de comprimentos de ondas distintos pelos metais. Eis as principais conclusões: 1^o o poder emissivo dos corpos depende da lei da ação mútua entre moléculas e elétrons em função da distância; 2^o Quando se admite uma repulsão na razão inversa do cubo da distância, encontra-se uma fórmula com a seguinte forma $u_\nu = \text{const. } kT \left[\frac{h\nu}{KT} K_1 \left(\frac{h\nu}{2\pi KT} \right) \right]^2 \nu^2$, K_1 sendo uma função de Bessel cujo valor é dado por meio de tabelas, h é uma nova constante igual a $\frac{1}{2}m\mu$, m é a massa de um elétron e μ é o coeficiente da lei de repulsão $f = \frac{\mu}{r^3}$. (BAUER, 1913b, p. 67).

Mas, como todo debate requer leitura e releitura dos aspectos do desenvolvimento histórico do cientista ou de qualquer um que publique um trabalho científico, Boissoudy continuou sua defesa teórica avaliando a validade e coerência das críticas de Bauer. Por exemplo, Boissoudy (1913c, p. 650) considera como totalmente arbitrária a escolha do valor de γ_n , pois, na verdade ele não é um valor que possa ser considerado constante, mas pode ser eliminado nas operações algébricas admitindo-se que seja igual a 1 todas as vezes que as equações da mecânica sejam aplicáveis, o que seria análogo a deixar de fora a indeterminação completa das integrais de γ_n . Por outro lado, para uma condição de $\gamma = 1$, mas, não significa somente com esta condição, que os ressonadores se comportem de maneira normale (normal), ou seja.

[...] (à moins de prendre ce mot dans une acception toute particulière). Dans le cas des équations de Hamilton, qui est le seul cas qu'on puisse vraiment considérer comme normal, le dernier multiplicateur γ est une constant que nous pouvons prendre égale à 1; mais la répartition est alors entièrement déterminée par la température; elle est indépendante de la nature de la particule en mouvement. Tel serait le cas d'un gaz à deux dimensions, constitué de points mobiles sur une surface. (BOISSOUDY, 1913c, p. 651). [...] (a menos que você tome esta palavra num sentido particular). No caso das equações de Hamilton, que é o único caso que pode ser consider-

ado como normal, o último multiplicador γ é uma constante que podemos considerar como sendo igual a 1; mas, a distribuição é inteiramente determinada pela temperatura, que é independente da natureza do movimento da partícula. Como, por exemplo, o caso de um gás em duas dimensões, constituído por pontos móveis sobre a superfície. (BOISSOUDY, 1913c, p. 651).

Na sequência, Boissoudy comparou sua hipótese (5) com a de Ehrenfest (1911), hipótese do quantum de luz, para $q > h$, de tal maneira que W é uma expressão que caracteriza a natureza do próprio ressonador, ou seja, sua frequência.

$$W = \frac{e^{-\frac{N\eta}{RT}}}{A_0 \nu + \frac{RT}{N} e^{-\frac{N h \nu}{RT}}} \quad (64)$$

Boissoudy considera que a distribuição normal não pode ser obtida para $\gamma = 1$, mas admite que é possível ter a expressão do gama inicial, desde que:

$$\gamma_0 = \frac{RT}{N\nu} (1 - e^{-\frac{N h \nu}{RT}}) \quad (65)$$

Boissoudy comenta que já havia pensado sobre o *cercle viceux* (*círculo vicioso*) criticado por Buaer e se defende ao final com o seguinte comentário:

Sans doute la notion de température, qui s'introduit uniquement par la considération de probabilités, n'a de sens que pour un système complexe de particules matérielles. La fonction γ existe au contraire pour un résonateur isolé; elle en représente les propriétés élémentaires. Son expression doit donc être, dans tous les cas, indépendante de la température. Mais γ_0 n'est pas une valeur particulière de γ , comme la notation pourrait le faire supposer. D'après la définition que j'ai rappelée plus haut, γ_0 est la limite d'une intégrale. Ce n'est donc pas une probabilité élémentaire. Il ne paraît pas y avoir de contradiction à y faire intervenir la température.

La relation de la température et de l'énergie nous est fournie par le principe de l'équipartition. En maintenant la validité de ce principe pour toutes les valeurs de l'énergie supérieures au quantum $h\nu$, nous le considérons par là même comme la seule base fondamentale de définition de la température. (BOISSOUDY, 1913c, p. 651).

Sem dúvida que a noção de temperatura, que se introduz considerando-se unicamente as probabilidades, só faz sentido para um sistema complexo de partículas materiais. A função γ está em contradição com um ressonador isolado; que representa as propriedades elementares. A sua expressão deve ser, em todos os casos, independente da temperatura. Mas, γ_0 não é um valor particular de γ , como se poderia supor. De acordo com a definição que me referi acima, γ_0 é o limite de uma integral. Não se trata de uma probabilidade elementar. Não parece estar em contradição quando se introduz a noção de temperatura.

A relação entre a temperatura e a energia nos é fornecida pelo princípio da equipartição. A manutenção da validade deste princípio a todos os valores de energia acima do quantum $h\nu$, deve ser considerado, portanto, como a única base fundamental da definição de temperatura. (BOISSOUDY, 1913c, p. 651).

Esta análise sobre os aspectos fundamentais da teoria quântica a partir dos debates e consequências acerca da publicação de Poincaré (1912a) possibilita aprimorar a compreensão dos desdobramentos históricos numa região circunvizinha à publicação. Se definirmos esta linha epistemológica como a via francesa da teoria quântica observamos que o artigo publicado por Poincaré teve grande influência sobre a evolução da teoria. As publicações de Marcel Brillouin, participante do primeiro congresso de Solvay, formam um esboço de justificativa ao éter de Poincaré, tema que ficou ocluso por causa da sua morte. A teoria de Boissoudy, também relevante, possibilitou visualizar se havia alguma lacuna pouco racional no desenvolvimento teórico de Poincaré, pois, esta se fundamentava em resultados experimentais importantes sobre a lei de Dulong-Petit e o comportamento térmico dos corpos sólidos. Além da defesa teórica de Bauer que demonstrou que alguns pontos teorizados por Boissoudy careciam de melhor explicação.

Os desdobramentos posteriores após o Conselho de Solvay em 1911 são inúmeros. Lorentz (1915/1921) publicou um artigo em que analisa dois artigos curtos de Poincaré e R. H. Fowler publicou também um artigo em que apresenta uma forma alternativa de interpretar a necessidade de implementar as hipóteses de Planck, complementando o artigo de Poincaré (1912a). Na próxima seção, vamos nos ater à adesão inglesa à nova teoria.

3.6 R. H. Fowler - O artigo de 1921 complementa a solução de Poincaré!

Fowler recebeu sua educação inicialmente em casa antes de frequentar a escola preparatória Evans em Horris Hill e o Winchester College. Recebeu mais tarde uma bolsa de estudos para o Trinity College e durante a Primeira Guerra Mundial serviu na Royal Marine Artillery, sendo ferido seriamente no ombro em Gallipoli. O ferimento fez com que fosse apresentado a Archibald Hill, que percebeu as habilidades de Fowler para a física. Em 1919 Fowler retornou a Trinity e foi indicado como professor assistente em matemática em 1920. Trabalhou com termodinâmica e mecânica estatística, propondo uma nova visão da química e da física. Com Edward Arthur Milne (1896-1950) também escreveu um trabalho sobre espectro, temperatura e pressão estelar. Em 1926 trabalhou com Paul Dirac (1902-1984) na mecânica estatística de anãs brancas (KRAUGH, 2016). Em 1931 foi o primeiro a formular a lei zero da termodinâmica. Em 1932, foi eleito para a cadeira de física teórica no Laboratório Cavendish. Em 1939, quando a Segunda Guerra Mundial começou, reassumiu seu trabalho no *Ordnance Board*, apesar de seu péssimo

estado de saúde, e acabou sendo escolhido como entreposto científico entre o Canadá e os Estados Unidos. Conheceu bem os Estados Unidos, tendo sido professor visitante em Princeton e Wisconsin-Madison. Por seu trabalho foi enobrecido em 1942. Retornou ao Reino Unido antes do final da guerra e trabalhou para o Ordnance Board e o Almirantado até poucas semanas antes da sua morte, em 1944. Na Royal Society, Fowler orientou vários estudantes e também três Prêmios Nobel foram orientados por Fowler entre 1922 e 1939. Além de Milne, ele trabalhou com sir Arthur Eddington (1882-1944), Subrahmanyan Chandrasekhar (1910-1995), Paul Dirac e William McCrea (MESTEL&PAGEL, 2017). Fowler apresentou Paul Dirac à teoria dos quanta em 1923. Fowler também estabeleceu o contato entre Dirac e Werner Heisenberg (1901-1976) através de Niels Bohr (1885-1962). Em Cambridge, foi orientador de doutorado de 64 estudantes, incluindo John Lennard-Jones (1894-1954), Paul Dirac e Garrett Birkhoff (1911-1996). Em 1921, Fowler casou-se com Eileen, filha de Ernest Rutherford, com quem teve quatro filhos. Eileen faleceu após o nascimento da última criança. (MILNE, 1945).

O artigo de Fowler - *A Simple Extension of Fourier's Integral Theorem and some Physical Applications, in particular to the Theory of Quanta* foi recebido para publicação em 08 de junho 1921 por Ernest Rutherford, porém, após alguns adendos sugeridos pelos referee e introduzidos como comentários de rodapé, o artigo foi publicado em 21 de setembro de 1921. O artigo foi dividido em seis seções: (1) *Introductory*; (2) *A Generalisation of Fourier's Integral Theorem*; (3) *The Extended Mellin's Integral Theorem*; (4) *Application to the Theory of Quanta*; (5) *The Absorption of Non-homogeneous Beams of X-Rays*; (6) *Summary*. Não vamos nos ater aos detalhes matemáticos que são longos e exigiriam um espaço maior para a análise, além do arcabouço histórico de pesquisa que teríamos que desenvolver. Como o objetivo do capítulo não é estudar toda a produção científica de Fowler, vamos apenas comentar os principais resultados que obteve nesse artigo e verificar as modificações sugeridas por ele na solução de Poincaré em relação à hipótese dos quanta de Planck.

Na seção (1) ele retoma o argumento de Poincaré acerca da necessidade dos quanta de Planck na radiação do corpo negro pelo método do teorema integral de Fourier. De forma um pouco modificada, ele reescreve as equações do artigo de 1912 de Poincaré da seguinte maneira:

$$\Phi(\alpha) = \int_0^\infty e^{-\alpha\eta} w(\eta) d\eta \text{ e } w(x) = \frac{1}{2\pi i} \int_C \Phi(\alpha) e^{-\alpha\eta} d\eta, \quad (66)$$

que corresponde a inversa de uma pela outra. C corresponde ao contorno num espaço complexo dado por $R(\alpha) > \gamma > 0$ e $I(\alpha)$, sendo aplicado a um intervalo entre $-i\infty$ a $+i\infty$. Fowler observa que Poincaré argumentou que a energia de cada elétron ressonador entre η e $\eta + d\eta$ obedece $\Phi(\alpha)$ na forma logarítmica $-d\{\log\Phi(\alpha)\}/d\alpha$, sendo esta a energia média do ressonador para uma dada temperatura absoluta C/α . Então, de acordo com Fowler, quando a energia média do ressonador de frequência ν é conhecida pelos dados

experimentais como uma função absoluta da temperatura, $\Phi(\alpha)$ também é conhecida, exceto por uma constante de multiplicação arbitrária. Porém, a crítica que Fowler faz é de que o teorema integral de Fourier não se aplica a tudo, sendo óbvia a introdução de um outro método para completar o argumento de Poincaré. Em Fowler (1921, p. 462), observa-se que a primeira hipótese de Planck dos quanta é de que a energia do ressonador só pode ter a forma $p\epsilon$, onde p é inteiro ou zero e $\epsilon = h\nu$, com isso era possível atribuir o valor zero para $w(\eta)$, exceto quando $\eta = p\epsilon$, quando $w(\eta)$ torna-se infinita a ponto de ser possível escrever a integral $\int_{p\epsilon-\delta}^{p\epsilon+\delta} w(\eta) d\eta = 1$. A tese de Poincaré era de que isto somente seria possível se os fatos experimentais pudessem levar da forma $w(\eta)$ para a forma correta $\Phi(\alpha)$. Fowler argumenta que tanto $\Phi(\alpha)$ que leva a $1/(1-e^{-\alpha\epsilon})$ e a integral $w(\eta)$ não tem significado (FOWLER, 1921, p. 463), obrigando a complementar a ideia original de Poincaré por meio de uma extensão do teorema integral de Fourier que é essencialmente uma função descontínua para $w(\eta)$. Então, Fowler introduziu a integral de Stieltjes (1918). Thomas Joannes Stieltjes foi um matemático holandês (1856-1894). Na integral $\int_0^\infty e^{-\alpha\eta} d\omega(\eta)$, $\omega(\eta)$ cresce monotonicamente. Neste caso, seria uma função de η . Fowler afirma estar consciente de que estas modificações trarão significado físico ao teorema integral de Fourier, possibilitando complementar a lacuna existente nos argumentos de Poincaré. Ele citou um trabalho de Hardy - (Godfrey Harold Hardy - matemático inglês - 1877 - 1947) - publicado no 'Mess. Math.,' vol. 48, p. 90 (1919). Hardy trabalhou na solução de vários problemas matemáticos com o Srinivasa Ramanujan (1887-1920).

Na seção (2) - Generalização do teorema integral de Fourier, Fowler insere uma série de premissas matemáticas para justificar a generalização e dar significado físico à função monotônica $\omega(\eta)$, que possui um número finito de pontos se estiver confinada entre (η_0, η_1) , sendo o i -ésimo (η_i) termo escrito como $\eta(i=0,1,2,\dots,\eta,\dots)$, onde $\eta_i \rightarrow \infty$, quando $i \rightarrow \infty$. Na sequência ele define uma integral do tipo $\int f(\eta) d\omega(\eta)$ num espaço finito, sendo $f(\eta)$ contínua, escrevendo a soma em série $\sum f(\eta_i)j_i$, definindo uma nova integral, $\int f(\eta) d\omega'(\eta)$, onde ω' seria uma função contínua que cresce monotonicamente com η . Fowler chama esta última integral de integral comum de Riemann, reescrevendo-a sob a forma $\int f(\eta) \Omega d\eta$, que estaria em acordo com a definição da integral de Stieltjes. A partir deste ponto seria possível estender a definição e obter casos de convergência ou incluir descontinuidades. Através destes argumentos, Fowler definiu $\omega(x)$ como:

[...] is monotonic (increasing) function of η for all values of η considered, which has only a finite number of simple discontinuities (steps) in any finite interval (η_0, η_1) . The function ω' which is derived from $\omega(\eta)$ by removal of the steps has a differential coefficient, Ω , which exists and is continuous except perhaps at a finite number of points in any finite range (η_0, η_1) , and is also bounded in (η_0, η_1) . (FOWLER, 1921, p. 464). [...] é uma função monotônica (crescente) para todos os valores de η considerados, que possui somente um número finito de descontinuidades simples (passos) em um dado intervalo (η_0, η_1) . A função ω' que é derivada de $\omega(\eta)$ pela remoção dos passos tem um coeficiente diferencial, Ω , que existe e é contínuo, exceto

talvez para um número finito de pontos em qualquer intervalo (η_0, η_1) , estando delimitada em (η_0, η_1) . (FOWLER, 1921, p. 464).

Estas condições foram estabelecidas para satisfazer a natureza da função probabilidade W preestabelecida por Poincaré. Fowler (1921, pp. 464-466) prova o teorema integral extendido da série de Fourier, que não discutiremos aqui, apenas fizeremos a observação de que numa nota de rodapé, Fowler agradece aos *referees* pelo adendo ao seu artigo, adicionado em 28 de junho, comparando a sua demonstração com o teorema integral de Fourier e a fórmula de Perron (1977) - (Oskar Perron - matemático alemão - (1880 - 1975)) para a soma dos n primeiros coeficientes de uma série de Dirichlet's (Johann Peter Gustav Lejeune Dirichlet - matemático alemão - (1805 - 1859)). Fowler cita um artigo de Hardy e Riesz (Frigyes Riesz - matemático húngaro - 1880/1956) - *Dirichelet Series*, publicado na *Cambridge Tracts*, No 18, p. 12, considerando que a correção torna mais simples e mais satisfatória, permitindo obter uma forma mais direta a prova de sua extensão, no entanto, considera que a sua proposta não deve ser ignorada (ibid., p. 464). Os detalhes matemáticos foram divididos em dois teoremas - *Theorem I. - The Extended Fourier's Integral Theorem e Theorem II. - The Extended Mellin's Integral Theorem* na seção (3), que não descreveremos aqui pela sua extensão e dificuldades matemáticas. Hjalmar Mellin foi um matemático finlandês (1854-1933) que orientado por Karl Wilhelm Theodor Weierstrass (1815-1897), matemático alemão que estabeleceu teoremas importantes acerca de números hipercomplexos.

Na seção (4) - Aplicação à teoria dos Quanta, Fowler afirma que o argumento de Poincaré após a demonstração da sua extensão mostra que se a lei de Planck para a energia média de um ressonador de frequência ν é verdadeira e, se a função $\Phi(x) = \int_{-\alpha}^{\infty} e^{-\alpha\eta} d\omega(\eta)$, onde $\omega(\eta)$ é a priori a probabilidade de que o ressonador possui energia em qualquer instante entre 0 e η , então: $\Phi(x) = 1/(1-e^{-\alpha\eta})$, $\epsilon = h\nu$. Fornecida pelos resultados experimentais, a função $\Phi(x)$ foi substituída na equação $\frac{1}{2} \{ \omega(\eta+0) + \omega(\eta-0) \} - \omega(-\alpha) = \frac{1}{2\pi i} \int_{\gamma-i\infty}^{\gamma+i\infty} \Phi(x) e^{\alpha\eta} \frac{d\alpha}{\alpha}$, deduzida dos teoremas I e II de forma que satisfaça à relação $p\epsilon < \eta < (p+1)\epsilon$. Expandindo a integral, Fowler obteve uma relação algébrica tal que:

$$\frac{1}{2\pi i} \int_{\gamma-i\infty}^{\gamma+i\infty} \sum_{n=0}^p e^{\alpha(\eta-n\epsilon)} \frac{d\alpha}{\alpha} + \frac{1}{2\pi i} \int_{\gamma-i\infty}^{\gamma+i\infty} \frac{e^{-\alpha[(p+1)\epsilon-\eta]}}{1-e^{-\alpha\epsilon}} \frac{d\alpha}{\alpha} = p+1+J, \quad (67)$$

onde J é o valor do último termo do lado direito. Neste ponto, Fowler aplica o teorema de Cauchy (Agustin-Louis Cauchy - matemático Francês - (1789-1857)) para avaliar a relação $(p+1)\epsilon - \eta > 0$, concluindo que quando $\eta = p\epsilon$, o último termo da série contribui somente com $1/2$, ou seja, para ser válida a primeira hipótese de Planck, a energia de um ressonador entre η_0 e η será $p+1$, com $(p\epsilon < \eta < (p+1)\epsilon$ e $p+1/2$ se $\eta = p\epsilon$. Abaixo transcrevemos o comentário de Fowler sobre este aspecto da hipótese de Planck adotada por Poincaré como necessária.

Now $\omega(\eta_1)-\omega(\eta_0)$ is the a priori probability* that the energy η of the resonator lies between η_0 and η_1 . Hence this probability must be zero unless the range (η_0, η_1) includes one of the points $p\epsilon$, and unity when (η_0, η_1) includes any one such point. But this can only mean that the energy of the resonator may take any of the values $p\epsilon$ but no other values, and can therefore only change in either direction by jumps of amount ϵ , which is precisely Planck's (first) hypothesis. It hardly seems necessary to contemplate functions more general than those allowed by conditions W in a physical problem such as this. (ibid., p. 468).

Agora, $\omega(\eta_1)-\omega(\eta_0)$ é a priori a probabilidade* de que a energia η do ressonador esteja entre η_0 e η_1 . Portanto, esta probabilidade deve ser zero a menos que o intervalo (η_0, η_1) inclua um dos pontos $p\epsilon$, e a unidade quando (η_0, η_1) inclua um ponto qualquer. Mas, isto só pode significar que a energia de um ressonador pode assumir qualquer um dos valores de $p\epsilon$, mas nenhum outro, e pode somente mudar para outra direção através de saltos de quantidade ϵ , que é precisamente a primeira hipótese de Planck. Dificilmente parece necessário contemplar funções mais gerais do que as permitidas por condições W em um problema físico como este. (ibid., p. 468).

O argumento de Fowler em relação à complementação da função probabilidade de Poincaré é de que é inevitavelmente necessário a utilização da integral múltipla ou estendida: $\int_{-\alpha}^{\infty} \dots \int_{-\alpha}^{\infty} e^{-\alpha \sum \eta_i} d\omega(\eta_1) \dots d\omega(\eta_n)$, que representa $[\Phi(\alpha)]^n$, mostrando que pode ser expressa como uma integral de função exponencial: $\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha x} d\phi_n(x)$. No entanto, ele acha que: "There is a little difficulty in the necessary modification of Poincaré's work, but it must be given at length if at all, and I shall not consider the details here. (ibid., p. 468). "Há uma pequena dificuldade na modificação necessária da obra de Poincaré, que deve ser apresentada, se for o caso, e não considerarei os detalhes aqui". (ibid., p. 468).

As considerações finais desta seção são muito importantes porque mostra que Fowler, em sua pesquisa sobre os trabalhos de Planck e de Poincaré, tenta estabelecer uma conexão entre ambos acerca da necessidade dos quanta na radiação do corpo negro, observando que Planck criticou a conclusão de Poincaré. Abaixo transcrevemos o texto.

Since these sections were written, I have found that the same point is referred to by Planck in the Poincaré memorial volume of the 'Acta Mathematica' which just appeared. In section (3) of this article Planck criticises Poincaré's conclusion that his (Planck's) second hypothesis of quanta - discontinuous emission and continuous absorption - is inadmissible. He points out (p. 394) the gap in Poincaré's argument that I have attempted to fill up in this paper and the need for such a more complete discussion. But he suggests that it may be due to this gap in the mathematics that Poincaré's argument distinguishes between the first and second hypotheses, allowing the first to be necessary and the second impossible. I do not think Planck's contention can be upheld, so far at least as it applies to the possibility of error in this gap. If the mean energy of an oscillator is to be $\frac{1}{2}\epsilon + \frac{\epsilon}{e^{a\epsilon}-1}$ as Planck's second hypothesis requires, so that $\Phi(\alpha) = \frac{e^{-\frac{1}{2}a\epsilon}}{1-e^{-a\epsilon}}$, and if the groundwork of Poincaré's argument is admitted to be correct, then it appears to follow inevitably that $\omega(\eta) = n, (n - \frac{1}{2})\epsilon < \eta < (n + \frac{1}{2})\epsilon$. But by the same reasoning that applies success-

fully to the former case, this must mean that the energy of the resonator can only be of the form $(n + \frac{1}{2})\epsilon$ and must therefore change discontinuously both in emission and absorption. (ibid., p. 468).

Desde que estas seções foram escritas, eu descobri que no mesmo volume da *Acta Mathematica*, sobre este mesmo ponto, Planck faz referência à memória de Poincaré. Na seção (3) do seu artigo Planck critica a conclusão de Poincaré sobre (de Planck) a segunda hipótese dos quanta - emissão descontínua e absorção contínua - é inadmissível. Ele aponta (p. 394) a lacuna no argumento de Poincaré que eu estou tentando preencher aqui neste artigo e a necessidade de uma discussão mais completa. Mas, ele sugere que pode ser devido a essa lacuna na matemática que o argumento de Poincaré distingue entre a primeira e segunda hipóteses, permitindo que a primeira seja necessária e a segunda impossível. Eu não acho que a afirmação de Planck possa ser confirmada, pelo menos até agora, como se aplica à possibilidade de erro nesta lacuna. Se a energia média de um oscilador é dada por $\frac{1}{2}\epsilon + \frac{\epsilon}{e^{a\epsilon}-1}$ como a segunda hipótese de Planck requer, assim se $\Phi(\alpha) = \frac{e^{-\frac{1}{2}a\epsilon}}{1-e^{-a\epsilon}}$, e se o argumento de Poincaré estiver correto, então, é inevitável que $\omega(\eta) = n$, $(n - \frac{1}{2})\epsilon < \eta < (n + \frac{1}{2})\epsilon$. Mas, pelo mesmo raciocínio que se aplica com êxito ao primeiro caso, isso deve significar que a energia do ressonador só pode ser da forma $(n + \frac{1}{2})\epsilon$ e deve no entanto, mudar descontinuamente em ambos os casos, emissão e absorção. (ibid., p. 468).

De fato, há o artigo de Planck (1915) criticando a conclusão de Poincaré:

Die hier angestellte Betrachtung kann uns aber noch einen Schritt weiter führen, und eben dieser Punkt ist es gerade, der mir die vorliegende Untersuchung nahegelegt hat. H. Poincaré hat nämlich seine analyse ausser auf die ursprüngliche Formulierung der Quantentheorie auch auf die spätere Formulierung erstreckt, welche er die zweite Quantentheorie nennt. Diese Theorie scheint mir deshalb einstweilen den Vorzug zu verdienen, weil die Grundvoraussetzung der ersten Theorie: die quantenhafte absorption strahlender Energie seitens eines Resonators, ihrem Wesen nach unverträglich ist mit der sonst überall vorzüglich bewährten elektromagnetischen wellentheorie der Lichtfortpflanzung im leeren raum, und weil beim aufbau der quantentheorie doch jedenfalls dafür Sorge getragen werden muss, dass die abweichungen von der klassischen Theorie nicht schroffer ausfallen als unumgänglich notwendig erscheint. Nach der zweiten Quantentheorie können auch die kurzperiodischen resonatoren von vornherein jeden beliebigen wert der energie besitzen, und zwar ist im zustand des statischen gleichgewichts die mittlere energie aller derjenigen resonatoren, deren energie im elementargebiet n.d.h. zwischen $n\epsilon$ und $(n+1)\epsilon$ liegt, gleich $(n+1/2)\epsilon$. (PLANCK, 1915, pp. 393-394).

No entanto, feita aqui esta observação podemos dar um passo adiante, e é neste ponto que sugeriu-me o presente inquérito. H. Poincaré, especificamente em sua análise original para a formulação da teoria quântica acabou por estendê-la à formulação posteriormente denominada por ele mesmo como segunda teoria quântica. Esta teoria parece merecer a sua preferência, pois o requisito básico da primeira teoria: a absorção de um quantum de energia radiante por um ressonador, cuja essência é incompatível com a teoria das ondas eletromagnéticas, excelentemente comprovada, em muitos lugares, pela propagação da luz no espaço vazio, e que por causa

da construção da teoria quântica, deve-se tomar os devidos cuidados para que os desvios em relação à teoria clássica não sofram grandes modificações além do extritamente necessário. Na segunda teoria quântica, os ressonadores de período curto a priori podem ter qualquer valor de energia, e de fato, é no estado de equilíbrio estático que a energia média de todos os ressonadores, aqueles cuja energia está na faixa n , isto é, elementar, ou seja, entre $n\epsilon$ e $(n+1)\epsilon$, igual a $(n + 1/2)\epsilon$. (PLANCK, 1915, pp. 393-394).

De acordo com o trecho acima, Planck realmente discorda da posição que Poincaré adotou em seu artigo de 1912, traduzido integralmente no capítulo 3 desta tese, mas, Poincaré partiu do princípio das colisões mecânicas entre as partículas materiais e os osciladores hertzianos e não dá ação das ondas eletromagnéticas, neste caso da luz. Poincaré, no final do artigo escreveu que voltaria à demonstração das trocas de energia a partir do efeito Doppler-Fizeau, este relacionado à existência do éter, algo que Planck não discutiu. A nota acima da palavra *nennt* citada por Planck, menciona a página 30 do artigo de Poincaré - *Sur la théorie des quanta*, onde inicia a seção 9, denominada por Poincaré de *La Deuxième Théorie de M. Planck (A Segunda Teoria de Max Planck)*. Poincaré assim escreve: “Sabemos que Planck propôs uma segunda teoria um pouco diferente da primeira. Na sua primeira teoria, os ressonadores só podem emitir e absorver energia por meio de saltos; na segunda, eles só podem emití-la por saltos, mas eles podem absorver energia de uma maneira contínua. Nesta nova teoria, Planck coloca: [...], concluindo, após algumas ponderações matemáticas que: “Seria curioso pesquisar como dois raciocínios aparentemente idênticos poderiam conduzir, num caso, a um resultado exato, e no outro, a um resultado inexato. Observarei somente que, dentro do seu raciocínio, Planck não levou em consideração as trocas de energia por choque, mas somente por emissão e absorção.” (POINCARÉ, 1912, p. 30). Parece natural a crítica de Planck, afinal quem mais do que ele conhecia os detalhes da radiação do corpo negro? Planck defendeu sua tese de doutorado em 1879, no mesmo ano do nascimento de Einstein, sobre a segunda lei da termodinâmica - *Über den zweiten Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie (Sobre a segunda lei da termodinâmica)*, tendo sido orientado pelo matemático alemão Alexander Wilhelm von Brill (1842-1935). Planck ao que parece sofreu influência, de acordo com Thomas Kuhn, do físico austríaco Ludwig Boltzmann que havia aplicado as equações de Maxwell no estudo da radiação do corpo negro.

Thirty years later, especially after Heinrich Hertz (1857-94) demonstrated the existence of electric waves in 1888, both visible and thermal radiation were increasingly assumed to be electromagnetic, with properties governed by Maxwell's equations. Consequences of those equations were first applied to black-body radiation in 1884 by the Austrian Ludwig Boltzmann (1844-1906). Then, in 1893, the year before Planck began his work on black radiation, Boltzmann's results were decisively extended by Wilhelm Wien (1864-1928), a recently licensed docent

at the University of Belrin. (KUHN, 1978, p. 5).

Trinta anos mais tarde, especialmente depois que Heinrich Hertz (1857-94) demonstrou a existência de ondas elétricas em 1888, tanto a radiação visível quanto a térmica foram cada vez mais assumidas como sendo eletromagnéticas, com propriedades governadas pelas equações de Maxwell. As consequências dessas equações foram primeiramente aplicadas à radiação do corpo negro em 1884 pelo austríaco Ludwig Boltzmann (1844-1906). Então, em 1893, um ano antes de Planck começar seu trabalho sobre radiação negra, os resultados de Boltzmann foram decididamente estendidos por Wilhelm Wien (1864-1928), um docente recentemente licenciado na Universidade de Berlin. (KUHN, 1978, p. 5).

Do trecho citado acima fica evidente que há pelo menos uma aproximação do programa de pesquisa de Planck com o programa de pesquisa de Boltzmann e, seria inevitável que Planck não acompanhasse os principais resultados de Boltzmann, uma vez que este já introduzira novas perspectivas teóricas provenientes de seus estudos em teoria cinética dos gases e interpretação estatística da segunda lei da termodinâmica (BOLTZMANN, 2012), principalmente derivadas das teorias de Maxwell, Clausius e Helmholtz.

Na seção seguinte: *A absorção de feixes não homogêneos de raios X*, Fowler discute a possibilidade de aplicar seus resultados na análise das curvas dos feixes dos raios X não homogêneos, sugestão dada por Charles Galton Darwin (1887-1962), físico inglês e neto de Charles Darwin, que concluiu seu doutorado sob a orientação de Ernest Rutherford (1871-1937) e Niels Bohr (1885-1962). Darwin traduziu o artigo de Poincaré de 1912 para o inglês. Em Navarro (2009), há um estudo importante sobre a recepção da teoria quântica na Inglaterra e, Darwin foi seu arauto. Fowler parte da equação matemática que relaciona a intensidade da absorção dos feixes de raios X monocromáticos e a espessura de uma camada superficial - $I(x) = I_0 e^{-\mu x}$, onde μ é o coeficiente de absorção dos raios para um dado comprimento de onda. De acordo com as pesquisas da época, os raios X eram vistos como um conjunto de raios catódicos, um feixe de partículas. No livro Becquerel e a descoberta da radioatividade: uma análise crítica, Henry Dam entrevista Röntgen, no final de 1896 sobre a descoberta dos raios X (MARTINS, 2012, pp. 19-20). Para Fowler, a radiação de um raio X em um tubo consiste de radiação com uma distribuição contínua de intensidade sobre uma faixa de comprimentos de onda ou de valores de μ , representando uma linha do espectro quando o anticatodo é excitado. Matematicamente, Fowler definiu em termos integrais da seguinte forma: $I(x) = \int_0^\infty e^{-\mu x} d\psi(\mu)$, com $\psi(\mu)$ satisfazendo a função W. O problema, de acordo com Fowler é determinar $\psi(\mu)$, ou seja, a distribuição das intensidades de energia a partir de valores conhecidos de $I(x)$. Fowler menciona a generalização da distribuição estelar de Karl Schwarzschild, astrônomo alemão (1873-1916), que fora utilizada por Eddington em seu livro - *Stellar Movements and the Structure of the Universe*, como uma solução mais complicada. (FOWLER, 1921, p. 470).

O método consiste essencialmente em utilizar a integral de Mellin (Robert Hjalmar Mellin - matemático Finlandês - ((1854-1933))), demonstrada pelo teorema II (ibid., pp. 466-469) e que consiste em construir, a partir de $I(x)$, uma outra função $J(q)$, por exemplo,

conhecida como uma função complexa de q . Assim, a nova função terá o aspecto de :

$$J(q) = \int_0^{\infty} I(x)x^{q-1}dx, \text{ com } [R(q) > 0] \quad (68)$$

Mas, a função $I(x)$ pode ser escrita como uma integral entre $\mu_0 \rightarrow \infty$, ou seja,

$$I(x) = \int_{\mu_0}^{\infty} e^{-\mu x} d\psi(\mu) \quad (69)$$

Se x tende para o infinito, obtém-se

$$I(x) = \underline{O}(e^{-\mu_0 x}) \quad (70)$$

Por expansão em série, tem-se a forma:

$$J(q) = \int_0^{\infty} x^{q-1} dx \int_{\mu_0}^{\infty} e^{-\mu x} d\psi(\mu) \quad (71)$$

Fowler aplica o teorema II novamente para encontrar uma solução numérica para a integral $J(q)$ e uma justificativa física para o problema da radiação (raios X). Ao final ele conclui que:

In this paper I have attempted to fill up a distinct gap in Poincaré's discussion of the necessity for quanta. It is at once clear that a mild form of Stieltjes' integral is a necessary instrument for this purpose; such integrals appear to occur naturally in other physical problems. The machinery of Fourier's integral theorem generalised in such a direction is thus of some importance; it is evident that the theorem must be true under much wider conditions than those under which I have proved it, and I recommend its more complete discussion to those who are interested in this branch of pure mathematics. (FOWLER, 1921, p. 471).

Neste artigo, eu tentei preencher uma lacuna que faltava na discussão de Poincaré sobre a necessidade dos quanta. É claro que uma forma discreta da integral de Stieltjes é um instrumento necessário para esse propósito; tais integrais parecem ocorrer naturalmente em outros problemas físicos. A maquinaria do teorema integral de Fourier generalizado em determinado ponto é de alguma importância; é evidente que o teorema deve ser verdadeiro em condições muito mais amplas do que aquelas sob as quais eu provei aqui, e eu recomendo sua discussão mais completa para aqueles que estão interessados neste ramo da matemática pura. (FOWLER, 1921, p. 471).

O artigo de Fowler é uma contribuição importante da física-matemática inglesa para o problema da radiação, principalmente para hipótese de Planck da radiação do corpo

negro. Este artigo amplia os horizontes da solução original de Poincaré de 1912, a despeito da crítica feita por Planck em seu artigo de 1915 e tenta por meio da generalização da integral de Fourier-Mellin (Teoremas I e II) dar uma justificativa física para o problema das descontinuidades a partir da integral de Stieltjes.

CAPÍTULO 04

4 SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL COMO OBJETO DE APRENDIZAGEM

4.1 Introdução

Neste capítulo utilizaremos as simulações computacionais de alguns fenômenos físicos como objeto de aprendizagem com o objetivo de proporcionar ao estudante uma compreensão melhor de um determinado conceito físico, após uma sequência didática em que houve uma exposição teórica. Nos capítulos anteriores o objeto de aprendizagem foi a análise histórica a partir da publicação científica. O aspecto histórico da evolução de um determinado conceito na ciência e o modelo matemático, principalmente na física, muitas vezes abstrato, não podem estar dissociados. Embora, uma determinada teoria percorra caminhos diversos e, conseqüentemente demore décadas ou mesmo séculos para se consolidar, não se pode no processo de ensino e de aprendizagem das ciências da natureza negligenciar as relações entre a indução e a dedução matemáticas, pois, este aspecto faz parte do raciocínio lógico do estudante, embora, ele não o tenha bem desenvolvido.

De acordo com Pietrocola & Brockington (2003), havendo a necessidade de inserção de Física Moderna e Contemporânea no Ensino Médio, é importante identificar de forma correta que tipos de recursos: sites, simulações e animações podem ser úteis para uma exposição sequencial para o estudante. Os recursos intelectuais dispendidos para a compreensão da física moderna, da física quântica, por exemplo, são a priori muito mais intensos do que quando se tenta compreender a mecânica clássica. Newton utilizou a medida de corpos ponderáveis, a mecânica quântica trabalha com observáveis, algo extremamente abstrato. Embora Newton e Leibniz tenham inventado o cálculo diferencial e integral e, Newton tenha trabalhado com os aspectos probabilísticos na matemática, seus desenvolvimentos posteriores chegaram a um nível de complexidade que o aprimoramento dos computadores foi inevitável. Por outro lado, em Pietrocola (1999), há nítida exploração da discussão do aspecto da formulação do modelo teórico na construção do pensamento na filosofia natural.

Ao longo do artigo, os autores citam vários sites como fontes de ferramentas computacionais, para serem utilizados em sala de aula pelo professor. Nesta tese estamos utilizando somente as simulações originadas do site www.wolfram.com, para ilustrar explicações dos capítulos anteriores. Aqui o objetivo central são as simulações envolvendo a teoria do calor (termodinâmica) na mecânica estatística de Boltzmann, o teorema da recorrência de Poincaré que fundamentaram, a partir da termodinâmica, a hipótese quântica de Max Planck. Como Boltzmann sofreu forte influência de Maxwell, utilizamos a simulação da distribuição de velocidades de Maxwell para justificar a teoria cinética dos Gases. Outras simulações foram utilizadas para ilustrar, do ponto de vista computacional o desenvolvimento histórico, por exemplo, a lei da gravitação de Newton, a lei do gás de Gay-Lussac e gráficos simples que podem ser construídos ou simulados pelo estudante

com o auxílio do professor.

4.2 Aplicações do *Mathematica* como objetos de aprendizagem no ensino de física

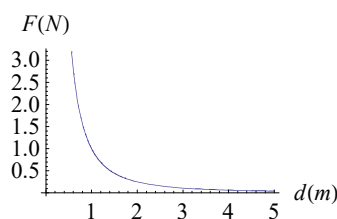
De acordo com (COSTA et al, 2016), a utilização dos vários recursos tecnológicos na sala de aula deve considerar as mudanças provocadas em relação à prática do professor no ensino de sua disciplina específica e também as mudanças de paradigma ocasionadas pelas novas formas de ensinar que são capazes de favorecer a aprendizagem (COSTA ET ALL, 2016, p. 334). Segundo os autores, tais objetos de aprendizagem têm se tornado cada vez mais foco de estudo nos últimos anos. Eles são classificados como qualquer entidade digital que possa ser reutilizada para dar suporte ao aprendizado, ou seja, é um elemento de um novo tipo de instrução com base em computador e no paradigma de orientação a objetos utilizados na área da computação. Desta forma, podem ser chamados de OED (Objetos Educacionais Digitais) ou simplesmente OE (Objetos Educacionais). Nas seções abaixo relacionamos três objetos educacionais digitais para ilustrar a ideia de simulação. Porém, no apêndice B, pode-se observar a construção de um OED por um estudante de graduação. Estes objetos possuem o código fonte, que pode ser construído utilizando funções específicas do software que se utiliza e a imagem visual dinâmica. Caberá ao professor, decidir em que momento estes objetos podem ser utilizados numa sequência didática ou serem construídos pelo estudante na resolução de uma situação-problema.

No capítulo 1, descrevemos resumidamente a lei de Newton da ação à distância e as percepções que ele tinha em relação ao ar e ao éter. Abaixo, mostramos que o software *Mathematica* pode ser utilizado como uma ferramenta na construção gráfica. De maneira geral, os livros didáticos não trazem uma discussão aprofundada historicamente da expressão da ação à distância, portanto, para o professor que tenha um conhecimento limitado em História da Ciência, ou que não se preocupe com as questões históricas, seria mais difícil mostrar para os estudantes que havia em Newton uma preocupação com o éter na propagação da força (*vis viva*). Por outro lado, podemos construir, a partir do software, o gráfico básico desta função $F(d)=1/d^2$, como aparece na maioria dos livros didáticos.

`Plot[1 / d^2, {d, 0, 5}, AxesLabel -> {d[m], F[N]}, AxesStyle -> Directive[Black, 12]]`

Gráfico 1 - Força em função da distância [F(d)]

Fonte: Software *Mathematica* 9

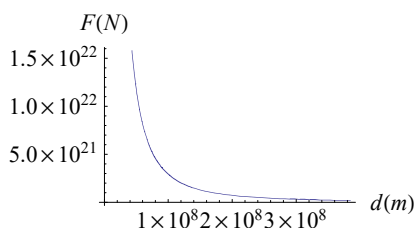


Este gráfico, pode ser construído a partir de outras ferramentas, mas consideramos que o *Mathematica* é mais simples de manusear. Além disso, o gráfico pode ser interativo, permitindo que o estudante possa alterar os limites de plotagem, utilizando a função *manipulate*. No exemplo abaixo, suponhamos que se queira calcular a interação gravitacional entre a Terra e a Lua. Neste caso, o professor deverá informar os valores da massa da Terra ($m \approx 5,972 \times 10^{24}$ kg), da massa da Lua ($m \approx 7,349 \times 10^{22}$ kg), além da constante da gravitação universal ($G \approx 6,674 \times 10^{-11} \text{ N} \cdot \text{m}^2/\text{kg}^2$). Logo, o gráfico com os dados reais teria o aspecto manifestado no gráfico 2, já que a expressão que aparece nos livros didáticos é: $F(d) = GMm/d^2$.

```
Plot[6.674*10^-11*5.972*10^24*7.349*10^22/(d^2), {d, 0, 3.844*10^8}, AxesLabel -> {d[m], F[N]},  
AxesStyle -> Directive[Black, 12]]
```

Gráfico 2 - Força em função da distância para a interação Terra - Lua - [F (d)]

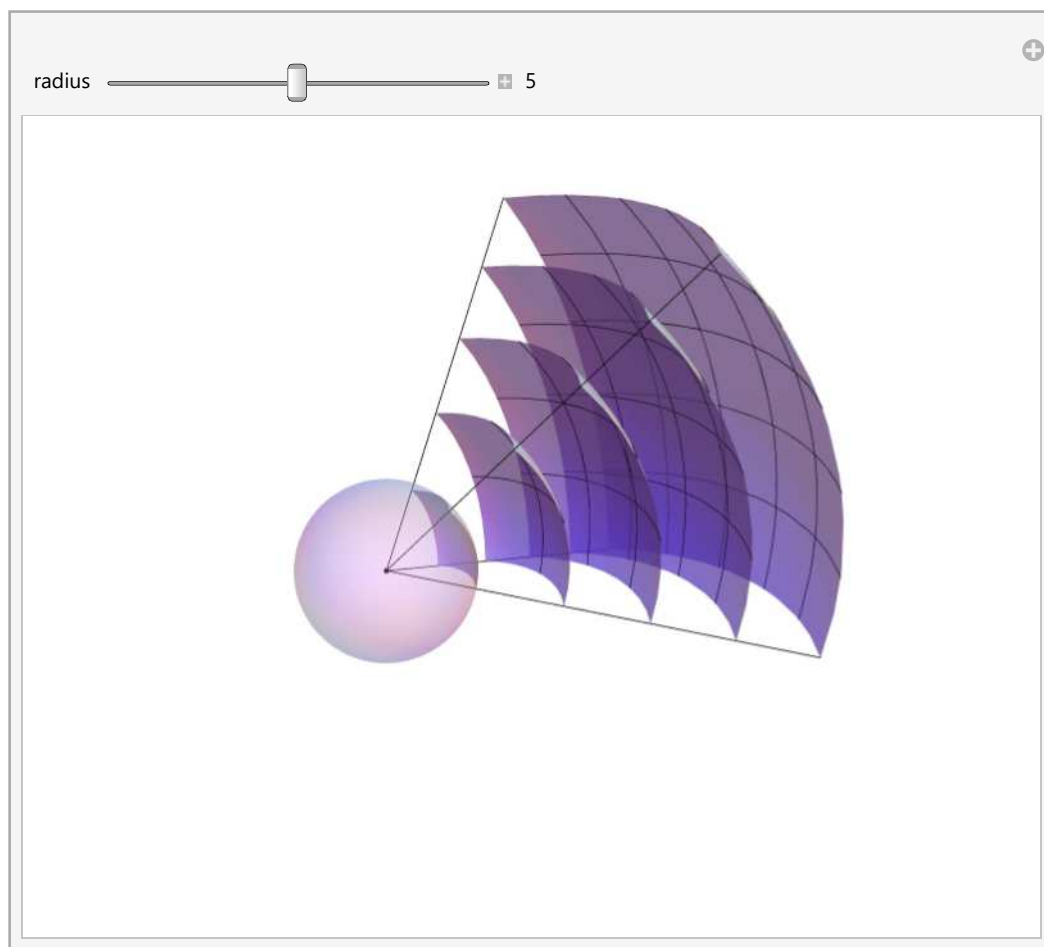
Fonte : Software Mathematica 9



Uma sugestão didática para aprofundamento da compreensão da lei da gravitação universal de Newton, seria apresentar aos estudantes a simulação abaixo. Por exemplo, o gráfico 2 mostra como a força gravitacional varia em função da distância para a interação entre a Terra e a Lua, porém, sem discutir o sistema de coordenadas. Na figura 18, que é uma simulação em coordenadas esféricas, o estudante pode observar a proporção quadrática pela imagem projetada.

Figura 17 - Simulação 1 - Força em função da distância para a interação Terra-Lua em coordenadas esféricas - $[F(d)]$

Fonte: <http://demonstrations.wolfram.com/InverseSquareLaws/>



De acordo com a simulação acima, desenvolvida por Enrique Zeleny V. (2011), têm-se uma ideia do porque os fenômenos da gravidade, força eletrostática e luminosidade são inversamente proporcionais ao quadrado da distância. De acordo com a demonstração, uma área projetada do centro da esfera cresce proporcionalmente com o quadrado da distância. Nota-se que um gráfico simplificado exige muito menos funções do *Mathematica* e muito menos informações paramétricas. Enquanto, num gráfico simplificado exige-se apenas uma função (Plot), na simulação têm-se muito mais funções, por exemplo: Manipulate, Show, Graphics 3D, etc., ou seja, a cada novo colchete aberto surge uma nova função do *Mathematica*. Além disso, o sistema de coordenadas deixa de

ser cartesiano e a passa a ser esférico, de acordo com a simetria esférica aproximada da Terra.

Uma situação-problema que poderia ser proposta para o estudante resolver, seria a construção de uma simulação utilizando a função *Manipulate* para o Sistema Solar, onde dois parâmetros pudessem variar: a massa dos planetas e a distância destes em relação ao Sol. Nos parágrafos abaixo, mostraremos como utilizar a função *Manipulate*.

Seguindo a mesma linha de raciocínio da utilização do software *Mathematica* aplicado à Força Gravitacional da teoria de Newton, exemplificada acima, também podemos utilizá-lo como ferramenta de aprendizagem de uma lei empírica, no caso, a lei de Gay-Lussac para fluidos, discutida no capítulo 1 sob o ponto de vista histórico. O físico e químico Francês realizou alguns experimentos onde analisou a velocidade de escoamento de alguns fluidos. Abaixo mostraremos como o compilador *Mathematica* pode ser trabalhado em sala de aula na construção de gráficos pelos estudantes a partir das tabelas produzidas no artigo publicado por Gay-Lussac (1806). Desta maneira, a simulação pode ser utilizada como recurso didático. De acordo com a definição dada por Gay-Lussac, a expressão matemática poderia ser escrita como a função abaixo.

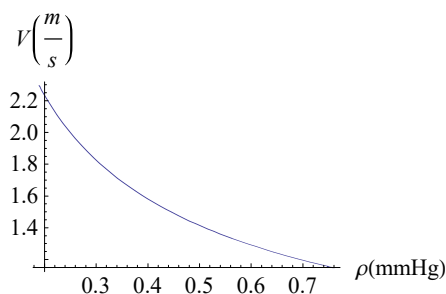
$$V(\rho) = \frac{1}{\sqrt{\rho}} \quad (72)$$

Literalmente o enunciado seria, de acordo com Gay-Lussac: “Então, se observarmos, nos experimentos, que os tempos de escoamento são iguais, e tomando os orifícios iguais, funcionará como as raízes quadradas das densidades.” (GAY-LUSSAC, 1806, p.192).

Um vez definida a lei empírica, pode-se utilizar o software *Mathematica* para determinar graficamente o comportamento do gás em função de sua densidade volumétrica, a partir da tabela 1.1 da seção 1.4.3, onde se tem o valor máximo e mínimo da medida do barômetro.

```
Plot[1/Sqrt[ρ], {ρ, 0.76, 0.19}, AxesLabel -> {ρ[mmHg], V[m/s]},
     AxesStyle -> Directive[Black, 12]]
```

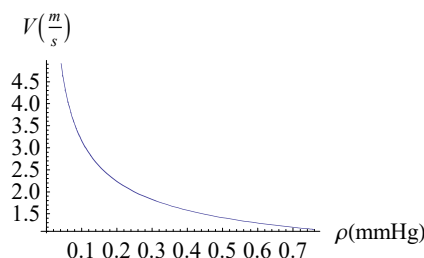
Gráfico 3 - Velocidade em função da densidade do gás
(intervalo de plotagem da Tabela-1, seção 1.4.3) $[v(\rho)]$
Fonte: Software *Mathematica* 9



$\text{Plot}\left[\frac{1}{\sqrt{\rho}}, \{\rho, 0.76, 0.0\}, \text{AxesLabel} \rightarrow \{\rho[\text{mmHg}], V[\text{m/s}]\},\right.$
 $\left. \text{AxesStyle} \rightarrow \text{Directive}[\text{Black}, 12]\right]$

Gráfico 4 - Velocidade em função da densidade do gás
(intervalo de plotagem da Tabela-1, seção 1.4.3) $[v(\rho)]$

Fonte: Software *Mathematica* 9



De acordo com os gráficos acima podemos verificar qual é o comportamento da velocidade de escoamento do ar em função da sua densidade volumétrica. Aplicando o conceito de derivada podemos obter a função da aceleração do gás e descrever seu comportamento graficamente.

$$D\left[\frac{1}{\sqrt{\rho}}, \rho\right]$$

$$a(\rho) = -\frac{1}{2\rho^{3/2}} \quad (73)$$

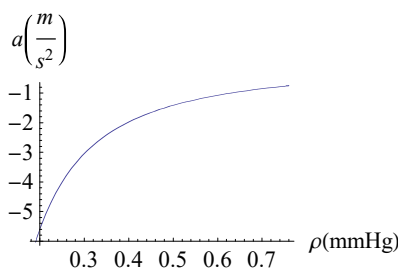
Plotando o gráfico da aceleração da função derivada acima, podemos comparar duas variáveis dinâmicas importantes dentro da física, a velocidade e a aceleração.

$$\text{Plot}\left[-\frac{1}{2\rho^{3/2}}, \{\rho, 0.19, 0.76\},\right.$$

$\left. \text{AxesLabel} \rightarrow \{\rho[\text{mmHg}], a[\text{m/s}^2]\}, \text{AxesStyle} \rightarrow \text{Directive}[\text{Black}, 12]\right]$

Gráfico 5 - Aceleração em função da densidade do gás
(intervalo de plotagem da Tabela-1, seção 1.4.3) $[a(\rho)]$

Fonte: Software *Mathematica* 9



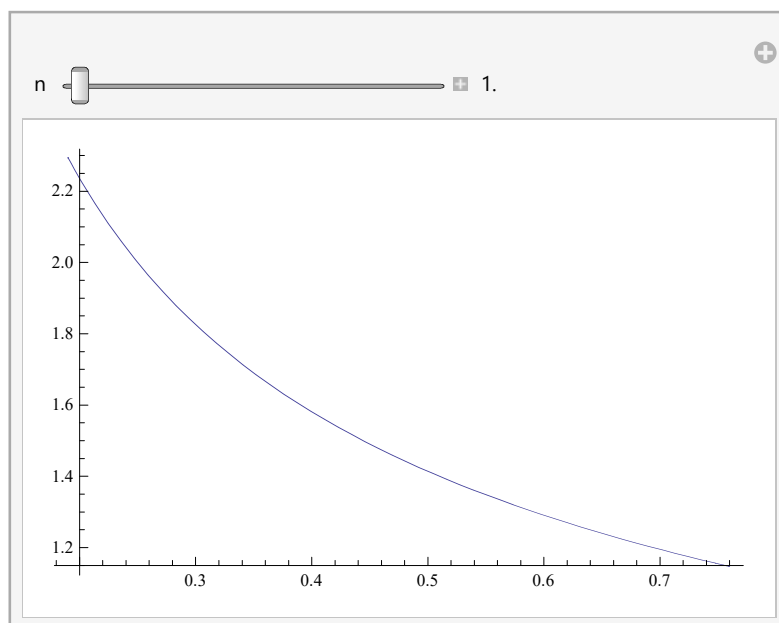
Obviamente Gay-Lussac não possuía os recursos da análise computacional que os

estudantes de nível médio e superior possuem hoje. Entendemos, então, ser possível a partir da compreensão histórica da obtenção de uma lei empírica construir argumentos científicos a partir de tal lei e, com modelos matemáticos propostos pelos cientistas avançar na compreensão da metodologia da ciência, a partir das simulações computacionais. Utilizamos apenas a função *Plot* e *Derivative* (') nas figuras gráficas acima, esta última representada pela letra *D*. O software não exige mais do que o domínio dos argumentos que estão arquivados em sua biblioteca e, por tratar-se de um compilador, pode-se alterar a função texto (alt7) para a função input (alt9) e obter resultados computacionais. No exemplo abaixo inserimos a função *Manipulate* juntamente com *Plot* para mostrar como tornar dinâmica a apresentação gráfica das funções $v[\rho]$ e $a[\rho]$. Na figura abaixo também aparece a função *Appearance* cujo significado, exemplos e aplicações podem ser encontrados na biblioteca do software de acordo com o seguinte tutorial: Ir à barra do Menu em *Help* e localizar *Documentation Center* e inserir o termo *Appearance* no campo de pesquisa. A função “*Labeled*” cria o *frame* (quadro) da figura gráfica.

$$\text{Manipulate}\left[\text{Plot}\left[\frac{1}{n\sqrt{\rho}}, \{\rho, 0.76, 0.19\}\right], \{n, 1, 20, \text{Appearance} \rightarrow \text{"Labeled"}\}\right]$$

Figura 18 - Simulação 2 - Velocidade em função da densidade do gás
(intervalo de plotagem da Tabela-1, seção 1.4.3) $[v(\rho)]$

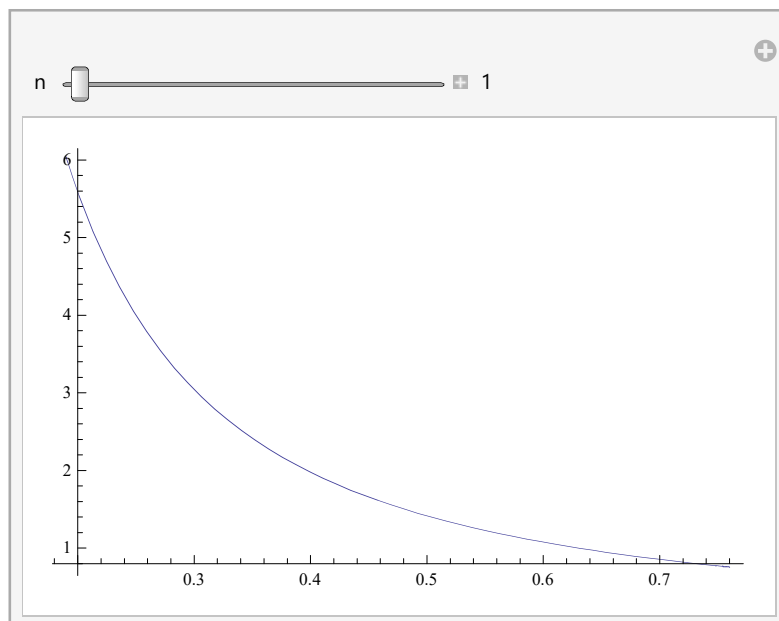
Fonte : Software *Mathematica* 9



O próximo passo é inserir a exemplo da figura logo acima a função $a(\rho) = -\frac{1}{2\rho^{3/2}}$ e apresentar de forma dinâmica a função da aceleração.

Manipulate[Plot[$\frac{1}{2 n \sqrt{\rho^3}}$, { ρ , 0.76, 0.19}], {n, 1, 20, Appearance → "Labeled"}]

Figura 19 - Simulação 3 - Aceleração em função da densidade do gás
(intervalo de plotagem da Tabela-1, seção 1.4.3) [$a(\rho)$]
Fonte: Software *Mathematica* 9



Com estes dois exemplos de computação é possível transferir para a física contemporânea os argumentos empíricos obtidos por Gay-Lussac em sua tentativa de compreender a ideia do calórico e a transferência de calor nos processos termodinâmicos. Embora saibamos que é extremamente difícil e complexo aplicar a metodologia histórica e filosófica como ferramenta nos processos de ensino e de aprendizagem no ensino de ciências. Consideramos que a modelagem matemática pode tornar mais compreensível para o estudante de nível superior, os argumentos experimentais de cientistas do passado. Em situações mais simples o estudante de nível médio também pode utilizar estes recursos. No prefácio do livro *Chemistry Education and Contributions from History and Philosophy of Science* (NIAZ, 2016), o seguinte argumento em relação à HPS é caracterizado:

The idea of relying on the history and philosophy of science in order to facilitate the teaching and learning of science is not new. Nevertheless, as this book by Mansoor Niaz shows, we are still far from making a good use of what history and philosophy of science can contribute to chemistry education (I can confirm that this is the case for biology education, too). As several scholars have repeatedly noted, history and philosophy of science provide solid foundations and frameworks for developing teaching materials that would facilitate understanding of science concepts and nature of science. However, teachers have difficulties in mastering this kind of material, and textbook authors usually do not include much historical information besides

biographical details and historical vignettes. As a result the teaching of science is quite often ahistorical, in the sense that it does not provide students with an authentic view of how scientific concepts were created, how empirical evidence was acquired in order to support or reject hypotheses, or how scientific theories evolved or were replaced by others over time. (NIAZ, 2016, p. vii).

A ideia de confiar na história e na filosofia da ciência para facilitar o ensino e a aprendizagem da ciência não é nova. Mesmo assim, como é mostrado por este livro de Mansoor Niaz, nós estamos ainda longe de fazer um bom uso de como a história e a filosofia da ciência podem contribuir para a educação em química (Eu posso confirmar isso para o caso da educação em biologia, também). Como vários estudiosos têm observado repetidamente, a história e a filosofia da ciência fornecem fundamentos sólidos e imagens para o desenvolvimento de materiais pedagógicos que poderiam facilitar o entendimento dos conceitos e da natureza da ciência. No entanto, os professores apresentam dificuldades em dominar esse tipo de material, e autores de livros didáticos não incluem muita informação histórica, além de detalhes biográficos e vinhetas históricas. Como resultado, o ensino de ciências torna-se muitas vezes a-histórico, no sentido de que não fornece uma visão autêntica de como os conceitos científicos foram criados, de como a evidência empírica foi adquirida para apoiar ou rejeitar hipóteses, ou como as teorias científicas evoluíram ou foram substituídas por outras ao longo do tempo (NIAZ, 2016, p. vii).

A análise acurada do texto acima é importante do ponto de vista da concepção do uso da ferramenta HPS (História e Filosofia da Ciência) no ensino de ciências, porém, sabemos que outros aspectos estão envolvidos, por exemplo, interesses específicos da sociedade num determinado período histórico e suas implicações na formação da civilização moderna e contemporânea. Como utilizar a ciência e seus conceitos para aprender a resolver problemas práticos, de caráter tecnológico, talvez seja a tônica das sociedades atuais. Porém, os aspectos epistemológicos são fundamentais para demarcar os limites entre um e outro modelo teórico. No trecho acima temos evidências claras das dificuldades na utilização da HPS no ensino de ciências quando sob a responsabilidade do professor recai a aplicação da produção textual dos pesquisadores em História e Filosofia da Ciência; como escolher o momento preciso durante um curso básico de ciências (Física, Química ou Biologia) para introduzir este aspecto da aprendizagem? A priori, o professor das disciplinas de ensino de ciências devem estar extremamente familiarizados com a evolução histórica das ciências, o que não é nada simples; a posteriori devem ser capacitados na produção de seus próprios textos sobre História e Filosofia da Ciência, procurando introduzir o estudante no universo crítico que representa as concepções científicas, suas controvérsias e seus dissidentes. O aspecto da “dissidência” pode ser observado na defesa de Gay-Lussac da existência do calórico e a transmissão do calor nos processos termodinâmicos dos gases a partir dos seus resultados empíricos e a posterior mudança de rota que ocorreu com os experimentos do Conde de Rumford com canhões; sendo o principal oponente do fluído calórico na transmissão do calor. De acordo com os resultados experimentais, a existência de um fluído calórico estava em contradição com a ideia de que

um corpo que está a uma temperatura mais elevada deve diminuir sua temperatura enquanto, o de temperatura mais baixa deve aumentar.

Ampliando a ideia de que a utilização da HPS pode contribuir com o desenvolvimento educacional no ensino de ciências, porém, sendo sozinha insuficiente, mas necessária, defendemos a ideia de que a modelagem matemática pode ajudar a melhorar e ampliar o horizonte da HPS, permitindo que tanto professores como estudantes possam construir argumentos científicos a partir da compreensão dos signos matemáticos, ou seja, a implementação da linguagem simbólica pode servir como síntese de compreensão, uma vez que o cálculo está implícito no processo lógico-racional da aprendizagem. Em resumo, é inevitável que a mente não meça, não calcule e não compute dados.

Damos abaixo um exemplo mais elaborado sobre o modelo de gás de Gay-Lussac com a utilização do software *Mathematica*, construído por Alla Ahmad, e que pode ser localizado no site de acordo com o link em: (<http://demonstrations.wolfram.com/>)

A simulação denominada - Gay-Lussac's for an ideal Gas, difere dos exemplos que demos acima e, é descrita pelo autor da seguinte maneira: “Gay-Lussac's law states that the temperature and pressure of a gas are linearly related. As the temperature increases, so does the pressure, as shown in the plot. The graphic gives an idealized picture of the molecular motion associated with changes of temperature and pressure” - “A lei de estado de Gay-Lussac estabelece que a temperatura e a pressão de um gás estão linearmente relacionadas. Como a temperatura aumenta, o mesmo ocorre com a pressão como é mostrado no gráfico. Este mostra uma figura idealizada do movimento molecular associado com as mudanças de temperatura e de pressão”. Abaixo mostramos duas imagens estatísticas da simulação proposta por Alla Ahmad. A lei de Gay-Lussac ou lei de Amontons para um gás ideal, afirma que a temperatura e a pressão de um gás ideal estão linearmente relacionadas. À medida que a temperatura aumenta, o mesmo acontece com a pressão, como mostrado na simulação e, de acordo com o código fonte de criação. O gráfico fornece uma imagem idealizada do movimento molecular associado a mudanças de temperatura e pressão.

```

Manipulate[Module[{p1, t1, flame1, flame2, flame3, fire}, p1 = 3; t1 = 2;
  p2[p1_, t1_, t2_] = (p1 * t2) / t1; flame1 = {{Red, Disk[{0, -7}, 1]},
    {Red, Polygon[{{-.88, -6.5}, {0, -5.3}, {.88, -6.5}}]}};
  flame2 = {{Orange, Disk[{0, -7}, 1]},
    {Orange, Polygon[{{-.88, -6.5}, {0, -5.3}, {.88, -6.5}}]}};
  flame3 = {{Yellow, Disk[{0, -7}, 1]},
    {Yellow, Polygon[{{-.88, -6.5}, {0, -5.3}, {.88, -6.5}}]}};
  fire = {{flame1}, {Translate[Scale[flame2, .6], {0, -.2}]},
    {Translate[Scale[flame3, .3], {0, -.4}]}];
  If[w == 0, Grid[{{ThermometerGauge[t2, {0, 100}, GaugeLabels -> "temperature",
    ImageSize -> {58, 270}], " ", AngularGauge[p2[p1, t1, t2], {0, 150},
    GaugeMarkers -> Placed[ChartElementData["Sector"], "DivisionInterval"],
    GaugeStyle -> Darker[Blue], GaugeFaceStyle -> LightBlue, GaugeLabels ->
    "pressure"], Row[{Graphics[{Gray, Rectangle[{-5, -5}, {10, 5}],
    {White, Rectangle[{-4, -4}, {9, 4}]}, {If[t2 > 30, fire], {If[t2 > 2,
    Translate[fire, {2.5, 0}]}], {If[t2 > 30, Translate[fire, {5, 0}]}],
    {If[t2 > 60, Translate[fire, {7.5, 0}]}], {If[t2 > 90, Translate[
    fire, {10, 0}]}], {If[t2 > 60, Translate[fire, {-2.5, 0}]}],
    {If[t2 > 90, Translate[fire, {-5, 0}]}], {Blend[{Black, Red}, t2 / 100],
    Disk[{-3.5 + 12 Sin[Dynamic[Clock[{0, Pi}, 60 / t2]]], 0}, .5]},
    {Blend[{Black, Red}, t2 / 100], Disk[{2.5, -3.5 + 7 Sin[Dynamic[
    Clock[{0, Pi}, 50 / t2]]], .5]}, {Blend[{Black, Red}, t2 / 100],
    Disk[{-3.5 + 12 Sin[Dynamic[Clock[{0, Pi}, 70 / t2]]],
    -3.5 + 7 Sin[Dynamic[Clock[{0, Pi}, 70 / t2]]], .5]}, {Blend[{Black,
    Red}, t2 / 100], Disk[{8.5 - 12 Sin[Dynamic[Clock[{0, Pi}, 65 / t2]]],
    -3.5 + 7 Sin[Dynamic[Clock[{0, Pi}, 65 / t2]]], .5]}],
    PlotRange -> {{-6.5, 11.5}, {-9, 5.5}}, ImageSize -> {270, 270}} ]}],
  Column[{Row[{Style[StandardForm[Text@"initial pressure" /
    Text@"initial temperature"], 18], " = ",
    Style[StandardForm[Text@"final pressure" / Text@"final temperature"],
    18]}], Row[{Style[Text@"or", 18]}],
  Row[{Style[StandardForm[Text@"pressure" / Text@"temperature"], 18],
    " = ", Style[Text@"constant", 18]}],
  Row[{With[{tf = t2}, Plot[p2[p1, t1, t2], {t2, 1, tf},
    AxesLabel -> {"temperature (DegreeC)", "pressure (atm)"},
    PlotRange -> {{0, 100}, {0, 150}}, ImageSize -> {500, 240}]]]]],
{{t2, 50, "temperature (DegreeC)"},
  2,
  100,
  1,
  Appearance ->
    "Labeled"}, {{w,
  0,
  "show"},
{0 -> "graphic",
  1 -> "plot"},
ControlType -> Setter}, ContentSize ->
{590,
  350},
ControlPlacement -> Top ]

```

Figura 20 - Simulação 4 - Lei de Gay-Lussac para um gás ideal
 Fonte: <http://demonstrations.wolfram.com/GayLussacsOrAmontonssLawForAnIdealGas/>

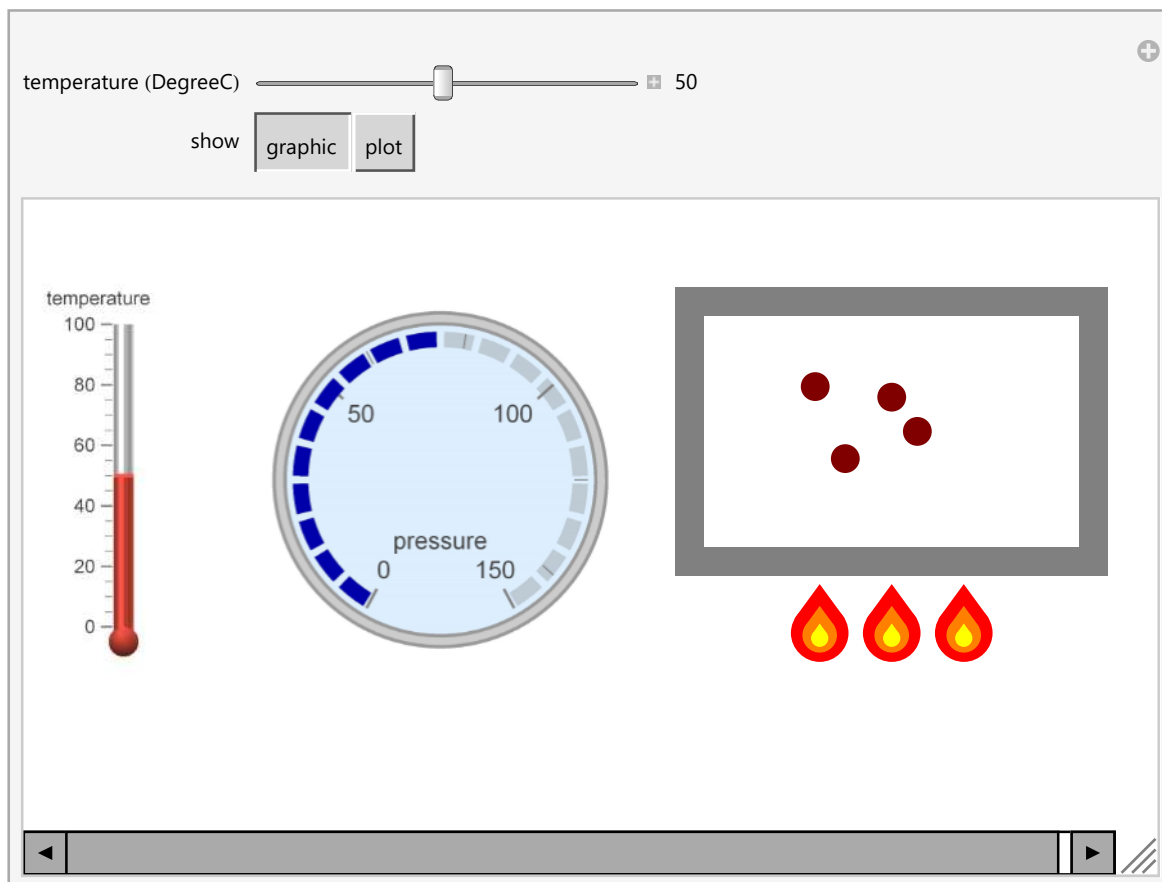
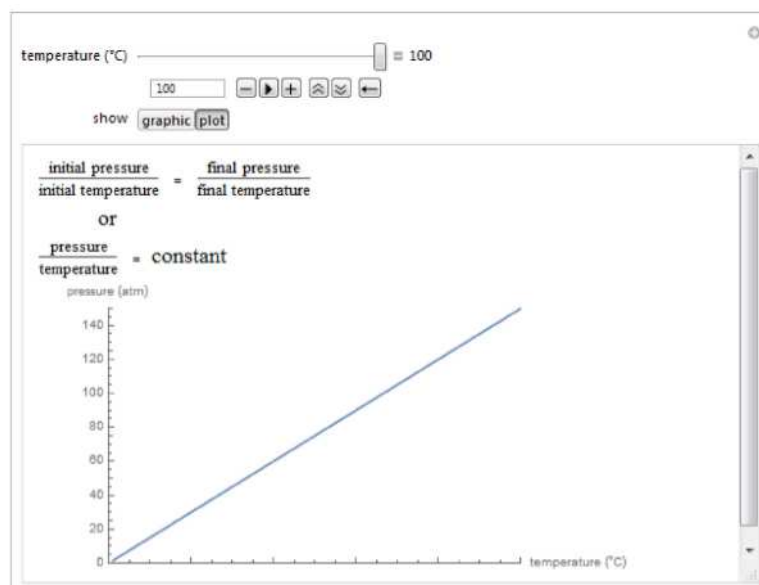


Figura 21 - Gráfico mostrando o comportamento linear da lei de Gay-Lussac para um gás ideal
 Fonte: <http://demonstrations.wolfram.com/GayLussacsOrAmontonssLawForAnIdealGas/>



As figuras acima, mostrando a lei de Gay-Lussac ou Amontons, para um gás ideal,

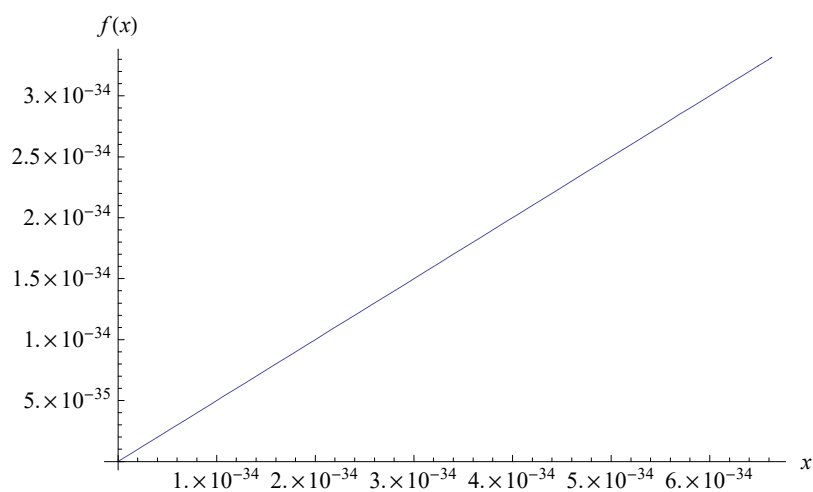
diferem da lei empírica obtida pelo químico francês para a velocidade de escoamento do ar de um recipiente para outro. Com esta comparação queremos mostrar a diferença entre a evolução histórica da descoberta de uma lei física, seus pressupostos e suas conclusões em relação à observação do comportamento do fenômeno na natureza. Esta simulação que trata do comportamento de um gás ideal confinado em um determinado recipiente está mais próxima do que os estudantes estão acostumados hoje ao se depararem com os materiais didáticos, que, em muitos casos não apresentam uma visão crítica do ponto de vista da evolução histórica da produção científica, ou seja, a impressão que temos é que somente restou isso da produção científica de Gay-Lussac; sua defesa do calórico como mecanismo transmissor de energia e seus experimentos parecem não possuir a menor relevância para o ensino de ciências, da física e da química neste caso. Esta característica de tornar a evolução dos conceitos de forma muito simplificada pode dificultar a relação entre o ensino e a aprendizagem, não permitindo sequer ao professor uma compreensão detalhada do porque tal conceito apareceu ou desapareceu da formulação do modelo teórico. Além disso, neste artigo de Gay-Lussac que analisamos no capítulo 1, está bem claro que a hipótese proposta é de que a velocidade é inversamente proporcional ao inverso da raiz quadrada da densidade volumétrica do gás, enquanto na simulação o comportamento gráfico do gás mostra a pressão variando linearmente com a temperatura do gás. Há muitos exemplos em que se pode utilizar as simulações com o software *Mathematica*, cujos detalhes de sua aplicação para o ensino de física moderna são cada vez mais necessários, tendo em vista que a construção experimental é dispendiosa e de grande dificuldade.

No capítulo 2, descrevemos aspectos históricos fundamentais do conceito de entropia desenvolvido por Boltzmann a partir da introdução deste conceito por Clausius. Podemos, novamente utilizar o software *Mathematica* para relacionar a História da Ciência com um Objeto de Aprendizagem Computacional. Por exemplo, podemos analisar a função de distribuição de velocidades de Maxwell do ponto de vista gráfico e da simulação. Dada a função abaixo, podemos plotar o gráfico e simular a situação física computacionalmente.

$$f(x, t) = (\text{constante}) \sqrt{x} e^{-hx}$$

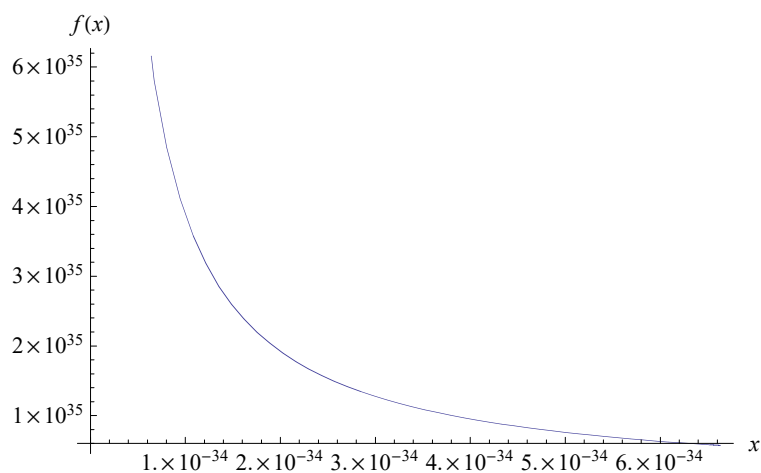
```
Plot[x^1/2 Exp[-x], {x, 0, 6.63 * 10^-34},
AxesLabel -> {x, f[x]}, AxesStyle -> Directive[Black, 12]]
```

Gráfico 6 - Curva característica da função exponencial e a constante de Planck

Fonte: Software *Mathematica* 9

```
Plot[x^(-1/2) Exp[-x] Log[x^(-1/2) Exp[-x]], {x, 0, 6.63 * 10^-34},
  AxesLabel -> {x, f[x]}, AxesStyle -> Directive[Black, 12]]
```

Gráfico 7 - Curva característica da função derivada e a constante de Planck

Fonte: Software *Mathematica* 9

Neste caso apenas manipulamos matematicamente a $f(x,t)$ e plotamos o gráfico para $h=1$. A primeira função e o gráfico representariam a função de distribuição de Maxwell, linear, e a segunda função e o gráfico, a implementação de Boltzmann, que é o comportamento da radiação do corpo negro de acordo com Planck. Nas duas próximas seções, podemos observar a lei de distribuição de velocidades de Maxwell, e o comportamento do gás ideal de Boltzmann, com seus respectivos códigos-fonte.

4.3 A distribuição de velocidades de Maxwell

$$P[v_, T_, M_] := 4 \pi \left(\frac{M}{2 \pi R T} \right)^{\frac{3}{2}} v^2 e^{-\frac{M}{2 R T} v^2};$$

$$A[a_, b_, T_, M_] := \int_a^b P[v, T, M] dv;$$

$R = 8.31;$

`Manipulate[ If[a > b, a = b]; If[b < a, b = a];`

`Show[ If[showspeed, {Plot[P[x, c, m], {x,  $\sqrt{\frac{8 R c}{\pi m}}$  - 8,  $\sqrt{\frac{8 R c}{\pi m}}$  + 8},`

`Filling -> Axis, FillingStyle -> Orange,`

`PlotRange -> {{0, 1600}, {0, 0.0048}}, AxesLabel ->`

`{"speed", "probability distribution function"}],`

`Plot[P[x, c, m], {x,  $\sqrt{\frac{2 R c}{m}}$  - 8,  $\sqrt{\frac{2 R c}{m}}$  + 8}, Filling -> Axis,`

`FillingStyle -> Red, PlotRange -> {{0, 1600}, {0, 0.0048}}],`

`Plot[P[x, c, m], {x,  $\sqrt{\frac{3 R c}{m}}$  - 8,  $\sqrt{\frac{3 R c}{m}}$  + 8},`

`Filling -> Axis, FillingStyle -> Darker[Blue],`

`PlotRange -> {{0, 1600}, {0, 0.0048}}], Plot[P[x, c, m],`

`{x, 0, 1650}, RegionFunction -> Function[{x, y}, b > x > a],`

`Filling -> Axis, PlotRange -> {{0, 1200}, {0, 0.0048}}],`

`Plot[P[x, c, m], {x, 0, 1650},`

`PlotRange -> {{0, 1600}, {0, 0.0048}}],`

`{Plot[P[x, c, m], {x, 0, 1650}, RegionFunction ->`

`Function[{x, y}, b > x > a], Filling -> Axis,`

`AxesLabel -> {"speed", "probability distribution function"},`

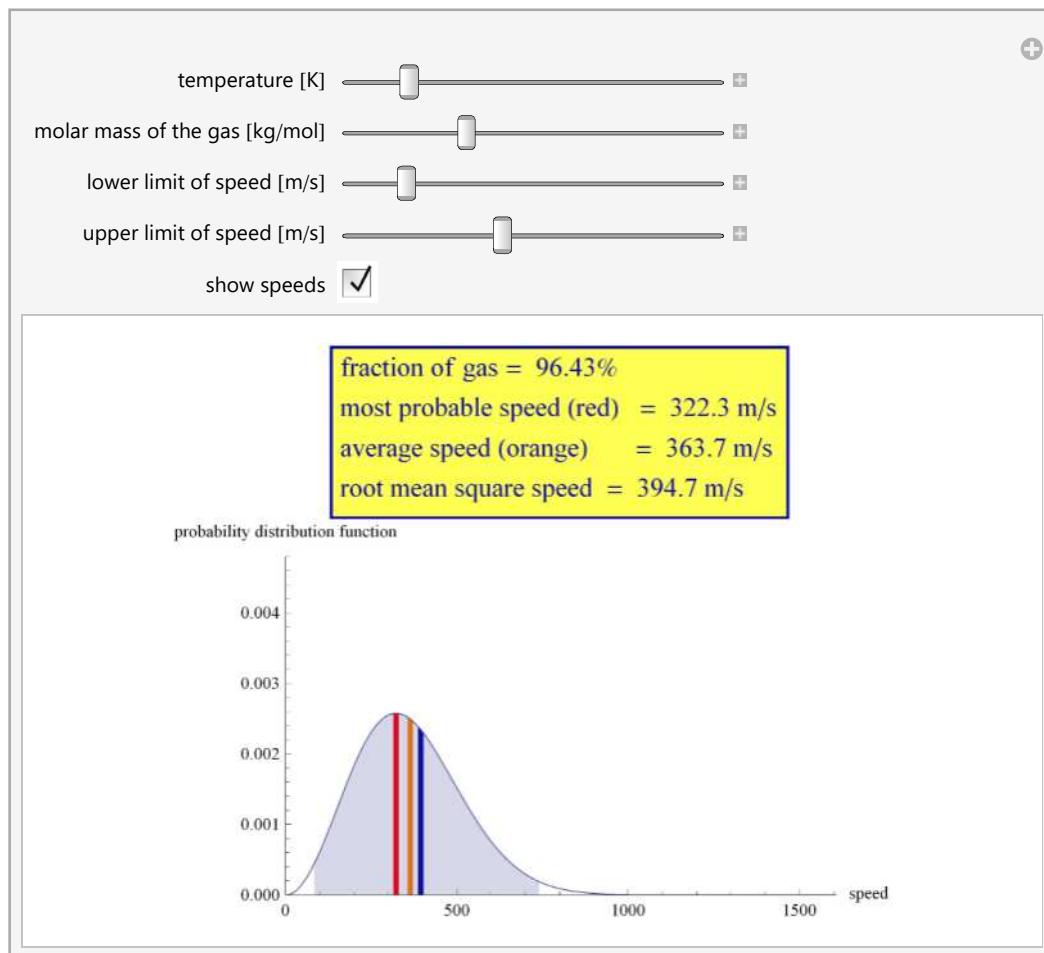
`PlotRange -> {{0, 1200}, {0, 0.0048}}],`

```

Plot[P[x, c, m], {x, 0, 1650},
  PlotRange -> {{0, 1600}, {0, 0.0048}}], PlotLabel ->
Style[Framed[Column[If[showspeed, {Row[{"fraction of gas=",
  NumberForm[100 A[a, b, c, m], {4, 2}], "%"}],
  Row[{"most probable speed (red)=", NumberForm[ $\sqrt{\frac{2 R c}{m}}$ ,
    {4, 1}], " m/s"}], Row[{"average speed (orange)=",
  NumberForm[ $\sqrt{\frac{8 R c}{\pi m}}$ , {4, 1}], " m/s"}],
  Row[{"root mean square speed=", NumberForm[ $\sqrt{\frac{3 R c}{m}}$ ,
    {4, 1}], " m/s"}]], {Row[{"fraction of gas = ",
  NumberForm[100 A[a, b, c, m], {4, 2}], "%"}]}]]],
  14, Darker[Blue], Background -> Lighter[Yellow]],
ImageSize -> {500, 300}],
{{c, 200, "temperature [K]"},
  100,
  800,
  10},
{{m, 0.032, "molar mass of the gas [kg/mol]"},
  0.002,
  0.1,
  0.001},
{{a, 100, "lower limit of speed [m/s]"},
  0,
  b,
  10},
{{b, 500, "upper limit of speed [m/s]"},
  a, 1650, 10},
{{showspeed, False, "show speeds"},
  {True, False}},
SaveDefinitions -> True]

```

Figura 22 - Simulação 5 - Lei de distribuição de velocidades de Maxwell
Fonte: <http://demonstrations.wolfram.com/TheMaxwellSpeedDistribution/>



Esta demonstração mostra um gráfico interativo da lei de Maxwell para a distribuição de velocidade molecular de um gás ideal (1852). Você pode ver um intervalo de velocidade arbitrário (a área azul claro sob o gráfico) e obter a fração de moléculas de gás que correspondem a essas velocidades (na caixa amarela). Ao verificar o botão “mostrar velocidade”, calcula-se a velocidade mais provável (linha vermelha), a velocidade média (linha laranja) e a velocidade quadrática média (linha azul) das moléculas. Observe que a massa molecular padrão é definida para moléculas de oxigênio.

The Maxwell Speed Distribution” from the Wolfram Demonstrations Project

<http://demonstrations.wolfram.com/TheMaxwellSpeedDistribution/> - Contributed by: Jan Fiala.

4.4 O Gás de Boltzmann

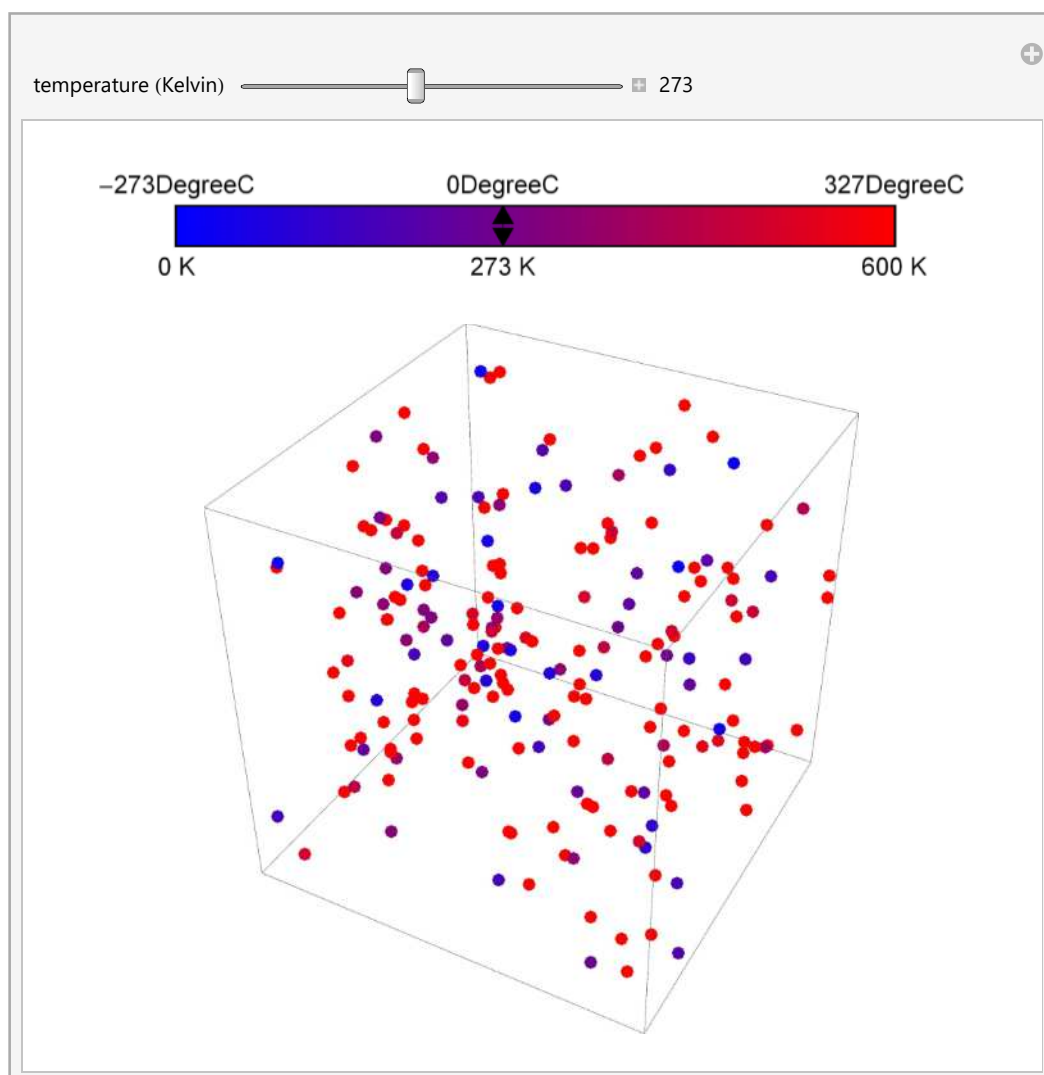
```
r = 0.01;
nAtoms = 200;
Tmin = 0;
Tmax = 600;
tempLabel[T_] := {Line[{{T, 0}, {T, 1}}],
  Text[ToString[T] <> " K", {T, -0.2}, {0, 1}],
  Text[ToString[T - 273] <> "DegreeC", {T, 1.2}, {0, -1}]};
wallReflexion[atom_] := Transpose[
  (Which[#[[1]] < 0 + r, {0 + r, -#[[2]]}, #[[1]] > 1 - r,
    {1 - r, -#[[2]]}, True, #]) & /@ Transpose[atom]];
propagate[T_, atom_] := {atom[[1]] + 0.01  $\sqrt{T/T_{\max}}$  atom[[2]],
  atom[[2]]};
```

```

Manipulate[Module[{ }, If[Length[atoms] < nAtoms,
  atoms = Transpose[{RandomReal[1, {nAtoms, 3}], RandomReal[
    NormalDistribution[0, 1], {nAtoms, 3}]}]];
Column[{ (* temperature scale *)
  Pane[Graphics[{EdgeForm[{Thick, Black}],
    Rectangle[{0, 0}, {Tmax, 1}],
    Raster[{Range[Tmax] / Tmax}, {{0, 0}, {Tmax, 1}},
    ColorFunction -> (Blend[{Blue, Red}, #] &)], tempLabel[0],
    tempLabel[273], tempLabel[Tmax], Polygon[{Offset[{0, 1},
    {temperature, 0}], Offset[{-4, 8}, {temperature, 0}],
    Offset[{4, 8}, {temperature, 0}]}],
    Polygon[{Offset[{0, -1}, {temperature, 1}],
    Offset[{-4, -8}, {temperature, 1}],
    Offset[{4, -8}, {temperature, 1}]}]],
  BaseStyle -> {FontFamily -> "Arial", 13},
  AspectRatio -> .11, ImageSize -> 450],
  {500, 80}, Alignment -> Center],
  (* Boltzmann gas *)
  Pane[Graphics3D[{ PointSize[2 r],
    Point[Dynamic[atoms = wallReflexion /@ atoms;
    atoms = propagate[temperature, #] & /@ atoms;
    First /@ atoms], VertexColors ->
    (Blend[{Blue, Red}, (#[[1]]2 + #[[2]]2 + #[[3]]2)
    temperature / Tmax] & /@ (Last /@ atoms))] },
    PlotRange -> {{0, 1}, {0, 1}, {0, 1}}, ImageSize -> 340],
  {500, 380}, Alignment -> Center]],
  Alignment -> Center] ],
{atoms, {{}}, ControlType -> None}
{{temperature, 273, "temperature (Kelvin)"},
  0, 600, Appearance -> "Labeled"},
SynchronousUpdating -> True, SaveDefinitions -> True ]

```

Figura 23 - Simulação 6 - Gás ideal de Boltzmann
 Fonte: <http://demonstrations.wolfram.com/BoltzmannGas/>



Discussão: Mantivemos o objeto de aprendizagem, a simulação do gás “proposto” por Boltzmann e descrevemos o resumo da teoria explicativa. No nível macroscópico, a temperatura T de uma substância é um parâmetro - medido por um termômetro - que indica quão quente ou fria está a substância. No nível microscópico, a temperatura - de acordo com Ludwig Boltzmann - é uma medida da energia cinética associada ao movimento desordenado dos átomos ou moléculas que constituem a amostra. Esta demonstração ilustra a relação entre o movimento atômico e a temperatura no caso de um gás clássico (gás de Boltzmann) modelado como um conjunto (ensemble) de esferas duras não interativas. Alterar a temperatura e observar o efeito sobre o movimento de átomos ou moléculas. Na teoria cinética microscópica clássica do gás, ele é modelado como um conjunto de esferas duras que não interagem além de colisões elásticas entre si e com as paredes do recipiente. Se as paredes estiverem a uma temperatura T , então as componentes de velocidade das

partículas (v_x , v_y , v_z) - no caso do equilíbrio termodinâmico - obedecem a distribuição de Maxwell - Boltzmann, para as quais a probabilidade de que uma dada componente de velocidade, v_i , esteja no intervalo $[v_i, v_i + dv_i]$ seja dada pela equação: $P(v_i) dv_i \propto \exp\left(-\frac{m v_i^2}{2 k_B T}\right) dv_i$, onde m é a massa do átomo e k_B é a constante de Boltzmann. De acordo com o teorema da equipartição, a energia cinética média de cada átomo é dada por: $\overline{E_k} = \frac{3}{2} k_B T$, que mostra que, no nível microscópico, a temperatura é uma medida direta da energia associada ao movimento atômico desordenado. As colisões atômicas com as paredes do recipiente estão na origem da força exercida sobre a parede que é comumente expressa como a pressão do gás. A temperatura aqui é medida em Kelvin (K), e na teoria clássica todo o movimento se interrompe no zero absoluto de temperatura ($T = 0$ K). A escala de temperatura absoluta (Kelvin) está relacionada com as escalas de temperatura mais comuns de Celsius e Fahrenheit por relações lineares simples.

4.5 O Teorema de Sturm-Liouville aplicado a um oscilador harmônico unidimensional

Para o exemplo abaixo é possível plotar no espaço de fase o comportamento de um oscilador harmônico unidimensional construindo duas trajetórias, cada uma de acordo com os valores específicos iniciais de um par: posição - momentum. Uma região circular construída pelas trajetórias pode ser plotada entre estes dois pontos e então plotada novamente pouco tempo depois. Este teorema está relacionada com os conceitos da mecânica quântica, por isso, sua compreensão histórica e computacional é importante. Liouville foi o primeiro matemático a demonstrar a transcendência de um número.

```
Clear[phasePoint, p, x]
(* passing points in phase space (p, x) = {., .} *)

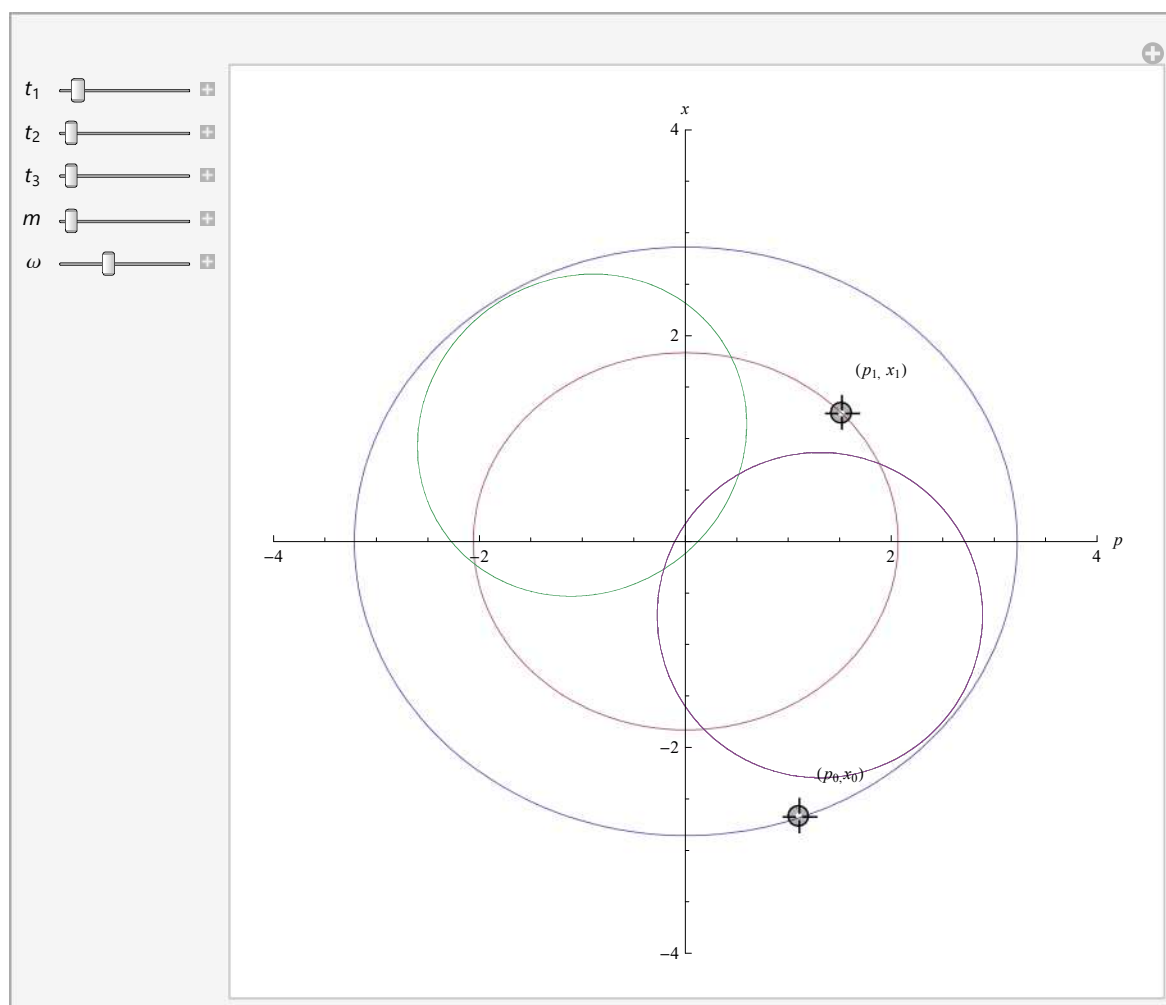
phasePoint[t_, m_, ω_, p0_] :=
Module[{}, { p0[[1]] Cos[ω t] - ω m p0[[2]] Sin[ω t] ,
  p0[[1]] Sin[ω t] / (m ω) + p0[[2]] Cos[ω t] } }
```

```

Manipulate[
Module[{ differenceOfPoints, averagePositionBetweenPoints,
  radiusOfCircleAtAveragePos, c},
  differenceOfPoints = plOuter - plInner ;
  averagePositionBetweenPoints = (plOuter + plInner) / 2 ;
  radiusOfCircleAtAveragePos = 0.8 Norm[differenceOfPoints] / 2 ;
  c[v_] = averagePositionBetweenPoints +
    radiusOfCircleAtAveragePos {Cos[v], Sin[v]} ;
Show[{ ParametricPlot[ { phasePoint[u 2 Pi /  $\omega$ , m,  $\omega$ , plInner],
  phasePoint[u 2 Pi /  $\omega$ , m,  $\omega$ , plOuter], c[2 Pi u],
  phasePoint[t1, m,  $\omega$ , c[2 Pi u]], phasePoint[t2, m,  $\omega$ ,
  c[2 Pi u]], phasePoint[t3, m,  $\omega$ , c[2 Pi u]] }, {u, 0, 1},
  PlotRange -> 4, AxesLabel -> {p, x} ] (* plot *) ,
  Graphics[{ Text["(p0, x0)", {plInner[[1]] + 0.4,
    plInner[[2]] + 0.4}], Text["(p1, x1)",
    {plOuter[[1]] + 0.4, plOuter[[2]] + 0.4}] ]},
  ImageSize -> {450, 450} ] (* show *) ],
{{t1, 5.5, Subscript[Style["t", Italic], "1"]},
  0, 20, ImageSize -> Tiny},
{{t2, 8.65, Subscript[Style["t", Italic], "2"]},
  0, 20, ImageSize -> Tiny},
{{t3, 6.65, Subscript[Style["t", Italic], "3"]},
  0, 20, ImageSize -> Tiny},
{{m, 1, Style["m", Italic]}, 0.1, 10, ImageSize -> Tiny},
{{ $\omega$ , Pi / 2}, Pi / 10, 10 Pi, ImageSize -> Tiny},
{{plInner, {1, 1}}, Locator},
{{plOuter, {2, 2}}, Locator},
SaveDefinitions -> True,
ControlPlacement -> Left ]

```

Figura 24 - Simulação 7 - O Teorema de Sturm-Liouville para o Oscilador Harmônico Unidimensional
 Fonte: <http://demonstrations.wolfram.com/LiouvillesTheoremAppliedTo1DHarmonicOscillator/>



4.6 O Teorema da Recorrência de Poincaré para dois estados

O teorema da recorrência surgiu com Poincaré a partir do problema dos três corpos (POINCARÉ, 1890). Esta noção não trivial de sistemas recorrentes foi provada por Poincaré neste trabalho, mostrando que quase todas as trajetórias retornam arbitrariamente perto de sua posição inicial e fazem isso infinitas vezes (BARREIRA, 2006). Mais precisamente, Poincaré estabeleceu que: Se um fluxo preservar o volume e tiver apenas órbitas limitadas, então, para cada conjunto aberto, existem órbitas que interceptam o conjunto infinitamente. Abaixo, como exemplo, pode-se observar o comportamento das iterações (repetições) para um sistema contendo dois estados, podendo-se variar o número de elementos. Poincaré (1890, p. 36) cita o trabalho de Liouville publicado no Journal Liouville, fruto de suas pesquisas sobre - les courbes définies par les équations différentielles (as curvas definidas por equações diferenciais).

```

randomizer[list_] :=
  With[{q = RandomInteger[{1, Length[list]}]},
    (*generates a random integer between 1 and length of the
    list*)      ReplacePart[list, q -> BitXor[list[[q]], 1]
    (*flips the bit (1 -> 0, 0 -> 1*) ]];

graphical[list_] :=
  With[{length = Length[list], total = Total[list]},
    Graphics[{ EdgeForm[Black], Red,
      Rectangle[{-18, -6}, {18, 6}], (*Create first box*)
      RGBColor[238/255, 201/255, 0],
      Table[ (*Create Circles that are in box 1*)
        Disk[{x, RandomInteger[{-5, 5}]}, .5],
        {x, -total, total - 1, 2}], (*First Box Stuff Ends*)
      Blue, Rectangle[ (*Create second box*) {-18, -8},
        {18, -20}], RGBColor[238/255, 201/255, 0],
      Table[ Disk[ (*Creates circles that are in box 2*)
        {x, RandomInteger[{-18, -10}]}, .5],
        {x, -(length - total), (length - total) - 1, 2} ]
      (*Second Box Stuff Ends*)},
    ImageSize -> {540, Automatic}]];

main[listing_] := Block[{iterations, fullllist},
  fullllist = NestList[randomizer, listing, 100 000];
  iterations = Position[fullllist, listing, 1];
  If[Length[iterations] > 1,
    {iterations[[2, 1]] - 1, fullllist[[1 ;; iterations[[2, 1]]]},
    {"Too Many Iterations!"} ] ];

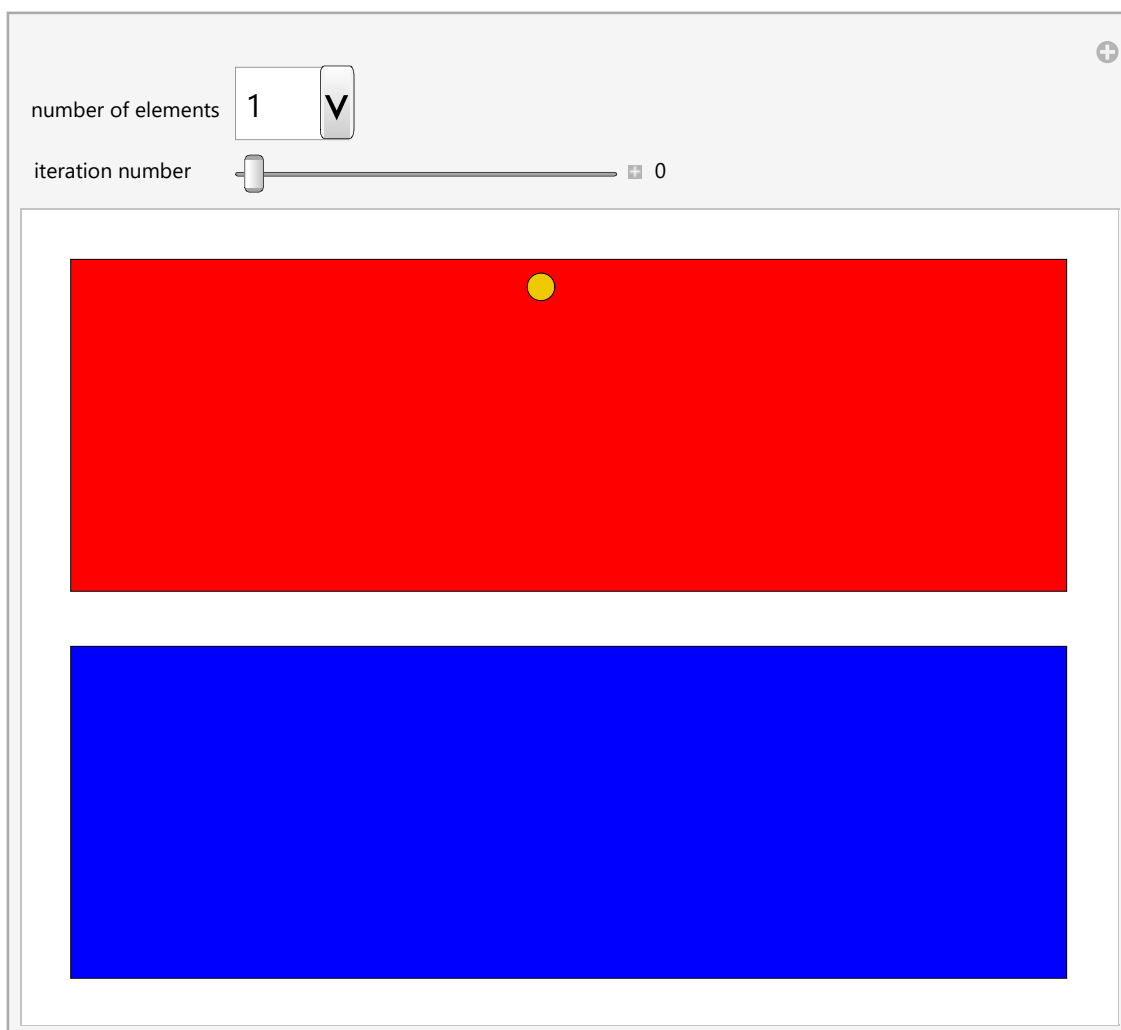
```

```

Manipulate[ If[oldX != x, list = main[ConstantArray[1, x]] ];
  If[oldX != x || oldI != i, oldX = x; oldI = i; output =
    If[list != {"Too Many Iterations!"}, graphical[list[[2, i + 1]],
      Rotate["program stopped calculating number of iterations
        because it is above 100,000", 30 Degree]] ];
output, {{list, {2, {{1}, {0}, {1}}}}, ControlType -> None},
{{output, graphical[{1]}},
  ControlType -> None},
{{oldX, 1}, ControlType -> None},
{{x, 1, "number of elements"},
  PopupMenu[Dynamic[x, (x = #; i = 0) &], Range[1, 15]] &},
{{oldI, 0}, ControlType -> None},
{{i, 0, "iteration number      "},
  0, list[[1]], 1, Appearance -> "Labeled"},
LocalizeVariables -> True, AutorunSequencing -> All,
SaveDefinitions -> True ]

```

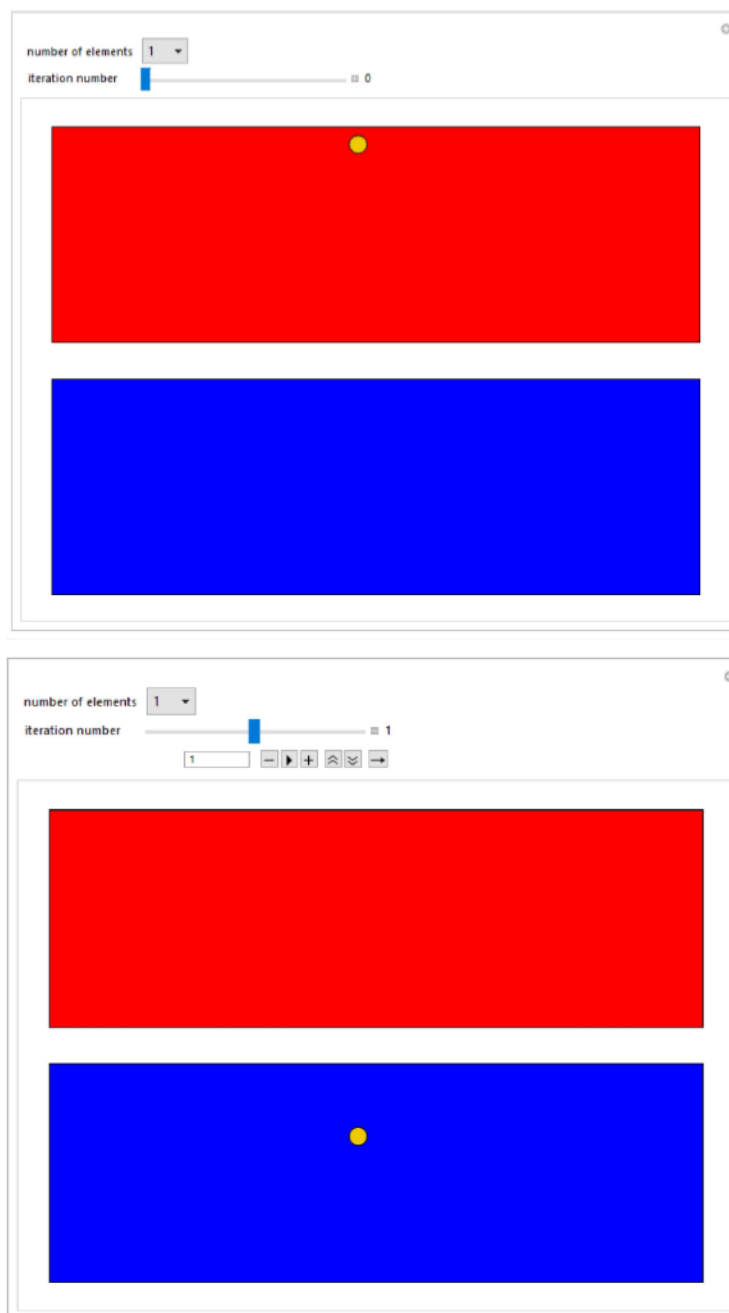
Figura 25 - Simulação 8 - O Teorema da Recorrência de Poincaré para dois estados
Fonte: <http://demonstrations.wolfram.com/PoincaresRecurrenceTheoremForTwoStates/>



Nas figuras abaixo, é possível compreender o significado do teorema da recorrência de Poincaré observando o número de iterações em função do número de elementos de um sistema com dois estados. Neste caso, se tomamos apenas 1 elemento, temos 2 iterações possíveis. O único elemento recorre ao estado inicial após 2 iterações.

Figura 26 - O Teorema da Recorrência de Poincaré para dois estados
1 elemento - 2 iterações

Fonte: <http://demonstrations.wolfram.com/PoincaresRecurrenceTheoremForTwoStates/>



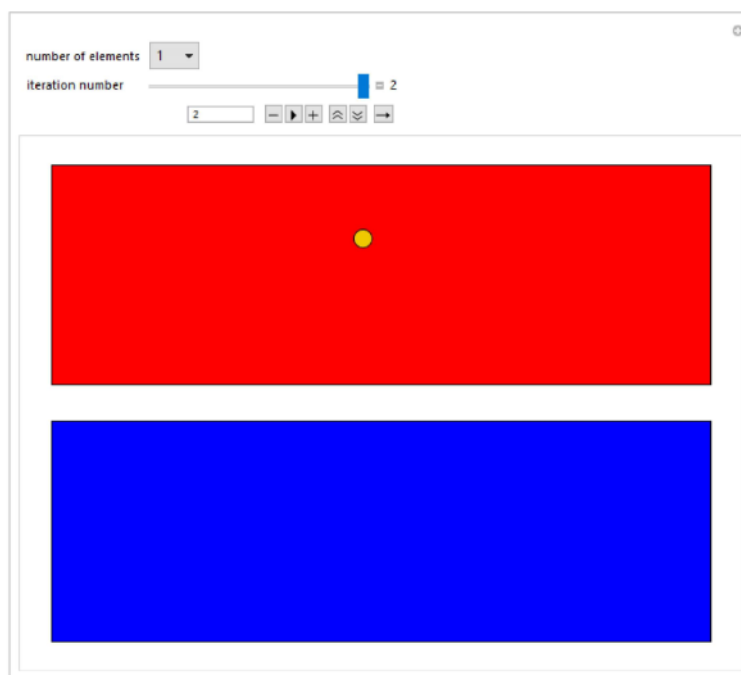
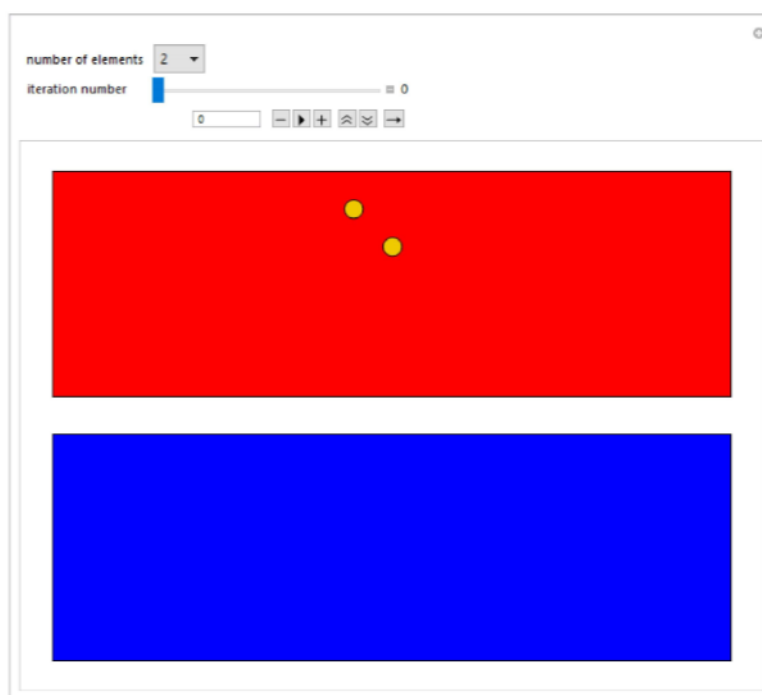
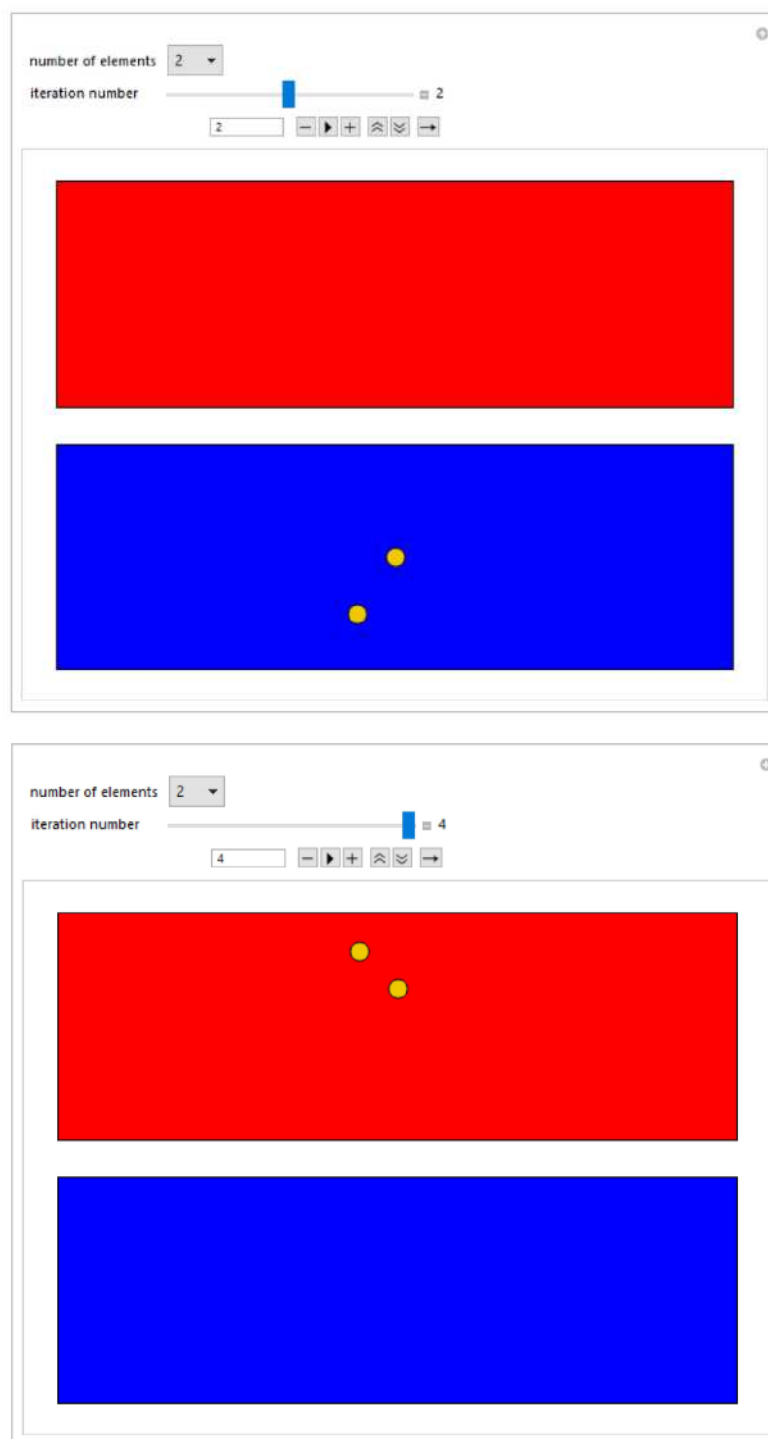


Figura 27 - O Teorema da Recorrência de Poincaré para dois estados
2 elementos - 4 iterações

Fonte: <http://demonstrations.wolfram.com/PoincaresRecurrenceTheoremForTwoStates/>





4.7 Aplicações das equações de Boissoudy

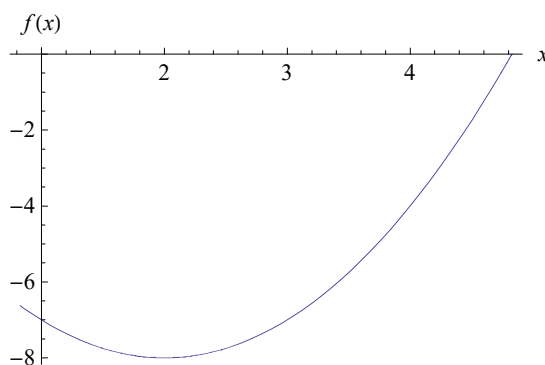
No capítulo 3, Boissoudy ao criticar a teoria de Poincaré, obteve uma função do terceiro grau $[x (x^2 - 4x - 4 = 0)]$ que pode ser resolvida e plotada facilmente. Desta forma, o estudante pode adquirir a consciência necessária sobre a importância do desenvolvimento teórico do cientista. A interpretação dos resultados experimentais permite que um físico teórico, por exemplo, avalie a própria teoria e ajuste ou modifique totalmente. Foi o caso

de Max Planck, que a partir de seus estudos da termodinâmica e, da utilização da equação da entropia de Boltzmann introduziu uma nova constante na física a partir da interpretação do osciladores hertzianos. Os detalhes históricos da função do terceiro grau obtida por Boissoudy pode ser vista em detalhes no capítulo 3. Utilizaremos a função *Solve* do *Mathematica* para resolver a função e a função *Plot* para plotar o gráfico da função do segundo grau, de acordo com Boissoudy e, comparar os valores numéricos das raízes com os obtidos da teoria de Planck.

```
Solve[{x^2 - 4 x - 4 == 0}, x]
{{x -> 2 (1 - Sqrt[2])}, {x -> 2 (1 + Sqrt[2])}}
Plot[x^2 - 4 x - 4, {x, 0.828, 4.8284},
AxesLabel -> {x, f[x]}, AxesStyle -> Directive[Black, 12]]
```

Gráfico 8 - Curva que representaria a função obtida por Boissoudy

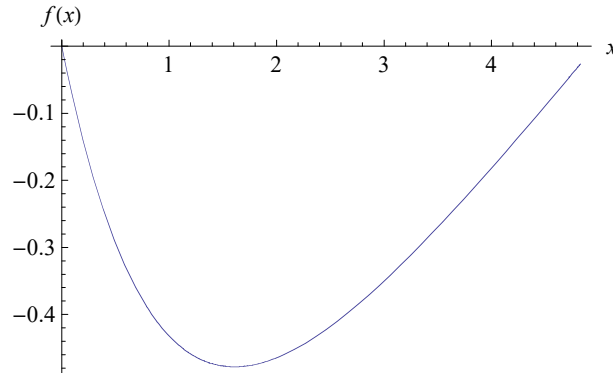
Fonte: Software *Mathematica* 9



Numericamente o valor das raízes seria: -0,828 e 4,8284. Boissoudy utilizou o valor positivo para comparar com o resultado de Planck: $x_m = 4,965...$ para uma equação transcendental ($e^{-x} + \frac{x}{5} = 1$). Percebe-se a semelhança numérica entre ambos. Isto quer dizer que a princípio, a equação de Boissoudy resulta em valores semelhantes, não podendo ser descartada. Se plotarmos a função transcendente acima para um dado intervalo de x , que é função de λ , poderemos observar o comportamento da função de Planck. Novamente, pode-se verificar que a teoria de Boissoudy, que difere da teoria de Planck e de Poincaré leva ao mesmo resultado obtido experimentalmente, mas sem utilizar a função entropia do sistema.

```
Plot[Exp[-x] + (x/5) - 1, {x, 0, 4.8284},
AxesLabel -> {x, f[x]}, AxesStyle -> Directive[Black, 12]]
```

Gráfico 9 - Curva que representaria a função transcendente

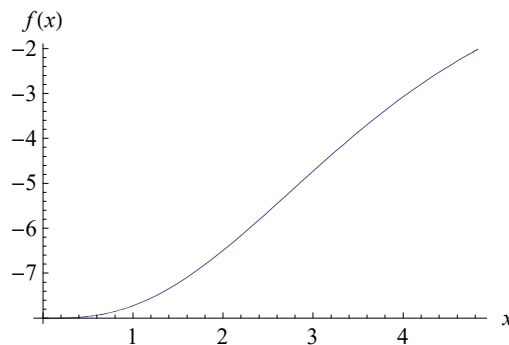
Fonte: Software *Mathematica 9*

Comparando-se os gráficos, observa-se que as curvas podem em algum intervalo preservar as propriedades matemáticas e manter a semelhança quanto ao significado físico. Boissoudy (1913b), concluiu ao final que para a distribuição da energia espectral a partir da função: $F(\lambda, T) = \frac{8\pi ch}{\lambda^5} \frac{x+1}{xe^x}$, pode ser calculada pela relação: $E_{1,2} = \frac{uT^4}{8} \int_{x_2}^{x_1} \frac{(x+1)x^2}{e^x} dx$, onde, os valores de x_1 e x_2 são função dos valores de λ_1 e λ_2 (ver capítulo 3). Escrevendo a integral como uma expansão em série de Taylor, Boissoudy (1913b), obteve à seguinte identidade: $\int (x+1)x^2 e^{-x} dx = -(x^3 + 4x^2 + 8x + 8)e^{-x} + C^te$. Aplicando a ferramenta de cálculo a partir do software *Mathematica*, pode-se dar significado ao desenvolvimento histórico a partir do desenvolvimento teórico do cientista. Isso pode auxiliar tanto na compreensão pelo estudante como na transposição didática do professor.

$$\int_0^{4.8284} e^{-x} (-8 - 8x - 4x^2 - x^3) dx = -26.7044$$

```
Plot[E^-x (-8 - 8 x - 4 x^2 - x^3), {x, 0, 4.8284},
AxesLabel -> {x, f[x]}, AxesStyle -> Directive[Black, 12]]
```

Gráfico 10 - Curva que representaria a integral da função exponencial

Fonte: Software *Mathematica 9*

De maneira geral, a ideia básica ao utilizar as simulações em sala de aula é permitir que o estudante se aproprie das ferramentas de cálculo e dê significado à teoria física. O ideal é que a partir da elaboração de um determinado experimento, a aprendizagem possa ser construída e compreendida pelo estudante. Portanto, embora, não tenhamos discutido nesta tese o objeto de aprendizagem experimental, consideramos três fontes diretas da relação entre o ensino e a aprendizagem: o objeto histórico através da pesquisa em História da Ciência, o computacional por meio da construção da Simulação do fenômeno natural e o objeto experimental, que consiste em montar o experimento e analisar os resultados das medidas. Todos eles requerem investigação e elaboração. O aspecto filosófico, que também consideramos como um objeto de aprendizagem pode ser considerado a síntese dos outros três. No apêndice B, pode-se encontrar um simulação simples desenvolvida pelo estudante. O gráfico acima pode ser comparado com o gráfico obtido por Boissoudy para o comportamento do calor específico (ver capítulo 3).

5 Considerações finais

Procuramos manter o texto numa ordem sequencial adequada, pois, preserva a ordem histórica dos fatos que ocorreram em relação à teoria mecânica de Newton e posteriormente sua utilização na explicação dos fenômenos térmicos. Não enfatizamos demasiadamente os processos ópticos porque o objetivo principal era a relação entre o éter e a termodinâmica ou a propagação do calor e a sua natureza, embora, possamos verificar que as concepções de Macedônio Melloni e Leopoldo Nobili relatadas no capítulo 1 procuraram inserir a possibilidade do calor propagar-se por meio de oscilações das partículas num meio material, talvez o éter; esta seria a hipótese do calor radiante.

De acordo com a teoria da gravitação de Newton que preserva o éter como meio transmissor da força e não da energia e, sob a influência do Spring of the air ou partícula (molécula) de ar de Boyle, interpretada como uma mola oscilante, seria inevitável não admitir que os processos de troca de calor entre os meios materiais não necessitassem de um meio material mais sutil, talvez o éter, caso em que ficaria obtusa a lei de ação e reação, muito questionada por Poincaré em seus trabalhos, principalmente nos artigos de 1911/1912 - *Sur La Théorie des Quanta*, detalhado no capítulo 3. Poincaré foi relutante em abrir mão da interpretação newtoniana das interações entre os corpos materiais, embora, concordasse que a lei de Planck da radiação do corpo negro seria suficiente e necessária para compreender as interações no nível microfísico.

Demos ênfase, de acordo com o artigo de Brush (19170) - *The wave Theory of Heat: A Forgotten Stage in the Transition from the Caloric Theory to Thermodynamics*, ao estudo e descrição de artigos de importantes físicos e químicos: Macedônio Melloni e Leopoldo Nobili, Gay-Lussac, Dulong e Petit, que se concentraram em demonstrar teórica e experimentalmente os princípios que envolvem o conceito de calor e suas trocas, abordando teorias que a princípio não se conciliavam, o caso do calórico e do calor radiante, mas que poderiam ser sintetizadas num modelo matemático mais complexo. Este aspecto das soluções teóricas juntamente com os resultados experimentais são essenciais para promover confirmações de teorias ou suscitar novas modificações.

Sob o ponto de vista do conceito do calor específico, em nenhum caso ficou claro se houve consenso quanto às propriedades físicas e a sua natureza. Quer dizer, o calor específico é uma partícula material (calórico) oscilante que interage num processo mecânico comum ou ele é uma vibração do meio material? Estes aspectos requerem a segurança da verificação empírica para validação da teoria, quando há uma teoria vigente ou quando há no mínimo duas teorias em oposição. No entanto, como verificamos ao longo desta tese e, como frequentemente ocorre na história da ciência, a conexão e a sequência, teoria e experimento ou experimento e teoria nem sempre mantêm um racionalismo lógico. Alguns pontos relevantes para os processos de ensino e de aprendizagem em física, particularmente, ou no ensino de ciências de maneira geral são discutidos num processo de construção teórica que envolve os debates entre a história da ciência e a filosofia da

ciência, por exemplo: positivismo, empirismo, relativismo e realismo, etc. Neste campo há muitos historiadores e filósofos da ciência que atuam como suporte para a compreensão da lógica da produção científica; Karl Popper, Thomas Kuhn, Larry Laudan, Imre Lakatos, Paul Feyerabend, Bertrand Russell etc., são alguns exemplos de historiadores e filósofos que contribuíram com vasta literatura histórica e filosófica na fundamentação da estrutura e evolução da análise da compreensão científica. Estes, na crítica ao positivismo de Augusto Comte buscaram uma abordagem mais externalista do que internalista, empregando em muitos casos a análise psicológica, sociológica e histórica da ciência.

No capítulo 2, o objeto central da nossa análise foi estabelecer o grau de relevância das pesquisas de Ludwig Boltzmann para a nova termodinâmica em conexão com o importante artigo publicado por Poincaré em 1912 sobre a teoria dos quanta. Mostramos no capítulo 3 que este artigo de Poincaré exerceu forte influência sobre os físicos ingleses, principalmente com a publicação do artigo de R. H. Fowler em 1921, sugerindo uma extensão ao método de Fourier aplicado por Poincaré à teoria quântica de Planck e, observamos que Fowler sugeriu alterações em Poincaré e não nas ideias de Planck, que em 1915 havia criticado os resultados de Poincaré. Ainda sobre a influência deste artigo sobre a física inglesa e a aceitação da física quântica, podemos citar a tradução para o inglês feita por Charles Galton Darwin do artigo de Poincaré - *Sur La Théorie des Quanta*. MacCormach (1967) aponta que J. W. Nicholson foi o primeiro britânico a estender a teoria quântica e, acreditava que Poincaré havia apresentado uma solução alternativa à teoria dos quanta de Planck; Nicholson havia sido alertado sobre a posição de Poincaré por James Jeans, que havia participado do congresso Solvay no final de 1911. Outra característica importante da relação entre Poincaré e Boltzmann foi o debate estabelecido entre Boltzmann e Zermelo sobre o teorema da recorrência de Poincaré, aplicado à termodinâmica a partir das noções de probabilidade e estatística. Traduzimos para o português o artigo de Boltzmann de 1897, no qual ele afirma que o teorema da recorrência de Poincaré está correto em sua essência, mas que necessita de análise matemática mais detalhada a respeito do tempo de recorrência. Por fim, verificamos a influência de Boltzmann sobre as pesquisas de Planck e Einstein e concluímos que Boltzmann e Poincaré foram as duas colunas que sustentaram matematicamente a nova física.

O capítulo 3 foi dedicado a tradução integral para o português do artigo de Henri Poincaré de 1912, um dos artigos fundamentais para a compreensão da evolução teórica da mecânica quântica. Este artigo é histórico, pois é a última grande contribuição para a física-matemática deste brilhante sábio francês. Embora suas críticas fossem consistentes à época em relação aos teoremas de Boltzmann da termodinâmica, hoje sabemos que a mecânica estatística do físico austríaco contribuiu consideravelmente não só no começo da física moderna como nos desenvolvimentos posteriores. Neste artigo, Poincaré demonstrou de três maneiras distintas a suficiência e a necessidade da hipótese de Planck do quantum de ação. Neste sentido, concordamos com a síntese de J. J. Prentis que resume em quatro pontos este trabalho de Poincaré: P_1) Existência de um único estado de equilíbrio: A partição da energia $y(x)$ é independente do número de ressonadores (N) e de átomos (P), no limite termodinâmico $N \rightarrow \infty$, $P \rightarrow \infty$, N/P é finito; P_2) A lei de Planck é uma condição suficiente: Se a hipótese dos quanta é verdadeira, então $y(x)$ é a partição da energia de

Planck; P_3) A lei de Planck é uma condição suficiente: Se $y(x)$ é a partição da energia de Planck, então a hipótese dos quanta é verdadeira; P_4) Existência de uma descontinuidade quântica universal: Dada qualquer lei de radiação, se a energia total da radiação é finita, então existe uma descontinuidade da energia do ressonador. O artigo publicado por Prentis em 1995 em que analisa o artigo de Poincaré de 1912 é de certa forma uma descrição mais criteriosa e detalhada quando comparado ao artigo de McCormach de 1967, mais histórico, no qual o próprio Prentis agradece ao professor McCormach ao final. Porém, o que ambos não comentam nestes trabalhos é o fato de Poincaré ter se comprometido a escrever um outro trabalho evidenciando a importância das trocas de energia entre os ressonadores e as particulares materiais (átomos) do ponto de vista da existência do éter, por isso, a necessidade de comentar e traduzir pontos importantes dos artigos publicados por Marcel Brillouin, um dos participantes do primeiro congresso de Solvay. Os trabalhos de Brillouin são uma tentativa de justificar a presença desta entidade material como meio de interação entre os ressonadores e a partículas materiais do ponto de vista termodinâmico, mantendo o que preocupava Poincaré, a consistência mecânica das leis de Newton, interpretada por meio das equações diferenciais. Por outro lado, o debate entre Boissoudy e Bauer ajudam a fundamentar e corrigir argumentos históricos sobre a origem da Mecânica Quântica, que se centriza demasiadamente no artigo de Einstein do efeito fotoelétrico, sem perceber que do ponto de vista histórico, a publicação do físico alemão sobre os calores específicos dos sólidos é que tornou consistente a hipótese dos quanta de Planck, portanto, por meio de argumentos puramente termodinâmicos. Insistimos, portanto, que a despeito de Poincaré ter criticado os teoremas de Boltzmann da termodinâmica isso não inviabiliza os teoremas da entropia como teoria explicativa da segunda lei da termodinâmica e não diminui a importância da mecânica estatística como verdadeira originadora da teoria quântica como bem frisou Dieter Flamm (2008). Neste sentido o capítulo 2 evidenciou alguns dos principais argumentos da produção científica de Boltzmann, mostrando o elo de ligação entre as críticas de Poincaré e os trabalhos fundamentais do físico e filósofo austríaco. Para a compreensão de outros aspectos essenciais da conexão entre Boltzmann e Poincaré acerca da fundamentação termodinâmica da teoria quântica, remetemos o leitor a algumas referências que consideramos fundamentais: Dugas (1957), Rosenfeld (1979), Brush (1976 e 2003), Aurani (1992), Videira (1992) e Laranjeiras (2002) Gray (2013), Darrigol (2018), Johnson (2018).

O foco central do capítulo 4 foi criar um meio específico para que o estudante, num curso teórico de física possa se apropriar de ferramentas computacionais de cálculo. Sabemos que um dos principais entraves na compreensão de um dado conceito físico consiste em aplicar a matemática de forma adequada para se chegar a um resultado a partir de um modelo teórico. No caso específico da utilização do aplicativo WolframAlpha pôde-se verificar que as respostas positivas em relação à utilização para resolver as questões da prova, na soma (a, b, c), foram maiores do que as respostas negativas (d). Além disso, o estudante interagiu com o recurso como se nota pelo percentual de respostas dadas nas questões 1, 2 e 3, onde se verifica o maior percentual para as respostas somadas (a) e (b). Não foi ministrado um curso de termodinâmica ou física moderna (Mecânica Quântica), objeto de nossa pesquisa histórica, mas a instrumentalização nos cálculos básicos em mecânica clássica, eletromagnetismo clássico e acústica, permitiu ao estudante se apropriar

deste “microscópio” que é a matemática para compreender os fenômenos microfísicos, sem o qual seria incapaz de enxergar neste nível o “jogo” das trocas de energia entre os átomos e as moléculas.

Um objeto de aprendizagem deve ser caracterizado pelo que ele pode representar para quem o utiliza e, de acordo com o nível de compreensão em que se encontra o indivíduo. Para um cientista ávido pela prova material da teoria, a análise matemática terá muito mais efeito, porém, pode-se lançar mão do lúdico para despertar espíritos que ainda não libertaram a sua imaginação. No texto: *O livro paradidático no ensino de Física - uma análise fabular, científica e metafórica da obra Alice no País do Quantum: A Física Quântica ao alcance de todos*, percebe-se claramente a preocupação dos autores em utilizar elementos da literatura alegórica, portanto simbólica, dos conceitos do universo da teoria quântica. Este aspecto ajuda bastante a despertar no adolescente e, em muitos casos, no adulto, concepções e intuições que o ajudam a compreender algo tão abstrato. Mas, a capacidade para tornar algo incompreensível em algo mais aceitável exigirá de quem o transmite um grau muito elevado de compreensão abstrata, o que nem sempre se consegue quando se quer inserir a mecânica quântica num nível mais elementar de estudo. Nesta tese optamos por desenvolver uma análise e criação do objeto de aprendizagem mais formal, o que não impede que mesclamos ambos os aspectos (lúdico e formal) em função do que se queira representar no ensino da física.

De forma mais sintética, vamos resumir as conclusões a que chegamos com este trabalho de pesquisa. Procuramos analisar historicamente alguns aspectos de conflitos epistemológicos que apareceram da formulação das diversas teorias físicas e mesmo na química. No capítulo 1 verificamos se existia a possibilidade do éter ser um elemento transmissor da energia nos processos envolvendo o conceito de calor. De acordo com Stephen Brush (1970), a ideia de calor radiante foi desenvolvida até 1850, o que é controverso, pois, alguns elementos na termodinâmica pós Clausius, Maxwell, Boltzmann, Poincaré e mesmo Planck mostram que havia uma necessidade de unir os conceitos do eletromagnetismo com os conceitos de calor. Boltzmann e Planck fizeram suas pesquisas nesta linha e Poincaré em 1912 ainda manteve viva a questão do éter nos processos de transmissão de energia em acordo com a teoria de Doppler-Fizeau, a despeito dos resultados incontestes de Michelson-Morley. Não sabemos se Poincaré tinha conhecimento dos experimentos de Sagnac que contradiziam os resultados experimentais dos físicos americanos. Em linha geral, Poincaré parecia relutante em abandonar a velha física, ou seja, queria a todo custo manter a dinâmica newtoniana, até que em 1912 ele publicou seu influente artigo - *Sur La Théorie des Quanta*. Traduzimos direto do francês para o português sem utilizar a versão inglesa de Charles G. Darwin. Ao longo de toda a tese, trabalhando com as fontes primárias da historiografia da ciência, foi possível vislumbrar com maior precisão teorias que são inicialmente abandonadas, mas que tem um fundamento importante dentro da produção científica, como é o caso das pesquisas de Melloni e Nobili. Estudando os artigos originais de Gay-Lussac e de Dulong-Petit, verificamos as dificuldades e controvérsias acerca de leis empíricas e do próprio conceito de calórico.

No capítulo 3, dedicado exclusivamente ao físico-matemático francês Henri Poincaré, o último dos cientistas clássicos observamos a força do espírito científico deste pensador

que a raça humana produziu. Poincaré, através da física-matemática tinha a habilidade de acessar de maneira natural os vários ramos da física e da matemática, deixando um legado científico sem precedentes. O livro de Jeremy Gray é fonte obrigatória de pesquisa para se compreender o pensamento de Poincaré. O artigo, que traduzimos, mostrou-se influente não só na França, mas também na Inglaterra, tendo um papel decisivo sobre a física do período e provocando a adesão dos físicos ingleses à nova física, denominada de mecânica quântica. Os debates entre Boissoudy e Bauer e a demonstração teórica da necessidade do éter nos processos mecânicos de transmissão da energia feita por Marcel Brillouin mostrou que este ente não desapareceu tão facilmente mesmo após quase 30 anos das provas de sua inexistência determinados por Michelson e Morley em 1887. Utilizando o seu premiado trabalho sobre o problema dos três corpos, Poincaré encontrou três formas diferentes e originais de encontrar a equação de Planck, sem levar em consideração os teoremas de Boltzmann da entropia, mas utilizando o cálculo de probabilidades, que Boltzmann interpretava como permutabilidade. Obviamente deveríamos procurar por uma conexão das linhas de pesquisa em termodinâmica, entre Poincaré e Boltzmann; porque inicialmente o físico francês concordava com o sábio austríaco (1892-1908), mas em seu artigo de 1912, mostrou-se completamente antagonico? Por isso, o capítulo dois, do ponto de vista cronológico, foi dedicado a Boltzmann e seu programa de pesquisa. Entender a física contida nos trabalhos de Boltzmann do ponto de vista histórico é fundamental para a compreender como a Mecânica Quântica surgiu das hipóteses de Planck e, isto poderia contribuir para inserí-lo no contexto do ensino teórico da física, no nível médio e superior.

Boltzmann foi um físico influente no período em que esteve exercendo a profissão de professor e pesquisador de física teórica, por isso, resgatamos o debate entre ele e Zermelo. Mostramos como foi fundamental para a formulação de Planck da mecânica quântica a partir de suas pesquisas sobre a radiação do corpo negro, mas, como ocorre em qualquer meio acadêmico, a falta de sensibilidade científica e a pressão intelectual pode gerar graves crises individuais e, isto pode ter contribuído com sua morte em 1906, fazendo falta, com certeza, ao encontro de Solvay em outubro de 1911. Traduzimos também do alemão para o português, o artigo de Boltzmann de 1897, que segundo Gray, não possui uma versão traduzida para o inglês, para mostrar o profundo debate sobre o teorema da recorrência de Poincaré, um dos teoremas mais estranhos, mas não menos importante, pois admite ser possível, após um *tempo infinito* que um determinado sistema retorne ao seu estado original.

No capítulo 4 trabalhamos com a possibilidade de introduzir ferramentas computacionais para operacionalizar e facilitar o acesso dos estudantes ao universo dos complicados cálculos e interpretações gráficas que exige a ciência. Há uma lacuna entre a abordagem da utilização da História da Ciência e da Simulação Computacional no ensino de ciências. Procuramos demonstrar que o uso destes dois objetos de aprendizagem podem sim promover melhora na aprendizagem, o que pode ser visualizado no processo avaliativo desenvolvido durante os cursos de graduação ministrados.

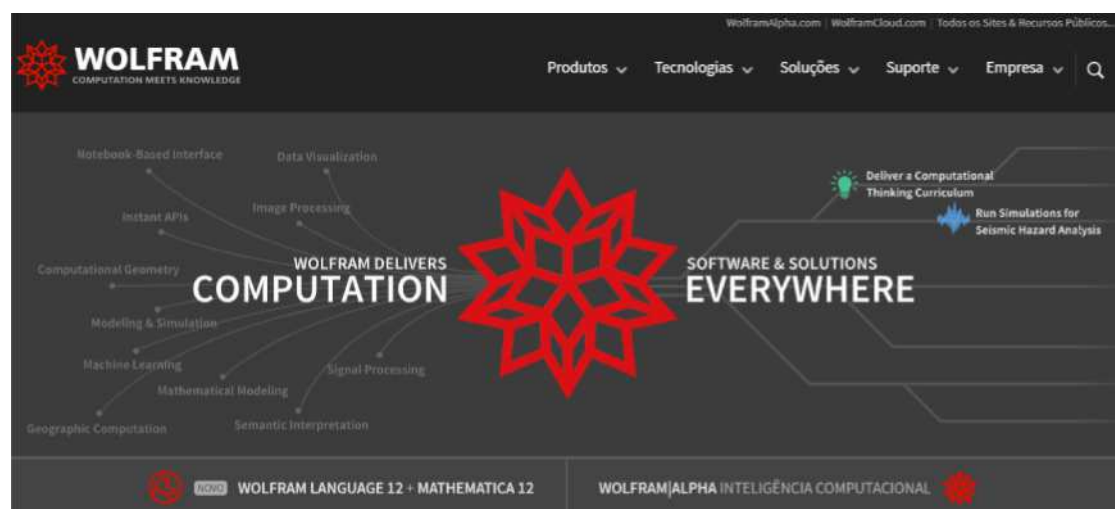
Trabalhos futuros que considero como temas a serem explorados em relação à Boltzmann e Poincaré: um estudo histórico comparando a noção de probabilidade em ambos; a presença do éter na abordagem de Boltzmann sobre o conceito de entropia e, que leitura

Boltzmann teria feito de Boussinesq, já que este outro físico francês propôs uma teoria que unificasse os processos termodinâmicos e eletromagnéticos. Darrigol (2016) dedicou um artigo a ele sobre seu legado em mecânica dos fluidos, porém, consideramos que um estudo mais sistemático deva ser realizado a partir de seu livro: *Théorie analytique de la chaleur: mise en harmonie avec la thermodynamique et avec la théorie mécanique de la lumière*. Quanto à Poincaré, não tivemos o privilégio de ver sua demonstração matemática sobre a presença do “éter” na termodinâmica já que ele morreu em julho de 1912, pouco tempo depois de ter publicado seu histórico artigo que traduzimos nesta tese.

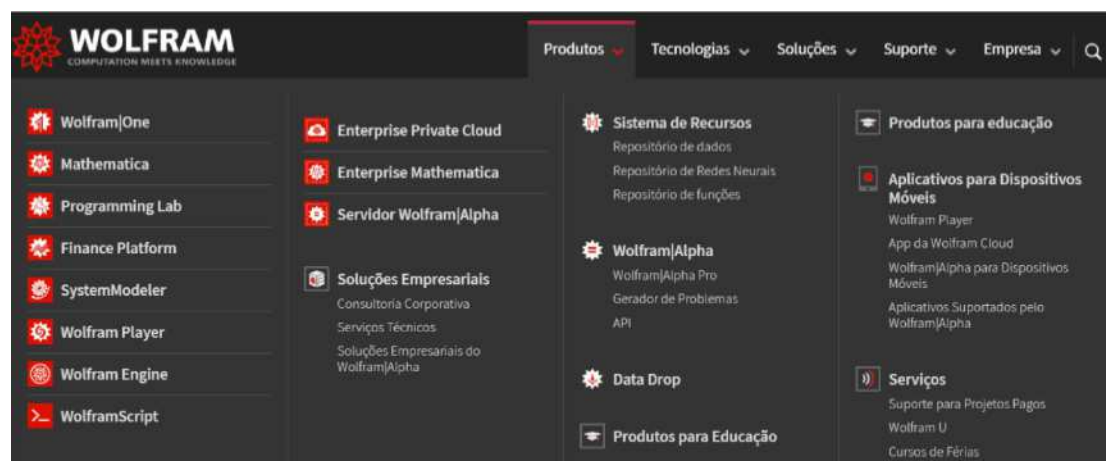
APÊNDICE A

TUTORIAL PARA O DOWNLOAD SOFTWARE: Wolfram CDFPlayer

1) Entrar no site: www.wolfram.com



2) No menu abrir **Produtos**



3) Abrir **Wolfram Player**. Aparecerá a imagem abaixo.

WOLFRAM COMPUTATION MEETS KNOWLEDGE

Produtos & Serviços ▾ Tecnologias ▾ Soluções ▾ Suporte & Aprendizagem ▾ Empresa ▾

WOLFRAM PLAYER™

Faça o download do Wolfram Player

Windows 10/8/7
Other platform?

Which of the following best describes you?
Choose one ▾

Email address (required):

Version:
Latest version 12.0.0 ▾

By downloading and installing this application, you agree to the [Wolfram Player license agreement](#).

Start Download

Instale o Player para:

- ✓ Visualize e interaja com os notebooks da Wolfram
- ✓ Trabalhe com relatórios, arquivos e exemplos interativos da Wolfram Language, suportados por computação em tempo real
- ✓ Explore milhares de aplicativos gratuitos do Wolfram Demonstrations Project e outros recursos de código aberto

Wolfram Player para iOS:
Aproveite o poder dos notebooks Wolfram em qualquer lugar, com uma interface tátil e responsiva que funciona localmente no seu iPhone ou iPad »

4) Responder às perguntas da caixa de diálogo acima.

WOLFRAM  PLAYER™

Faça o download do Wolfram Player

Windows 10/8/7
Other platform?

Which of the following best describes you?
Faculty/teacher ▾

Your school or institution's name:
Fatec

Email address (required):
pedro.rosa@fatec.sp.gov.br

Version:
Latest version 12.0.0 ▾

By downloading and installing this application, you agree to the [Wolfram Player license agreement](#).

Start Download

Instale o Player para:

- ✓ Visualize e interaja com os notebooks da Wolfram
- ✓ Trabalhe com relatórios, arquivos e exemplos interativos da Wolfram Language, suportados por computação em tempo real
- ✓ Explore milhares de aplicativos gratuitos do Wolfram Demonstrations Project e outros recursos de código aberto

Wolfram Player para iOS:
Aproveite o poder dos notebooks Wolfram em qualquer lugar, com uma interface tátil e responsiva que funciona localmente no seu iPhone ou iPad »

APÊNDICE B

SIMULAÇÃO CRIADA EM CONJUNTO COM ESTUDANTE DA FATEC-TATUÍ-SP - FORMAÇÃO DE SOMBRA E PENUMBRA A PARTIR DA PROPAGAÇÃO RETILÍNEA DA LUZ

A simulação abaixo fez parte de um processo de aprendizagem de um estudante da Fatec de Tatuí, que iniciou um projeto de utilização do software *Mathematica*. A ideia principal seria mostrar que o *software* poderia ser utilizado para criar simulações, objetos de aprendizagem. A construção desta simulação partiu de um problema teórico envolvendo o fenômeno da reflexão e da formação da sombra e da penumbra no processo de propagação retilínea da luz. A medida que o estudante dominava as funções do software *Mathematica* a partir da modelagem matemática, novos elementos eram sugeridos como desafio na resolução do problema e na construção da simulação, ou seja, a cada semana discutia-se o significado de cada elemento do software. A experiência foi importante e interessante porque mostrou para o estudante que mesmo sem um conhecimento aprofundado de linguagem de programação era possível construir estes objetos aprendendo sobre as funções do software *Mathematica*.

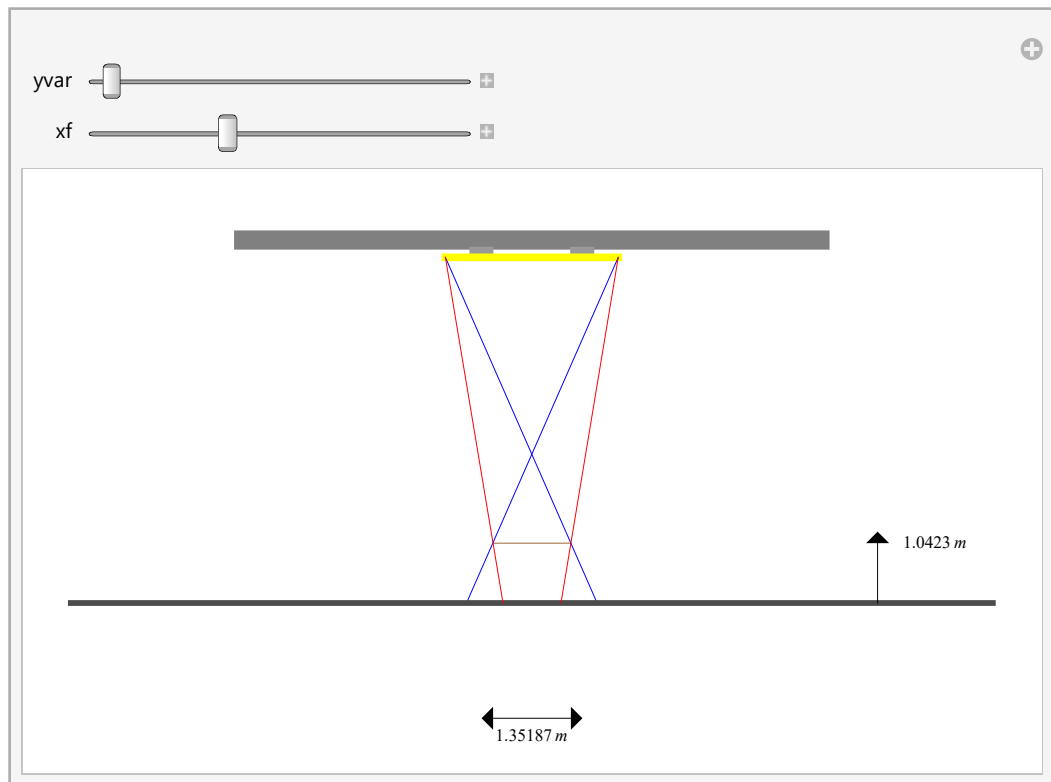
Neste sentido, é necessário que o estudante não se comporte apenas como um observador no processo de aprendizagem, mas, que atue ativamente na construção do seu próprio conhecimento. Desta forma, o estudante pode perceber mais claramente o significado da aprendizagem e as dificuldades que surgem na elaboração e conclusão de uma ideia. A formação do cientista e a formação intelectual de uma forma geral passa por este processo: inicialmente o conhecimento é básico, mas, à medida que o estudante interage com sua própria aprendizagem e estabelece relações e conexões diretas com o objeto, pode controlar a estrutura das modificações e dar significado ao que está conhecendo; em tese, é preciso que o estudante tenha liberdade e tempo para criar.

```

Manipulate[
  Dynamic[
    xa = -1.5; ya = 6; yb = 6; xb = 1.5;
    m1a[yvar] :=  $\frac{yvar - ya}{xf - xa}$ ; m1b[yvar] :=  $\frac{yvar - ya}{-xf - xa}$ ;
    m2a[yvar] :=  $\frac{yb - yvar}{xb + xf}$ ; m2b[yvar] :=  $\frac{yb - yvar}{xb - xf}$ ;
    x1 =  $\frac{-1.5 m1a[yvar] - 6}{m1a[yvar]}$ ; x2 =  $\frac{-1.5 m1b[yvar] - 6}{m1b[yvar]}$ ;
    x3 =  $\frac{1.5 m2a[yvar] - 6}{m2a[yvar]}$ ; x4 =  $\frac{1.5 m2b[yvar] - 6}{m2b[yvar]}$ ;
    Graphics[{
      {Gray, {AbsoluteThickness[10], Line[{{-5, 6.3}, {5, 6.3}}]}},
      {GrayLevel[0.6], {AbsoluteThickness[5], Line[{{-1, 6.1}, {-0.75, 6.1}}]}},
      {GrayLevel[0.6], {AbsoluteThickness[5], Line[{{0.75, 6.1}, {1, 6.1}}]}},
      {Yellow, {AbsoluteThickness[4], Line[{{-1.5, 6}, {1.5, 6}}]}},
      {Brown, Line[{{-xf, yvar}, {xf, yvar}}]},
      {Blue, Line[{{-1.5, 6}, {x1, 0}}]},
      {Blue, Line[{{1.5, 6}, {x3, 0}}]},
      {GrayLevel[0.3], {AbsoluteThickness[3], Line[{{-8, 0}, {8, 0}}]}},
      {Red, Line[{{-1.5, 6}, {x2, 0}}]},
      {Red, Line[{{1.5, 6}, {x4, 0}}]},
      {Line[{{6, 0}, {6, yvar}}]},
      {Line[{{-xf, -2}, {xf, -2}}]},
      {Polygon[{{-xf, -1.8}, {-xf - 0.2, -2}, {-xf, -2.2}}]},
      {Polygon[{{xf, -1.8}, {xf + 0.2, -2}, {xf, -2.2}}]},
      {Polygon[{{5.8, yvar}, {6, (yvar + 0.2)}, {6.2, yvar}}]},
      {Text[yvar m, {7, yvar}]},
      {Text[(2 xf) m, {0, -2.3}]}
    ], PlotRange → {-2.5, 7}, ImageSize → 500], {yvar, 1, 4}, {xf, 0.5, 1}

```

Figura 28 - Simulação 9 - Sombra e Penumbra
Fonte: Estudante da Fatec-Tatuí/SP



APÊNDICE C

PROPOSTA DE AVALIAÇÃO UTILIZANDO O APLICATIVO WOLFRAMALPHA

Neste tópico, a partir de critérios de aprendizagem bem estabelecidos e, após um conjunto de aulas teóricas, aplicamos uma avaliação aos estudantes dos cursos de tecnologia da Fatec de Tatuí e Itapetininga para verificar em que grau a utilização da ferramenta computacional pode aumentar o nível de aprendizagem teórica e instrumentalizar o estudante para a compreensão do cálculo aplicado na física. Foi elaborado um questionário em 11 de abril de 2016, contendo 5 questões, que foram respondidas pelos estudantes de acordo com o seguinte critério: As folhas com as questões foram colocadas sobre a mesa com as questões viradas para baixo, em seguida foi pedido para cada estudante, após a saída do professor da sala de aula, para que respondesse às questões procurando não trocar informações com os demais colegas e, em seguida colocasse novamente a folha com as respostas sobre a mesa do professor.

Primeiramente vamos colocar as imagens do aplicativo online e do aplicativo no celular, em seguida algumas questões formuladas para a avaliação.

Figura 29 - Aplicativo on-line WolframAlpha

Fonte: <https://www.wolframalpha.com/>



Figura 30 - Calculadora-aplicativo para celular

Fonte: Aplicativo Android - Play Store



Questões das avaliações

Mecânica (GPI e MI)

1) Dada a função horária do MUV: $x(t) = 2t^3 - 4t^2 + t + 1$. Responda às seguintes questões:

Observação: Deixar os cálculos explícitos em todos os itens.

- Qual é a velocidade escalar média no intervalo de tempo de 1,0 s a 5,0 s?
- Encontre a função da velocidade.
- Encontre a função da aceleração.
- Qual é a aceleração escalar média no intervalo de tempo de 1,0 s a 5,0 s?
- Plot os gráficos $x(t)$, $v(t)$ e $a(t)$ num mesmo diagrama, no intervalo de tempo de 1,0 s a 5,0 s

2) Relacione a coluna da esquerda com a coluna da direita.

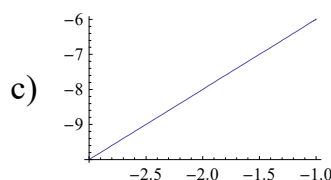
I) $d^2/dt^2[t^2-t-5]$

a) $2-e^t$

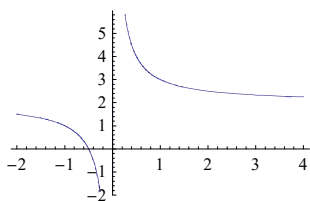
II) $\text{Plot}[2t-4, \{t, -1, -3\}]$

b) $\text{Plot}[1/t+2, \{t, -2, 4\}]$

III) $\text{Derivative}[2t-e^t]$



IV)



$$t_3 = \frac{1}{6} (3 + \sqrt{33})$$

$$d) t_1 = -1; t_2 = \frac{1}{6}(3 - \sqrt{33});$$

V) $\text{Solve}[3t^3-5t-2, t]$

e) 2

Resposta: I- ☐ II- ☐ III- ☐ IV- ☐ V- ☐

Eletromagnetismo (AI)

3) São dados três vetores: $\vec{a} = 3\hat{i} - 6\hat{j} + 4\hat{k}$; $\vec{b} = -\hat{i} - 5\hat{j} + 7\hat{k}$; $\vec{c} = 8\hat{i} + 9\hat{j} - 2\hat{k}$. Utilizando o aplicativo WolframAlpha se necessário, calcule:

- a) $\vec{a} + 3\vec{b} + 4\vec{c}$
- b) Dot [a, b, c]
- c) Cross [a, c] + Cross [c, b]
- d) Dot [a, 2b]
- e) Dot[a,c] [Cross[a,b]

4) Relacione a coluna da esquerda com a coluna da direita.

I) $(-7,-2,4) \times (3,2,0)$

a) $k \frac{r}{2}$

II) $\text{Integrate}[k \, dr, \{r, 0, r/2\}]$

b) $\begin{vmatrix} 3 & -6 & 4 \\ -1 & -5 & 7 \\ 8 & 9 & -2 \end{vmatrix} = -359$

III) $\oint \mathbf{E} \cdot d\mathbf{A}$

c) Cross [{0,0,1},{-1,2,3}]

IV) $\text{Det}\{(3,-6,4),(-1,-5,7),(8,9,-2)\}$

d) $(-8,12,-8)$

V) $\{-2,-1,0\}$

e) $\frac{Q}{\epsilon_0}$

Resposta: I- ☐ II- ☐ III- ☐ IV- ☐ V- ☐

Acústica (PFO)

5) Suponha que um determinado mecanismo possua um movimento harmônico simples de modo que sua posição varia de acordo com a expressão: $x(t) = 5 \cos(2\pi t + \frac{\pi}{6})$. Responda às seguintes questões. Observação:

Deixar os cálculos explícitos em todos os itens, quando houver necessidade.

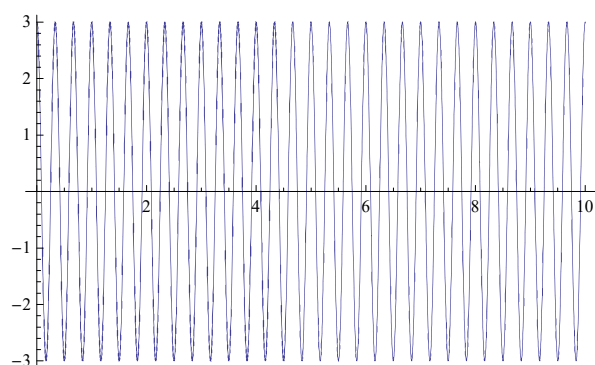
- a) Qual é amplitude de oscilação e a fase
- b) Qual é o valor da pulsação
- c) Qual é o valor da frequência
- d) Qual é o valor do período
- e) Plot o gráfico $x(t)$ para o intervalo de tempo de $t = 0$ s a $t = 10$ s

6) Dada a função da velocidade do MHS $v(t) = -3 \sin(6\pi t + \frac{3\pi}{2})$. Responda:

- a) Qual seria o input no WolframAlpha para termos o gráfico abaixo num intervalo de tempo de 0 a 10 s?

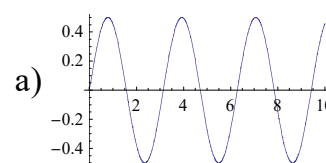
Coloque o input aqui:

Plot[$-3 \sin[6 \pi t + 3 \pi/2]$, {t, 0, 10}]

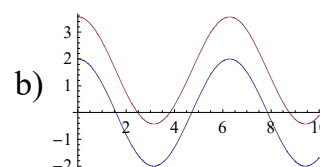


7) Relacione a coluna da esquerda com a coluna da direita.

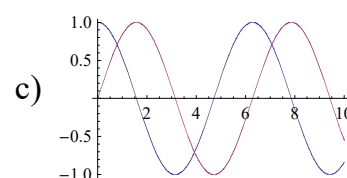
I) Plot[{Cos[t], Sin[t]}, {t, 0, 10}]



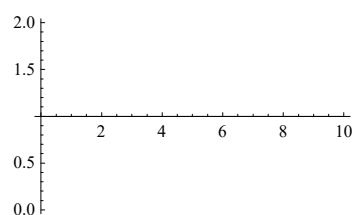
II) Plot[{Cos[t]-Sin[t]}, {t, 0, 10}]



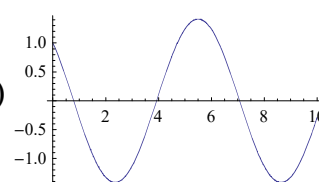
III) Plot[{Cos[t]*Sin[t]}, {t, 0, 10}]



IV)



d)



V) Plot[{2Cos[t], 2Cos[t]+Pi/2}, {t, 0, 10}] e) Plot[{Cos[t]^2+Sin[t]^2}, {t, 0, 10}]

Resposta: I- ☐ c II- ☐ d III- ☐ a IV- ☐ e V- ☐ b

Questionário, respostas e compilação dos resultados

DateString[]

Mon 11 Apr 2016 14:39:09

Questões a respeito da utilização do aplicativo *Wolfram Alpha* on-line, no celular, no computador ou no notebook.

Caso você tenha instalado em seu celular o aplicativo *Wolfram Alpha* ou tenha utilizado no notebook, por gentileza responda às questões abaixo.

1) Você utilizou este aplicativo durante as explicações em sala de aula?

- a) o tempo todo ☐
- b) boa parte do tempo ☐
- c) não utilizei durante as explicações ☐

2) Você utilizou este aplicativo fora do período normal de aula para satisfazer alguma curiosidade, tirar alguma dúvida recorrente (pesquisa) ou resolver algum exercício de matemática ou de física.

- a) sim, muito ☐
- b) sim, pouco ☐
- c) não ☐
- d) não fui capaz de utilizá-lo sem as explicações do professor ☐

3) Você acessou o site www.wolfram.com e utilizou o aplicativo online?

- a) sim, muitas vezes ☐
- b) sim, algumas vezes ☐
- c) não ☐

4) O aplicativo WolframAlpha ajudou-o no momento da resolução da prova?

- a) sim, muito ☐
- b) sim, medianamente ☐
- c) sim, pouco ☐
- d) não ☐

5) Você transferiu informações ou recebeu informações referente às questões da prova durante a realização da avaliação?

- a) sim ☐
- b) não ☐

Tabela 9 - Valores das quantidades de respostas por turma e por questão

Fonte: O

autor

CURSOS/QUESTÕES		CURSO I-GPI (MECÂNICA)	CURSO II-MI(MECÂNICA)	CURSO III-PFO(ACÚSTICA)	CURSO IV-AI(ELETROMAGNETISMO)	CURSO IV-AI(ELETROMAGNETISMO)	
I	a	4	3	0	1	3	11
	b	17	8	9	4	12	50
	c	10	3	20	3	1	37
		31	14	29	8	16	98
II							0
	a	9	5	1	1	4	20
	b	12	9	20	4	8	53
	c	7	0	6	2	3	18
	d	3	0	2	1	1	7
		31	14	29	8	16	98
III							0
	a	5	1	2	1	2	11
	b	15	8	19	5	8	55
	c	11	5	8	2	6	32
		31	14	29	8	16	98
IV							0
	a	14	10	11	4	10	49
	b	7	1	4	1	3	16
	c	1	0	6	0	2	9
	d	9	3	8	3	1	24
		31	14	29	8	16	98
V							0
	a	11	4	4	1	2	22
	b	20	10	25	7	14	76
		31	14	29	8	16	98
		NOTURNO	MATUTINO	VESPERTINO	VESPERTINO	NOTURNO	

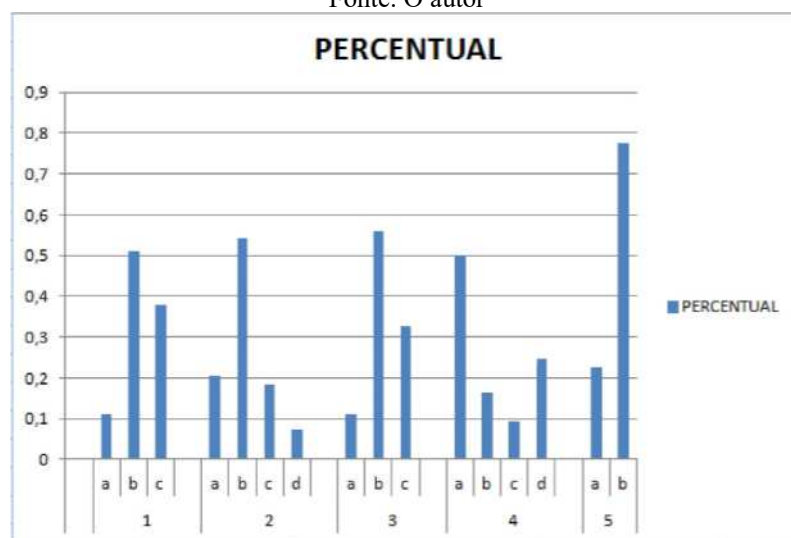
Tabela 10 - Percentual das respostas

Fonte: O autor

QUESTÕES	ALTERNATIVAS	PERCENTUAL
1	a	11%
	b	51%
	c	38%
2	a	20%
	b	54%
	c	18%
	d	7%
3	a	11%
	b	56%
	c	33%
4	a	50%
	b	16%
	c	9%
	d	24%
5	a	22%
	b	78%
		98 alunos

Gráfico 11 - Distribuição percentual das respostas

Fonte: O autor



Observações feitas pelos estudantes ao responder o questionário - não havia necessidade de fazê-lo.

1) MI - nenhuma observação.

2) GPI - Questão 04 (c) - esqueci como colocar as fórmulas.

3) AIT/AIN - nenhuma observação.

4) PFO - Questão 04 (d) - não tinha internet no celular; Professor o aplicativo é útil. Porém, a prova abordou mais sintaxe do wolframalpha do que conceitos pertinentes à disciplina de acústica. Isso me frustra pois sinto que estou aprendendo uma série de coisas, exceto acústica (nota de rodapé); Questão 04 (d) - fiquei sem internet; Outras informações: para considerar quanto ao uso do app na aula: 1) não temos wi-fi para usar o celular em sala de aula, 2) nesta sala o 3G não funciona e não tem sinal de operadora de celular, 3) o app gratuito é somente para android, 4) nem todos possuem smartphone ou tem plano de internet. Uns são privilegiados outros prejudicados (nota de rodapé).

As críticas feitas pelos estudantes são sempre importantes quando pensamos em melhorar a relação entre o ensino e a aprendizagem. Nem sempre, o estudante encontra uma atmosfera propositiva em sala de aula. Ter a liberdade de questionar, de criticar, até mesmo a didática que o professor está empregando na transposição didática em relação a um conteúdo específico é salutar para melhorar até relações interpessoais. A que se ter em mente que o objetivo final, é que o estudante avance em sua aprendizagem e, torne-se um indivíduo autônomo, capaz de tomar decisões e rever conceitos. Parafraseando Paulo Freire. Ninguém ensina ninguém, ninguém aprende sozinho, os Homens (a raça humana) aprendem em comunhão.

REFERÊNCIAS

- ABAGNANO, Nicola. Dicionário de Filosofia. São Paulo: Livraria Martins Fontes Editora Ltda, 2007.
- AHMAD, Alla. Gay-Lussac's or Amontons's Law for an Ideal Gas. <http://demonstrations.wolfram.com/GayLussacsOrAmontonssLawForAnIdealGas/WolframDemonstrationsProject>. 05/01/2015.
- AL-OMARI, Wesal e MIQDADI, Ruba. The Epistemological Perceptions of the Relationship between Physics and Mathematics and Its Effect on Problem-Solving among Pre-Service Teachers at Yarmouk University in Jordan. *International Education Studies*, vol. 7, n. 5, 2014.
- ANSTEY, Peter R. The Philosophy of Robert Boyle. London and New York: Routledge, 2000.
- AURANI, M. K. La Nature et le Role des Probabilités dans lês Premieres Recherches de Boltzmann sur la 2ème Loi de la Thermodynamique (Les articles de 1866, 1871, 1872 et de 1877). Paris: L'Universite Paris 7, 1992. (PhD Thesis).
- AURANI, M. K. As Origens da Relação entre o Conceito de Entropia e de Probabilidade de Estado. *Enseñanza de las Ciencias*, Núm. Extra, pp. 1599-1603, 2009. <http://ddd.uab.cat/record/130228>.
- AURANI, M. K. As origens da segunda lei da termodinâmica - entropia e probabilidade de estado. São Bernardo do Campo: Editora UFABC, 2015.
- BACHELARD, Gaston. La Formation de L'Espirit Scientifique - Contribution à une Psychanalyse de la connaissance objective. Paris: Librairie Philosophique J. Vrin, 1947.
- BACHELARD, Gaston. Étude sur l'évolution d'un problème de physique La propagation thermique dans les solides. Paris: Librairie Philosophique J. Vrin, 1973.
- BACHELARD, Gaston. A formação do espírito científico - Contribuição para uma Psicanálise do Conhecimento (5a reimpressão). Rio de Janeiro: Editora Contraponto, 1996.
- BACHELARD, Gaston. A Epistemologia. Lisboa: Edições 70, LDA. 2006.
- BADINO, Massimiliano. The odd couple: Boltzmann, Planck and application of statistics to physics (1900-1913). *Annalen der Physik*. vol. 18, n. 2-3, pp. 81-101, 2009.
- BARREIRA, Luis. Poincaré Recurrence old and new. World Scientific. XIVth International Congress on Mathematical Physics. 415-422, 2006.
- BAUER, Edmond. Sur la loi du rayonnement noir et la théorie des quanta. Remarques sur um travail de M. J. de Boissoudy. *Journal de Physique Theorique et Applique*. 3(1), 641-649, 1913(a).
- BAUER, Edmond. Recherches sur le Rayonnement. *Annales de Chimie et de Physique*. Série 8, Tomo 29, 5-69, 1913(b).
- BENJAMIN, Cesar (ed.). Dicionário de Biografias Científicas vol. I, II e III. Rio de Janeiro: Contraponto, 2007.
- BENTLEY, Richard, The works of Richard Bentley (org. Alexander Dyce), v. III (Theological writings) "Sermons preached at Boyle's lectures". Londres: Francis Macpherson, Middle Row, Holborn, 1838.
- BLACKMORE, John (ed.). Ludwig Boltzmann his later life and philosophy, 1901-1906. Boston: Springer Science+Business Media Dordrecht, 1995.
- BOHM, David. Quantum Theory. New York: Dover, 1979.

- BOISSOUDY, Jean de. Sur la loi du rayonnement noir et la théorie des quanta. *Comptes Rendus*. 156, 765-768, 1913(a).
- BOISSOUDY, Jean de. Sur une nouvelle forme de la loi du rayonnement noir et de l'hypothèse des quanta. *Comptes Rendus*. 156, 385-396, 1913(b).
- BOISSOUDY, Jean de. Sur la loi du rayonnement noir. Réponse à M. E. Bauer. *Journal de Physique Theorique et Applique*. 3(1), 649-651, 1913(c).
- BOLTZMANN, Ludwig Edward. Analytischer Beweis des 2. Hauptsatzes der mechanischen Wärmetheorie aus den Sätzen über das Gleichgewicht der lebendigen Kraft. *Wiener Berichte*. 63, 712, 1871.
- BOLTZMANN, Ludwig Edward. Über das Arbeitsquantum, welches bei chemischen Verbindungen gewonnen werden kann. *sitzungsberichte der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen classe - der kaiserlichen akademie der wissenschaften*. LXXXVIII. Band. II. Abtheilung. *Annalen der Physik*. vol. 258, n. 5, pp. 39-72, 1884.
- BOLTZMANN, Ludwig. *Lectures on Gas Theory*. California, Dover, 1964. (tradução: Stephen G. Brush).
- BOLTZMANN, L. Über die mechanische bedeutung des zweiten hauptsatzes der wärmetheorie (1866). In Hasenöhl, F., editor, *Wissenschaftliche Abhandlungen von Ludwig Boltzmann* (1968). Chelsea Publishing Company, New York, 1968.
- BOLTZMANN, Ludwig Edward. Further studies on the thermal equilibrium of gas molecules. 1872. In: BRUSH, Stephen George. *The kinetic theory of gases - an anthology of classic papers with historical commentary*. London: Imperial College Press, 2003. p. 262-349.
- BOLTZMANN, Ludwig E. (Edited by Friedrich Hasenöhl). *Wissenschaftliche Abhandlungen* (vol. 1, 2 e 3). Cambridge: Cambridge University Press, 2012.
- BOUSSINESQ, Joseph V. Des solutions singulières qui se présentent dans le problème du mouvement curviligne d'un point sous l'action d'une force central. *Comptes Rendus*. 84, 944-946, 1877.
- BOUSSINESQ, Joseph V. *Théorie analytique de la chaleur: mise en harmonie avec la thermodynamique et avec la théorie mécanique de la lumière*, Volumes 1, 2, 3. Paris: Gauthier-Villars, 1901-1903, 1921.
- BOYLE, Robert. *Tractatus - Mira aeris (Etiam citra Calorem) - Rarefactio detecta; Observata Nova Circa Durationem Virtutis Elasticae Aeris; Observata Nova - Circa Durationem Virtutis Elasticae Aeris Expanfi e Experimenta Nova - De Condensatione Aeris per folum Frigus; Ejusque Compreffione, abfque Machinis Mechanicis; De Ejusdem Quantitatis Aeris - Rarefacti & Compreffi - Extensione mirè Differenti*. Londini: E-lib-ch, 1671. <http://dx.doi.org/10.3931/e-rara-7456>
- BOYLE, Robert. *The Sceptical Chymist - The Classic Text 1661*. New York: Dover Publitions, 2003.
- BRICMON, Jean. *Bayes, Boltzmann and Bohm: Probabilities in Physics*. Berlin: Springer-Verlag, 2001.
- BRILLOUIN, Marcel. Sur la théorie du rayonnement noir. *Comptes Rendus*, 156, 124-126, 1913(a).
- BRILLOUIN, Marcel. Sur la théorie du rayonnement noir. *Comptes Rendus*, 156, 301-304, 1913(b).
- BRILLOUIN, Marcel. *Actions mécaniques à hérédité discontinue par propagation; essai de*

- théorie dynamique de l'atome à quanta. *Comptes Rendus*, 168, 1318-1320, 1919.
- BRILLOUIN, Marcel. Atome de Bohr. Fonction de Lagrange circumnucléaire. *Le Journal de Physique et Le Radium, Série 6, Tome III, n. 3*, 1922.
- BROCKINGTON, Guilherme e PIETROCLA, Maurício. O ensino de física moderna necessita ser real?. *Anais do XVI SNEF*, Rio de Janeiro. 2005.
- BROWN, H.R., MYRVOLD, W., UFFINK, J. Boltzmann's H-theorem, its discontents, and the birth of statistical mechanics. *Studies in History and Philosophy of Science Part B*. 40 (2), 174-191, 2009. DOI: 10.1016/j.shpsb.2009.03.003.
- BRUSH, Stephen G. *Selected Readings in Physics - Kinetic Theory - The Nature of Gases and of Heat (vol. 1)*. Califórnia: Pergamon Press, 1965.
- BRUSH, Stephen G. The wave Theory of Heat: A Forgotten Stage in the Transition from the Caloric Theory to Thermodynamics. *Cambridge, The British Journal for the History of Science*, 5(2), 1970.
- BRUSH, Stephen G. *The Kind of Motion we call Heat. A History of the Kinetic Theory of Gases in the 19th Century. vol. 1 e 2*. Amsterdam: North-Holland Publishing Company, 1976.
- BRUSH, Stephen G. *The Kinetic Theory of Gases - An Anthology of Classic Papers with Historical Comentary - In: History of Modern Physical Sciences - vol. 1 e 2*. London: Imperial College Press, 2003.
- BUNGE, Mario. *Física e Filosofia*. São Paulo: Editora Perspectiva, 2000.
- CAJORI, Florian. *Sir Isaac Newton's Mathematical Principles of Natural Philosophy and his System of the World. Vol. 1 - The Motion of Bodies*. Berkeley. Unoversity of California Press, 1934.
- CARNEIRO, Marcelo C., CALUZI, José João e ROTHEBERG, Danilo (orgs.). *História e Filosofia das Ciências e o Ensino de Ciências II*. São Paulo. 1a ed., Editora Cultura Acadêmica, 2014.
- CARNOT, Sadi. *Réflexions sur la Puissance Motrice du Feu et sur les machines propes a développer cette puissance. fac-símile da edição de 1824*, A. Hermann & Fils, 1903 (?) 1902 (?), Paris.
- CARNOT, Sadi. *Reflections on the motive power of heat and on machines fitted to develop this power*. New York: Waverly Press, INC. 1943.
- CARNOT, Sadi. *Réflexions sur la Puissance Motrice du Feu. Edição crítica por Robert Fox*. Paris: Libraire Philosophique J. Vrin - S. Place de La Sorbone, Ve, 1978.
- CHIBENI, Silvio C. *Problemas com realismo em mecânica quântica - Uma análise de resultados recentes*. Campinas, Unicamp (IFGW), 1984. (Dissertação de Mestrado).
- CHIBENI, Silvio C. *Aspectos da descrição física da realidade*. Campinas, Unicamp (IFCH), 1997. (Tese de Doutorado).
- CLAUSIUS, Rudolf. The Nature of the Motion which we call Heat. in the: *The Kinetic Theory of Gases - An Anthology of Classic Papers with Historical Comentary - In: History of Modern Physical Sciences - vol. 1 e 2*. London: Imperial College Press, 2003.
- CLAUSIUS, Rudolf. On the Mean Lengths of the Paths Described by the Separate Molecules of Gaseous Bodies. in the: *The Kinetic Theory of Gases - An Anthology of Classic Papers with Historical Comentary - In: History of Modern Physical Sciences - vol. 1 e 2*. London: Imperial College Press, 2003.
- CLAUSIUS, Rudolf. On a Mechanical Theorem Applicable to Heat. in the: *The Kinetic*

Theory of Gases - An Anthology of Classic Papers with Historical Comentary - In: History of Modern Physical Sciences - vol. 1 e 2. London: Imperial College Press, 2003.

COHEN, Robert S (eds.) e BLACKMORE, John. Ludwig Boltzmann his later life and philosophy, 1900-1906. Boston Studies in the Phisolosophy of Science, Boston: Springer-Science+Business Media, 1995.

COHEN, Ierome Bernard & WESTFALL, Richard Sam Westfall. Newton - Textos · Antecedentes · Comentários. Rio de Janeiro: Ed. UERJ/Contraponto, 2002.

COSTA DE BEAUREGARD. Olivier. Time, The Physical Magnitude. Dordrecht: D. Reidel Publishing Company, 1987.

COSTA, Hawbertt R., SILVA, Adilson L. P., DE LIMA, Joacy B., DE SOUZA, Aguinaldo R. Equívocos no Desenvolvimento e/ou aplicação de Objetos de Aprendizagem no ensino de química: um relato de experiência. Química nova escola. vol. 38, n. 4, p. 334-341, 2016.

CROSLAND, P. Maurice. Gay-Lussac - Scientist and bourgeois. London: Cambridge University Press. 1978.

DAHEM, Sílvio R. A Obra de Boltzmann em Física. Revista Brasileira de Ensino de Física. vol. 28, n. 3, pp. 281-295, 2006.

DARRIGOL, Olivier. Statistics and Combinatorics in Early Quantum Theory. Historical Studies in the Physical and Biological Sciences. vol. 19, n. 1, pp. 17-80, 1988.

DARRIGOL, Olivier. Form c-Numbers to q-Numbers - The Classical Analogy in the History of Quantum Theory. Califórnia. University of California Press, 1992.

DARRIGOL, Olivier. The Origins of the Entropy Concept. Séminaire Poincaré, vol. 2, pp. 1-12, 2003.

DARRIGOL, Olivier. Joseph Boussinesq's legacy in fluid mechanics. Comptes Rendus Mecanique. vol. 345, n. 7, pp. 427-445, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.crme.2017.05.008>.

DARRIGOL, Olivier. Atoms, Mechanics, and Probability - Ludwig Boltzmann's Statistico-Mechanical Writings - An Exegesis. Oxford: Oxford University Press, 2018.

DARWIN, Charles G. On the theory of quanta. in: Sir Charles Galton Darwin papers, 1911-ca, 1938. American Physical Society Library, Philadelphia on Archive for the History of Quantum Physics.

DEBYE, Peter. Zur Theorie der spezifischen Wärmen. Annalen der Physik. Tomo 39, 789-839, 1912.

DEBYE, Peter & SOMMERFELD, Arnold. Theorie des lichtelektrischen Effektes vom Standpunkt des Wirkungsquantum. Annalen der Physik. Tomo 41, 873-930, 1913.

DE SOUZA, Aguinaldo R. & NEVES, Laura A. S. O livro paradidático no ensino de Física - uma análise fabular, científica e metafórica da obra Alice no País do Quantum: A Física Quântica ao alcance de todos. Caderno Brasileiro de Ensino de Física, vol. 33, n. 3, p. 1145-1160, 2016.

DI DOMENICO, Gianni & WEIS, Antoine. Boltzmann Gas.

<http://demonstrations.wolfram.com/BoltzmannGas/Wolfram> Demonstrations Project. 07/03/2011.

DUCK, I. M. e Sudarshan, E. C. G. 100 Years of Planck's Quantum. Singapore: World Scientific Publishing, 2000.

DUCK, Ian & SUDARSHAN, E. C. G. 100 years of Planck's Quantum. Singapore: World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd. 2000.

- DUGAS, Réne. La théorie physique au sens de Boltzmann et ses prolongements modernes. Paris: Hermann, 1935.
- DUGAS, Réne. History of Mechanics. London: Routledge & Kegan Paul Ltd. 1957.
- DYCE, Alexander. The works of Richard Bentley, D. D. (Vols. I, II e III). London: Francis Macpherson, Middle Row, Holborn, 1836.
- DYSON, Frank W., EDDINGTON, Arthur S., DAVISON, Charles R. A Determination of the Deflection of Light by the Sun's Gravitational Field, from observations made at the Total Eclipse of May 29, 1919. vol. 220, n 571-581, pp. 291-333, 1920. <https://doi.org/10.1098/rsta.1920.0009>.
- EBBINGHAUS, Hans D., KANAMORI, Akihiro (orgs.). Ernest Zermelo - Collected Works (vol. I e II). Berlin: Springer-Verlag, 2013.
- EBBINGHAUS, Hans D. Ernst Zermelo - An Approach to His Life and Work (2a ed.). New York: Springer-Verlag, 2015.
- EDDINGTON, Arthur Stanley. Stellar Movements and the Structure of the Universe. London: Macmillan and Co, 1914.
- EINSTEIN, Albert. Die Plancksche Theorie der Strahlung und die Theorie der spezifischen Wärme. Annalen der Physik, 22(180), 1907.
- EINSTEIN, Albert. Berichtigung zu meiner Arbeit: „Die Plancksche Theorie der Strahlung etc.“. Annalen der Physik, 22(800), 1907.
- EINSTEIN, Albert. On a heuristic point of view concerning the production and transformation of light. vol. 2, pp. 86-103, in: The collected papers of Albert Einstein, translated by Anna Beck. Princeton, Princeton University Press, 1989.
- EINSTEIN, Albert. Planck's theory of radiation and the theory of specific heat. vol. 2, pp. 214-224, in: The collected papers of Albert Einstein, translated by Anna Beck. Princeton, Princeton University Press, 1989.
- EINSTEIN, Albert. Correction to my paper: "Planck's theory of radiation, etc." vol. 2, pp. 233-234, in: The collected papers of Albert Einstein, translated by Anna Beck. Princeton, Princeton University Press, 1989.
- EINSTEIN, Albert. On Boltzmann's Principle and Some Immediate Consequences Thereof, in: Poincaré Seminar 2005 (Einstein 1905-2005). Basel, Boston, Berlin, Birkhäuser Verlag, 2005.
- EHRENFEST, Paul. Welche Züge der Lichtquantenhypothese spielen in der Theorie der Wärmestrahlung eine wesentliche Rolle? Annalen der Physik, vol. 341, n. 11, 1911.
- FERMI, E. Thermodynamics. New York: Dover Publications, Inc. 1936.
- FÉRY, Charles. Les Lois Du Rayonnement et Leur Application Correcte. Annales de Chimie et Physique, série V, tomo XVII, 267-289, 1909.
- FÉRY, Charles & Drecq. Sur le pouvoir diffusif du noir de platine et le coefficient de la loi de Stefan. Comptes Rendus. 155, 1239-1241, 1912(a).
- FÉRY, Charles. Sur un galvanomètre amorti à aimant mobile. Comptes Rendus. 155, 1008-1010, 1912(b).
- FEYNMAN, Richard P., Lectures on Physics (3 vol.). California: Addison-Wesley Publishing Company. 1964.
- FIALA, Jan. The Maxwell Speed Distribution. <http://demonstrations.wolfram.com/TheMaxwellSpeedDistribution/WolframDemonstrationsProject>. 07/03/2011.

- FLAMM, D. History and outlook of statistical physics. 1997. Em: <http://arxiv.org/pdf/physics/9803005.pdf>.
- FLAMM, D. Ludwig Boltzmann - A Pioneer of Modern Physics. 2008. Em: <http://arxiv.org/pdf/physics/9710007.pdf>.
- FOX, Robert. The Background to the Discovery of Dulong and Petit's Law. *The British Journal for the History of Science*: vol. 4, n. 1, pp. 1-22, 1968.
- FOWLER, R. H. A Simple Extension of Fourier's Integral Theorem and some Physical Applications, in particular to Theory of Quanta. *Proceedings of the Royal Society. London, Série A* (99), 1921, p. 462-471.
- FREIRE Jr., Olival. David Bohm e a controvérsia dos quanta. Campinas: Editora CLE, 1999.
- FREIRE Jr. Olival. A Story Whitout na Ending: The Quantum Physics Controversy 1950-1970. *Science & Education*, 12, pp. 573-586, 2003.
- FREIRE, Paulo. *Pedagogia da Autonomia - Saberes Necessários à Prática Educativa*. São Paulo, Editora Villa das Letras, 2011.
- GERLACH, Walther. Eine Methode zur Bestimmung der Strahlung in absolutem Maß und die Konstante des Stefan-Boltzmannschen Strahlungsgesetzes. v. 343, n. 6, pp. 1-29, 1912.
- GIBBS, Josiah. W. *Scientific Papers of J. Willard Gibbs: Dynamics. Vector. Analysis and Multiple Algebra. Eletromagnetic Theory of Light, etc.* London: Longmans, Green, and Co. 1906.
- GRAY, J. *Henri Poincaré - A Scientific Biography*. New Jersey: Princeton University Press, 2013.
- GAY-LUSSAC, Louis Joseph. Sur un nouveau moyen de produire de la chaleur et de la lumière. *Paris, Annales de Chimie et de Physique*, 10, 1819.
- GAY-LUSSAC, Louis Joseph. Sur calorique du vide. *Paris, Annales de Chimie et de Physique*, 2(13), 1820.
- HALL, Alfred R. & HALL, Marie B. (eds). *The Correspondence of Henry Oldenburg* (vols. 1-13). London: Mansell Information/Publishing Limited, 1977.
- HINTIKKA, Jaakko, GRUENDER, David e AGAZZI, Evandro. *Probabilistic Thinking, Thermodynamics and the Interaction of the History and Philosophy of Science*. Dordrecht: Springer Science + Business Media Dordrecht, 1981.
- HERTZ, Heinrich. *Die Prinzipien der Mechanik in neuen Zusammenhänge dargestellt*. Leipzig: Johann Ambrosius Barth (Arthur Meiner), 1894.
- HIRN, G.A. *Théorie Mécanique de La Chaleur*. Paris: Gauthier-Villars, Imprimeur-Library, 1876.
- HOFFMANN, Dieter. "... you can't say to anyone to their face: your paper is rubbish." Max Planck as Editor of the *Annalen der Physik*. *Annalen der Physik*. vol. 17, n. 5, pp. 273-301, 2008.
- HOLTON, Gerald. *Thematic Origins of Scientific Thought*. Cambridge: Harvard University Press, 1973.
- HORSLEY, Samuel. *Opera quae extant omnia* (5 vols). Londini: Excudebat Joannes Nichols. 1779.
- ISAACSON, W. *Einstein, sua vida, seu universo*. São Paulo: Companhia das Letras, 2007.
- JAMMER, Max. *Conceitos de Espaço - A história das teorias do espaço na física*. Rio de Janeiro: Editora PUC Rio (Contraponto), 2010.

- JAMMER, Max. Conceitos de Força - Estudo sobre os fundamentos da dinâmica. Rio de Janeiro: Editora PUC Rio (Contraponto), 2011.
- JAYNES, Edwin T. (Ed. R. D. Rosenkrantz), Papers on Probability, Statistics and Statistical Physics. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1989.
- JEANS, James H. Report on Radiation and the Quantum-Theory. London: "The Electrician" Printing & Publishing Co, LTd., 1914.
- JOHNSON, Eric. Anxiety and the equation - understanding Boltzmann's entropy. Cambridge: The MIT press. 2018.
- JOOT, Peeter. Liouville's Theorem Applied to 1D Harmonic Oscillator. <http://demonstrations.wolfram.com/LiouvillesTheoremAppliedTo1DHarmonicOscillator/WolframDemonstrationsProject>. 13/02/2013.
- KELLAND, Philip. Theory of Heat. Cambridge: Cambridge University Press, 1837.
- KOYRÉ, Alexandre. From the Closed World to the Infinite Universe. Virgínia: A & D Publishing (Radford University), 2007.
- KRAGH, Helge. Max Planck: the reluctant revolutionary, Physics World, 13, 31, pp. 1-10, 2000.
- KRAGH, Helge. Varying Gravity-Dirac's Legacy in Cosmology and Geophysics. Heidelberg: Springer International Publishing Switzerland, 2016.
- KUHN, T. S. Black-body Theory and the Quantum Discontinuity (1894-1912). Chicago: Oxford University Press, 1978.
- KURLBAUM, F. Ueber eine Methode zur Bestimmung der Strahlung in absolutem Maass und die Strahlung des schwarzen Körpers zwischen 0 und 100 Grad. Annalen der Physik, v. 301, n. 8, 1898.
- LANDAU, Lev D. e LIFSHITZ, Evgeny M., Course of Theoretical Physics (10 Vol.). Amsterdam: Elsevier Butterworth Heinmann. 1951.
- LARANJEIRAS, Cássio Costa. O Programa de Pesquisa de Ludwig Boltzmann: Uma Reconstrução Racional. PhD thesis, 2002.
- LARANJEIRAS, Cássio C. e CHIAPPIN, José R. N. A heurística de Boltzmann e a emergência do programa Mecânico-Estatístico. Revista Brasileira de Ensino de Física, vol. 28, n. 3, pp. 297-312, 2006.
- LARANJEIRAS, Cássio C. e CHIAPPIN, José R. N. A construção de uma teoria de essembles: antecedentes em Maxwell e Boltzmann. Revista Brasileira de Ensino de Física, vol. 30, n. 1, pp. 1601-1611, 2008.
- LEBON, E. Henri Poincaré; Biographie, Bibliographie Analytique des Écrits. Paris: Gauthier-Villars, 2009.
- LESLIE, John C. An Experimental Inquiry into the Nature and Propagation of Heat. Edinburgh: J. Mawman, 1804.
- LESLIE, John C. A Short Account of Experiments and Instruments, Depending on the Relations of Air, to Heat, and Moisture. Edinburgh: Willian Blackwood, and J. Ballantyne, 1813.
- LODGE, Oliver. The Aether of Space, Nature, v. 79, n. 2046, 1909.
- LONGUINI, Marcos Daniel & NARDI, Roberto. Origens históricas e considerações acerca do conceito de pressão atmosférica. Florianópolis, Cad.Cat.Ens.Fís., v. 19, n. 1: p. 64-75, 2000.
- LORENTZ, Hendrik A. Deux Mémoires de Henri Poincaré sur la Physique Mathématique,

Acta Mathematica. 38, S. 293-308, 1915/1921.

LUMER, O. & PRINGSHEIM, E. Kritisches zur Strahlung. Annalen der Physik, v. 301, n. 9, pp. 192-210, 1901.

MACH, Ernst. The Science of Mechanics - A critical and historical exposition of its principles. Chicago: The Open Court Publishing Co, 1893. (Traduzido da 2a ed. Alemã por: Thomas J. McCormach).

MARTIN-LÖF, Anders. 100 Years of Zermelo's Axiom of Choice: What was the Problem with it? S. Lindström et al (eds), Logicism, Intuitionism and Formalism, Synthese Library 341, DOI 10.11007/978-1-4020-8926-8-10, 2006.

MARTINS, Roberto de A. Tratados físicos de Blaise Pascal. Cadernos de História e Filosofia da Ciência. Série 2, 1 (n. esp.): 1-168, jan/dez, 1989(a).

MARTINS, Roberto de A. O vácuo e a pressão atmosférica, da antiguidade à Pascal. Caderno de História e Filosofia da Ciência. [Série 2] 1 (3): 9-48, 1989(b).

MARTINS, Roberto A. Searching for the Ether: Leopold Courvosier's Attempts to Measure the Absolute Velocity of the Solar System. The International Journal of Scientific History (DIO). v. 17, pp. 3-33, 2011.

MARTINS, Roberto. A. O éter e a óptica dos corpos em movimento: A teoria de Fresnell e as tentativas de detecção do movimento da Terra, antes dos experimentos de Michelson e Morley (1818-1880). Cad. Bras. Ens. Fís. v. 29 (1), 52-80, 2012(a).

MARTINS, Roberto. A. Becquerel e a descoberta da radioatividade: uma análise crítica. Campina Grande: EDUEPB, 2012(b).

MARTINS Roberto de A., ROSA, Pedro S. História da teoria quântica - a dualidade onda partícula de Einstein a De Broglie. São Paulo: Livraria da Física, 2014.

MARTINS, Roberto. A. A Origem Histórica da Relatividade Especial. 1. ed. São Paulo: Livraria da Física, 2015.

MARTINS, Roberto A. As pesquisas de Newton sobre a luz: Uma visão histórica - Newton's research on light: A historical overview. São Paulo, Revista Brasileira de Ensino de Física, v. 37, n. 4, 4202, 2015.

MATTHEWS, M. R. History, philosophy, and science teaching. New York: Routledge, 1994.

MATTHEWS, M. R. Science Teaching - The Contribution of History and Philosophy of science 20th Anniversary Revised and Expanded Edition. New York: Routledge, 2015.

MAXWELL, James C. Theory of Heat. London: Longmans, Green, and Co. 1902.

MAXWELL, James C. (Edited by W. D. Niven). The scientific papers of James Clerk Maxwell (vol. 1 e 2). New York: Dover Phoenix Edition, 2011.

MCCORMMACH, R. Henri Poincare and the Quantum Theory. Isis, 58 (1), 37-55, 1967.

McGUINNESS, Brian (eds.). Theoretical Physics and Philosophical Problems -Selected Writings. Dordrecht, D. Reidel Publishing Company, 1974.

McGUIRE, James. E. & RATTANSI, Piyo M. Newton et la flûte de Pan. Paris: Ed. Allia, 2015 (Edição Francesa).

MELLONI, Macedonio. Observations et expériences relatives à la théorie de l'identité des agents qui produisent la lumière et la chaleur rayonnante. Paris: Comptes Rendus, vol. 1 (pp. 503-508), 1835 (a).

MELLONI, Macedonio. Sur la réflexion de la chaleur rayonnante. Paris: Comptes Rendus, n. 55 (pp. 300-304), 1835 (b).

- MELLONI, Macedonio. *Mémoire sur la Polarisation de la Chaleur*. Paris: Annales de chimie et de physique, Tomo 61 (pp. 375-410), 1836.
- MERMIN, Nathaniel D. Bringing home the atomi world: Quantum mysteries for anybody, *American Journal of Physics*, 49, 940, 1981.
- MERTON, Thomas. *A via de Chuang Tzu*. 8a ed. Petrópolis: Editora Vozes, 1996.
- MESTEL, Leon & PAGEL, Bernard, E. J. SIR WILLIAM HUNTER MCCREA, Astronomy Centre, SciTech., University of Sussex, Falmer, Brighton BN1 9QH, UK (<http://rsbm.royalsocietypublishing.org>).
- MICHELSON, Albert A., MORLEY, Edward W., On the Relative Motion of the Earth and the Luminiferous Ether. *American Journal of Science*. vol. XXXIV, n. 203, Third Series, pp. 333-345, 1887.
- MILLER, D. (Org.). *Karl Popper - Textos Escolhidos*. 1. ed. Rio de Janeiro: Editora PUC Rio, 2010.
- MILNE, E. A. Ralph Howard Fowler-1889-1944. *The Royal Society Publishing*. v. 5, n. 14, pp. 61-78, 1945. doi: 10.1098/rsbm.1945.0005.
- MONTEIRO, Maria A., *Discursos de professores e de livros didáticos de física do nível médio em abordagens sobre o ensino da física moderna e contemporânea: Algumas implicações educacionais*, Bauru: Unesp, 2010. (Tese).
- MORVAN, D. *Le Robert pour tous dictionnaire de la langue française*. Paris, Dictionnaires Le Robert, 1994.
- NAVARRO, Jaume. "A dedicated missionary". *Charles Galton Darwin and a new quantum mechanics in Britain*. *Studies in History and Philosophy of Modern Physics*, v. 40, issue 4, p. 316-326. 2009.
- NEWTON, Isaac. *Principia - Princípios Matemáticos de Filosofia Natural* (vol. 1). São Paulo: Nova Stella/Edusp, 1990.
- NEWTON, Isaac. *Óptica*. São Paulo: Edusp, 1996. Tradutor: André Kock Torres de Assis.
- NIAZ, Mansoor. *Chemistry Education and Contributions from History and Philosophy of Science*. Switzerland: Springer, 2016.
- NYE, Mary Jo. The Nineteenth-Century - Atomic Debates and the Dillema of an 'Indiferent Hypothesis'. *Stud. Hist. Philos. Sci.*, vol. 7, 1976, pp. 245-268.
- NYE, Mary Jo. *The history of modern physics 1800-1950: the question of the atom*. Los Angels, Tomash Publishers, 1984.
- NUSSENZVEIG, Herch M., *Curso de Física Básica* (4 Vol.). Rio de Janeiro: Editora Edgard Blücher, 2002.
- OKI, Maria C. M. Controvérsias sobre o atomismo no século XIX. *Quim. Nova*, vol. 32, n. 4, 2009, pp. 1072-1082.
- PASCHEN, F. Über die absolute Messung einer Strahlung (Kritisches). v. 343, n. 6, pp. 30-42, 1912.
- PAIS, Abrahan. "Sutil é o senhor,... "A Ciência e a Vida de Albert Einstein". São Paulo: Editora Nova Fronteira, 1995.
- PARIS, John Ayrton. *The Life of Humphrey Davy, Bart. LL.D.* (vol. 1 e 2). London: Prabhat Books. 2008.
- PATY, M. *A Física do Século XX*. Aparecida: Editora Idéias & Letras, 2009.
- PERRIN, Jean. *Brownian Movement and Molecular Reality*. London: Taylor and Francis, 2010.

- PERRON, Oskar. Die Lehre von den Kettenbrüchen. (Band I e II). Stuttgart: B. G. Teubner, 1977.
- PETIT, Alexis Thérèse, DULONG, Louis Pierre. Sur quelques points importants de la théorie de la chaleur. Paris, Annales de Chimie et de Physique, vol. 10, n. 1, 1819, pp. 394-413.
- PIETROCOLA, Maurício e BROCKINGTON, Guilherme. Recursos computacionais disponíveis na internet para o ensino de física moderna e contemporânea. III Encontro Nacional de Educação Científica, IV Encontro Nacional de Pesquisa em Educação em Ciências. Bauru. 2003.
- PIETROCOLA, Maurício. A matemática como estruturante do conhecimento físico. Cad. Cat. Ens. Fís., v.19, n.1: p.89-109, ago. 2002.
- PIETROCOLA, Maurício. Construção e Realidade: O Realismo Científico e o Ensino de Ciências através de Modelos. Ienci, v.4(3), 1999, pp. 213-227.
- PLANCK, Max. Über eine Verbesserung der Wien'schen Spektralgleichung. Verhandlung der Deutschen physikalische Gesellschaft, vol. 2, pp. 202-204, 1900(a).
- PLANCK, Max. Zur Theorie des Gesetzes der Energieverteilung in Noormalspectrum. Verhandlung der Deutschen physikalische Gesellschaft, vol. 2, pp. 237-245, 1900(b).
- PLANCK, Max. Henri Poincaré und die Quantetheorie. Acta Mathematica. v. 38, n. 1, pp. 387-397, 1915. doi:10.1007/BF02392075.
- PLANCK, Max. Autobiografia científica e outros ensaios. Rio de Janeiro: Contraponto, 2012.
- POINCARÉ, H. Sur la tentatives d'explication mécanique des principes de la thermodynamique. Comptes Rendus, 108, 550-553. 1889.
- POINCARÉ, Henri. Sur lès équations de la dynamique et Le problème dès trois corps. Acta Maythematica. v. 13, pp. 1-270, 1890.
- POINCARÉ, Henri. Cours de Physique Mathématique - Thermodynamique, ed. por J. Blondin. Paris: Georges Carré, 1892.
- POINCARÉ, Henri. Poincaré's "Thermodynamics." Nature, vol. 45, n. 1166, pp. 414-415, (mar, 03), 1892(a).
- POINCARÉ, Henri. Poincaré's "Thermodynamics." Nature, vol. 45, n. 1169, pp. 414-415, (mar, 24), 1892(b).
- POINCARÉ, Henri. Le Mécanisme et L'Expérience. Revue de métaphysique et de morale, 1, pp. 534-537. 1893.
- POINCARÉ, Henri. Cours de Physique Mathématique - Thermodynamique, ed. por J. Blondin. Paris: Georges Carré, 1908.
- POINCARÉ, H. Sur la théorie des quanta. Comptes Rendus, 153, 1103-1108. 1911.
- POINCARÉ, H. Sur La Théorie des Quanta. Journal de Physique Theorique et Appliquée, 2 (1), 5-34. 1912(a).
- POINCARÉ, H. Les rapports de la matière et de l'éther. Paris: Journal de Physique Théorique et Appliquée, 2 (1). 1912(b).
- POINCARÉ, Henri. Dernières Pensées. Paris: Ernest Flammarion, Éditeurs, 1913.
- POPPER, Karl. Quantum theory and the schism in physics. London: Hutchinson, 1956.
- PRENTIS, J. J. Poincaré's proof of the quantum discontinuity of nature. American Journal of Physics, 63 (4), 339-350. 1995.
- ROSA, Pedro S. Louis de Broglie e as ondas de matéria. Campinas: Unicamp, 2004

(dissertação de mestrado).

<http://www.ghtc.usp.br/server/Teses/Pedro-Sergio-Rosa.pdf>.

ROSA, Pedro S. e MARTINS, R. A. Louis de Broglie - O Príncipe que combinou ondas com partículas. *Scientific American Brasil*, São Paulo, p. 44 - 55, 01 dez. 2006.

ROSENFELD, Léon. *Selected Papers of Léon Rosenfeld*. (Edited by: Robert S. Cohen and John J. Stachel). Dordrecht: D. Reidel Publishing Company. 1979.

RUSSELL, Bertrand. *História do pensamento ocidental* (21 ed.). Rio de Janeiro: Editora Nova Fronteira. 2017.

SAGNAC, Georges. Interféromètre à faisceaux lumineux superposés inverses donnant em lumière blanche polarisée une frange centrale étroite à teinte sensible et des franges colorées étroites à intervalles blancs. *Paris: Comptes Rendus*, vol. 150 (pp. 1676-1679), 1910.

SAGNAC, Georges. L'éther lumineux démontré par l'effect du vent relatif d'éther dans um interféromètre em rotation uniforme. *Paris: Comptes Rendus*, vol. 157 (pp. 708-710), 1913(a).

SAGNAC, Georges. Sur la preuve de la réalité de l'éther lumineux par l'expérience de l'interférographe tournant. *Paris: Comptes Rendus*, vol. 157 (pp.1410-1413), 1913(b).

SAGNAC, Georges. Regarding the Proof for the Existence of a Luminiferous Ether Using a Rotating Interferometer Experiment. *Estolcomo: The Abraham, Zelmanov Journal*, vol. 1 (pp. 77-80), 2008.

SALMON, Wesley C (editor). *Hans Reichenbach: Logical Empirist*. Dordrech: D. Reidel Publishing Company, 1979.

SEGRÉ, Emilio Gino. *Dos raios X aos quarks - Físicos modernos e suas descobertas*. Brasília. Editora Universidade de Brasília, 1987.

SHERRAT, W. J. History of Science in the Science Curriculum: an Historical Perspective. Part I: Early Interest and Roles Advocated. *School Science Review*, 64 (227), 225-36. Eric Number: EJ273458. 1982.

SHI, W. Z. Utilizing History and Philosophy of Science (HPS) to Teach Physics: The Case of Electromagnetic Theory. *Eurasia Journal of Mathematics, Science & Technology Education*, 11 (3), 551-557. 2015. DOI:10.12973/eurasia.2015.1329a.

SINHA, Ravi. Poincaré's Recurrence Theorem for Two States.

<http://demonstrations.wolfram.com/PoincaresRecurrenceTheoremForTwoStates/WolframDemonstrationsProject>. 27/08/2014.

SOUZA, Aguinaldo R. O livro paradidático no ensino de Física - ma análise fabular, científica e metafórica da obra *Alice no País Quantum: A Física Quântica ao Alcance de todos*. *Caderno Brasileiro de Ensino de Física*, vol. 33, n. 3, pp. 1145-1160, dez, 2016.

STIELTJES, Thomas J. *Ouvres Complètes*. Société Mathématique D'Amsterdam. Tomos I e II. Amsterdam: Groningen P. Noordhoff, 1918.

TAIT, Peter, G. Poincaré's Thermodynamics. *Nature*, vol. 45, n. 1159, pp. 245-246, (jan, 14), 1892(a).

TAIT, Peter, G. Poincaré's Thermodynamics. *Nature*, vol. 45, n. 1167, p. 439, (mar, 10), 1892(b).

TAIT, Peter, G. Poincaré's Thermodynamics. *Nature*, vol. 45, n. 1171, p. 532, (abr, 07), 1892(c).

ter HARR, Dirk. *The old quantum theory*. Oxford: Pergamon Press, 1967.

- THOMSON, Joseph J. On the Electrical Origin of the Radiation from Hot Bodies. Philosophical Magazine, Série 6, Tomo XIV, 1907.
- THOMSON, Joseph J. On the Theory of Radiation. Philosophical Magazine, Série 6, Tomo XX, 1910.
- TOLMAN, Richard C. The Principal of Statistical Mechanics. Califórnia: Oxford at the Clarendon Press, 1938.
- UHDEN, Olaf e POSPIECH, Gesche. Translating between mathematics and physics: Analysis of student's difficulties. Girep-Epec & Phec International Conference, August 17-21, University of Leicester, UK, 2009.
- VAN SPRONSEN, J. W. The Periodic System of Chemical Elements - A History of the First Hundred Yars. Amsterdam: Elsevier Publishing Company, 1969.
- VIDEIRA, Antonio A. P. Atomisme Epistemologique et Pluralisme Theorique dans la pensee de Boltzmann. Paris: L'Universite Paris 7, 1992. (PhD Thesis).
- VIDEIRA, Antonio A. P. e MOREIRA, I. C. (Org.). Henri Poincaré - Ensaios Fundamentais. 1. ed. Rio de Janeiro: Editora PUC Rio, 2008.
- VIDEIRA, Antonio A. P. A Inevitabilidade da Filosofia na Ciência Natural do Século 19 - O Caso da Física Teórica. Ijuí: Unijuí, 2013.
- ZATERKA, Luciana. Os limites do projeto epistemológico de Robert Boyle: as verdades acima da razão. Campinas: Caderno de História e Filosofia da Ciência, Série 3, vol. 2, n 1-2, pp. 209-223, 2002.
- ZATERKA, Luciana. A Filosofia Experimental na Inglaterra do Século XVII: Francis Bacon e Robert Boyle: São Paulo, Associação Editoria Humanitas, 2004.
- ZELENY V. Enrique. Inverse Square Law.
[http://demonstrations.wolfram.com/InverseSquareLaws/Wolfram Demonstrations Project, 07/03/2011](http://demonstrations.wolfram.com/InverseSquareLaws/Wolfram%20Demonstrations%20Project,07/03/2011).
- WEINBERG, Steven. Para Explicar o Mundo - A Descoberta da Ciência Moderna. São Paulo: Companhia das Letras, 2015.
- WEST, John B. Robert Boyle's landmark book of 1660 with the first experiments on rarified air. Califórnia (San Diego): Journal 98, pp. 31-39, 2005.
- WILDBERG, Christian. John Philoponus' Criticism of Aristotle's Theory of Aether. Berlin: Walter de Gruyter & Co, 1988.