

9. A teoria de Planck da radiação e a teoria do calor específico;^{*}

por A. Einstein.

Em dois trabalhos anteriores¹⁾ mostrei que a interpretação da lei de partição de energia da radiação de corpo negro, no sentido da teoria de Boltzmann da segunda lei da termodinâmica, nos leva a uma nova interpretação dos fenômenos de emissão e absorção de luz, o que certamente ainda não possui de forma alguma o caráter de uma teoria completa, mas que, no entanto, é notável na medida em que facilita a compreensão de uma série de regularidades (empíricas, NdT). No presente trabalho será mostrado que a teoria da radiação — e especialmente a teoria de Planck — leva a uma modificação da teoria cinético-molecular do calor, através da qual algumas dificuldades que até então impediam a realização dessa teoria são removidas. Haverá também alguma relação entre os comportamentos térmico e óptico de corpos rígidos.

Em primeiro lugar, queremos fornecer uma dedução da energia média do ressonador de Planck que nos permita reconhecer claramente sua relação com a mecânica molecular.

A este respeito, usamos alguns resultados da teoria molecular geral do calor.¹⁾ Seja o estado de um sistema, no sentido da teoria molecular, completamente determinado pelas (muitas) variáveis $P_1, P_2 \dots P_n$. O desenvolvimento de processos moleculares ocorre de acordo com a equação

$$\frac{dP_\nu}{dt} = \Phi_\nu(P_1, P_2 \dots P_n), \quad (\nu = 1, 2 \dots n)$$

e seja válido para todos os valores de P_ν a relação

$$\sum \frac{\partial \Phi_\nu}{\partial P_\nu} = 0. \quad (1)$$

Seja também uma parte do sistema dos P_ν determinada pelas variáveis $p_1 \dots p_m$ (que pertencem aos P_ν), e assumamos que a energia de todo o sistema possa ser pensada com uma grande aproximação composta por duas partes, das quais uma

^{*}Título original: *Die Plancksche Theorie der Strahlung und die Theorie der spezifischen Wärme*. Publicado em: *Annalen der Physik* **22** (1907): 180–190. Traduzido por Oliver F. Piattella.

¹A. Einstein, *Ann. d. Phys.* **17**. p. 132. 1905 e **20**. p. 199. 1905.

(E) depende apenas de $p_1 \dots p_m$, enquanto a outra é independente delas. Além disso, seja E infinitamente pequena em relação à energia total do sistema.

A probabilidade dW para a qual p_ν se encontram em um instante arbitrário de tempo em uma região infinitamente pequena ($dp_1, dp_2 \dots dp_m$) é, portanto, dada pela equação²⁾

$$dW = C e^{-\frac{N}{RT}E} dp_1 \dots dp_m . \quad (2)$$

Aqui C é uma função da temperatura absoluta (T), N é o número de moléculas em uma mole, R é a constante da equação dos gases referida à mole.

Escrevendo

$$\int_{dE} dp_1 \dots dp_m = \omega(E) dE , \quad (3)$$

onde a integral deve ser estendida sobre todas as combinações de p_ν que correspondem às energias entre E e $E + dE$, é assim obtido

$$dW = C e^{-\frac{N}{RT}E} \omega(E) dE . \quad (4)$$

Usando como variáveis P_ν as coordenadas do centro de gravidade e os componentes das velocidades das massas pontuais (átomos, elétrons), e assumindo que as acelerações dependam apenas das coordenadas, mas não das velocidades, temos assim a teoria cinética-molecular do calor. A relação (1) é satisfeita aqui, de modo que a equação (2) também é válida.

Em particular, imaginando escolher como sistema de p_ν uma partícula elementar que possa realizar oscilações sinusoidais ao longo de uma linha reta, e indicando com x e ξ , respectivamente, sua distância da posição de equilíbrio e a velocidade instantânea, conseguimos assim

$$dW = C e^{-\frac{N}{RT}E} dx d\xi . \quad (2a)$$

e, já que $\int dx d\xi = \text{constante } dE$, portanto, devemos estabelecer $\omega = \text{constante}$ ³⁾:

$$dW = \text{constante } e^{-\frac{N}{RT}E} dE . \quad (3a)$$

Portanto, o valor médio de energia da partícula é:

$$\bar{E} = \frac{\int E e^{-\frac{N}{RT}E} dE}{\int e^{-\frac{N}{RT}E} dE} = \frac{RT}{N} . \quad (5)$$

A fórmula (4) também pode obviamente ser aplicada a um íon em movimento oscilatório retilíneo. Fazendo isso e considerando que entre o valor médio da energia e a densidade ϱ_ν da radiação do corpo negro para uma determinada frequência deve ser válida, de acordo com Planck⁴⁾, a relação

$$\bar{E}_\nu = \frac{L^3}{8\pi\nu^3} \varrho_\nu , \quad (6)$$

²A. Einstein, Ann. d. Phys. **11**. p. 170 e seguintes, 1903.

³pois é necessário estabelecer $E = ax^2 + b\xi^2$.

⁴M. Planck, Ann. d. Phys. **1**. p. 99. 1900.

removendo \bar{E} de (4) e (5), chegamos à fórmula de Rayleigh

$$\varrho_\nu = \frac{R}{N} \frac{8\pi\nu^2}{L^3} T,$$

que, como é bem conhecido, só faz sentido como uma lei limite para grandes valores de T/ν .

Para chegar à lei de Planck da radiação do corpo negro, pode-se proceder da seguinte forma.⁵⁾ Mantendo a equação (5), assume-se, portanto, que a relação entre a densidade de radiação e \bar{E} é corretamente dada pela teoria da eletricidade de Maxwell. Por outro lado, a equação (4) é abandonada, ou seja, assume-se que o uso da teoria cinética molecular cause a contradição com o experimento. No entanto, nos limitamos às fórmulas (2) e (3) da teoria molecular geral do calor. Em vez de colocar, de acordo com a teoria cinética molecular,

$$\omega = \text{constante},$$

colocamos $\omega = 0$ para todos os valores de E que não sejam extraordinariamente próximos dos valores $0, \varepsilon, 2\varepsilon, 3\varepsilon, \text{etc.}$ Seja ω diferente de zero apenas entre 0 e $0 + \alpha$, entre ε e $\varepsilon + \alpha$, entre 2ε e $2\varepsilon + \alpha$, etc. (onde α é infinitamente pequeno em comparação com ε), de tal forma que

$$\int_0^\alpha \omega dE = \int_\varepsilon^{\varepsilon+\alpha} \omega dE = \int_{2\varepsilon}^{2\varepsilon+\alpha} \omega dE = \dots = A.$$

Esta imposição implica, como pode ser visto pela equação (3), a hipótese de que a energia do sistema físico elementar considerado assume apenas aqueles valores que são infinitamente próximos de $0, \varepsilon, 2\varepsilon, \text{etc.}$

Usando a hipótese para ω que acabamos de descrever, obtemos, com a ajuda de (3):

$$\begin{aligned} \bar{E} &= \frac{\int E e^{-\frac{N}{RT}E} \omega(E) dE}{\int e^{-\frac{N}{RT}E} \omega(E) dE} = \frac{0 + A\varepsilon e^{-\frac{N}{RT}\varepsilon} + A \cdot 2\varepsilon e^{-\frac{N}{RT}2\varepsilon} + \dots}{A + A e^{-\frac{N}{RT}\varepsilon} + A e^{-\frac{N}{RT}2\varepsilon} + \dots} \\ &= \frac{\varepsilon}{e^{\frac{N}{RT}\varepsilon} - 1}. \end{aligned}$$

Colocando agora $\varepsilon = (R/N)\beta\nu$ (de acordo com a hipótese dos quantos) obtemos:

$$\bar{E} = \frac{\frac{R}{N}\beta\nu}{e^{\frac{\beta\nu}{T}} - 1}, \quad (7)$$

e, com a ajuda de (5), a fórmula de radiação de Planck:

$$\varrho_\nu = \frac{8\pi}{L^3} \cdot \frac{R\beta}{N} \frac{\nu^3}{e^{\frac{\beta\nu}{T}} - 1}.$$

A equação (7) fornece a dependência da energia média do ressonador de Planck em relação à temperatura.

⁵Cf. M. Planck, Lições sobre a teoria da radiação do calor, J. Ambr. Barth. 1906. §§ 149, 150, 154, 160, 166.

De cima, é claro em que sentido a teoria cinética molecular do calor deve ser modificada, de modo que seja trazida de volta em harmonia com a lei da partição da radiação do corpo negro. Enquanto até agora se pensava que os movimentos moleculares fossem sujeitos às mesmas leis que se aplicam ao movimento dos corpos do nosso mundo sensível (nós essencialmente adicionamos apenas o postulado de reversibilidade completa), agora precisamos, para íons capazes de oscilar com uma determinada frequência e que podem mediar uma troca de energia entre matéria e radiação, supor que a variedade de estados que eles são capazes de assumir seja menor da dos corpos macroscópicos. Devemos, de fato, supor que o mecanismo de transferência de energia é tal que a energia da estrutura elementar só pode assumir valores. Deveríamos, de fato, supor que o mecanismo de transferência de energia seja tal que a energia da estrutura elementar só possa assumir valores 0 , $(R/N)\beta\nu$, $2(R/N)\beta\nu$, etc.⁶)

Agora acredito que não podemos ficar satisfeitos com este resultado. De fato, isso impõe a questão: se na teoria da troca de energia entre a radiação e a matéria a estrutura elementar assumida não pode ser interpretada no sentido da teoria cinética-molecular de hoje, então não deveríamos modificar a teoria também para as outras estruturas periodicamente oscilantes, que usam a teoria molecular do calor? Em minha opinião, a resposta não é duvidosa. Se a teoria de Planck atinge o cerne da questão, então devemos esperar encontrar contradições em outras áreas da teoria do calor também entre a teoria cinética molecular e o experimento, que podem ser removidas como mostrado. Na minha opinião, é exatamente isso o que acontece, como tentarei mostrar a seguir.

A suposição mais simples que pode ser feita sobre o movimento térmico em corpos rígidos é que os átomos individuais contidos neles realizem oscilações harmônicas em torno da posição de equilíbrio. Sob esta hipótese obtemos, através do uso da teoria cinética-molecular (equação (4)), e considerando que três graus de liberdade de movimento devem ser atribuídos a cada átomo, para o calor específico da substância relacionada a uma mole

$$c = 3Rn$$

ou — expresso em calorias por grama —

$$c = 5,94n ,$$

quando n denota o número de átomos em uma molécula. Sabe-se que esta relação é satisfeita com notável precisão para a maioria dos elementos e para muitas ligas em estado sólido de agregação (lei de Dulong-Petit, regra de F. Neumann e Kopp).

No entanto, considerando os fatos mais precisamente, há duas dificuldades que parecem estabelecer um limite estrito para o uso da teoria molecular.

⁶Por outro lado, é claro que esses pressupostos também devam ser estendidos a corpos que podem oscilar e que são compostos por um número arbitrariamente grande de estruturas elementares.

1. Existem elementos (carbono, boro e silício) que no estado sólido às temperaturas usuais apresentam um calor específico atômico consideravelmente menor que 5,94. Além disso, todas as ligas sólidas que contenham oxigênio, hidrogênio ou pelo menos um dos elementos mencionados acima têm um calor específico por mole menor do que 5,94n.

2. O Sr. Drude mostrou⁷⁾ que fenômenos ópticos (dispersão) levam à conclusão de que a cada átomo em uma liga correspondem muitas massas elementares em movimento independentes umas das outras, uma vez que ele conseguiu reconduzir com sucesso as frequências próprias no infravermelho às oscilações do átomo (íons atômicos), enquanto as ultravioletas às oscilações dos elétrons. Daí surge uma segunda dificuldade importante para a teoria cinética molecular do calor, uma vez que o calor específico - uma vez que o número de massas pontuais em movimento por molécula é maior do que o de átomos - deveria exceder muito o valor 5,94n.

De acordo com o acima exposto, deve notar-se o seguinte. Se considerarmos o que transporta calor nos corpos rígidos como uma estrutura que oscila periodicamente e cuja frequência não depende de sua energia de oscilação, não podemos esperar, de acordo com a teoria da radiação de Planck, que o calor específico sempre tenha o valor 5,94n. Aliás, devemos usar a (7)

$$\bar{E} = \frac{3R}{N} \frac{\beta\nu}{e^{\frac{\beta\nu}{T}} - 1}.$$

A energia de N dessas estruturas elementares, medida em calorías, tem, portanto, o valor:

$$5,94 \frac{\beta\nu}{e^{\frac{\beta\nu}{T}} - 1},$$

de modo que cada estrutura elementar desse tipo contribui para o calor específico por mole com o valor

$$5,94 \frac{e^{\frac{\beta\nu}{T}} \left(\frac{\beta\nu}{T}\right)^2}{\left(e^{\frac{\beta\nu}{T}} - 1\right)^2}. \quad (8)$$

Resumindo todos os tipos de estruturas elementares em oscilação que se encontram na substância sólida em questão, obtemos, portanto, para o calor específico por mole a expressão⁸⁾

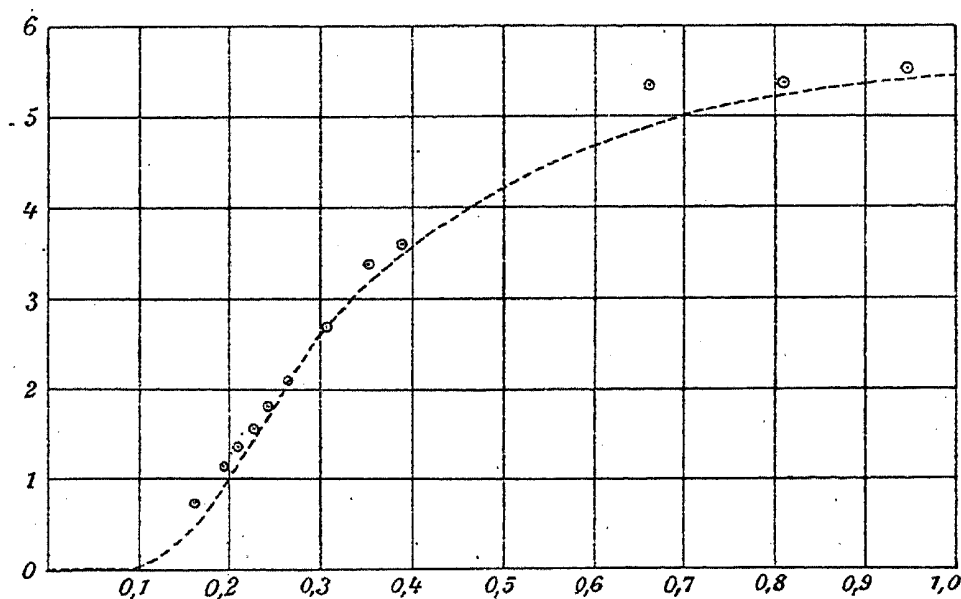
$$c = 5,94 \sum \frac{e^{\frac{\beta\nu}{T}} \left(\frac{\beta\nu}{T}\right)^2}{\left(e^{\frac{\beta\nu}{T}} - 1\right)^2}. \quad (8a)$$

A figura abaixo mostra o valor da expressão (8) em função de $x = (T/\beta\nu)$.⁹⁾ Quando $(T/\beta\nu) > 0,9$ a contribuição da estrutura para o calor específico molecular não difere muito do valor 5,94, que também é obtido a partir da teoria da cinética molecular até agora aceita; isso acontece, quanto menor for ν , para temperaturas igualmente baixas. Por outro lado, se $(T/\beta\nu < 0,1)$ a estrutura elementar em questão não contribui significativamente para o calor específico. Para valores intermediários, há um crescimento da expressão (8) inicialmente abrupto, depois lento.

⁷⁾P. Drude, Ann. d. Phys. **14**, p. 677. 1904.

⁸⁾O raciocínio pode ser facilmente estendido a corpos anisotrópicos.

⁹⁾comparem a linha pontilhada.



Do que foi dito, a princípio segue que os elétrons capazes de oscilar, assumido para a explicação das frequências próprias ultravioleta, não podem contribuir significativamente para o calor específico para temperaturas usuais ($T = 300$); isso é porque a desigualdade $(T/\beta\nu) < 0,1$ se torna, para $T = 300$, a desigualdade $\lambda < 4,8\mu$.¹⁰ Se, por outro lado, uma estrutura elementar satisfaz a condição $\lambda > 48\mu$ então, de acordo com o acima, deve contribuir para o calor específico próximo a 5,94 por mole, à temperatura usual.

Já que para as frequências naturais infravermelhas temos em geral que $\lambda > 4,8\mu$, de acordo com a nossa interpretação, estas devem contribuir para o calor específico, quanto mais significativo quanto maior for o λ em questão. De acordo com a pesquisa de Drude, essas frequências próprias são atribuíveis aos mesmos átomos ponderáveis (íons atômicos). Portanto, pode-se deduzir que apenas íons atômicos positivos devem ser considerados como portadores de calor nos corpos rígidos (isolantes).

Quando as frequências próprias de oscilação infravermelha ν de um corpo rígido são conhecidas, então de acordo com o que foi dito também seu calor específico seria determinado completamente, bem como sua dependência da temperatura, através da equação (8a). Desvios importantes da relação $c = 5,94n$ seriam esperados em temperaturas usuais se a substância em questão tivesse uma frequência própria na banda óptica, então $\lambda < 48\mu$; para temperaturas suficientemente baixas, os calores específicos de todos os corpos rígidos deveriam ser consideravelmente reduzidos

¹⁰NdT. Aqui μ representa a unidade de medida do micron (μm). Fazendo a conta: na notação moderna temos $\lambda < (hc)/(kT)$, onde h é a constante de Planck e k a de Boltzmann. Usando $T = 300$ realmente encontra-se $48 \mu\text{m}$, não 4,8. Deve haver, portanto, um erro de digitação, também porque o valor correto é usado imediatamente depois.

à medida que a temperatura diminui. Além disso, a lei de Dulong-Petit, bem como a lei geral $c = 5,94n$, deve ser válida para todos os corpos em temperaturas suficientemente altas, se novos graus de liberdade de movimento (íons eletrônicos) não se manifestarem nessas temperaturas.

Ambas as dificuldades mencionadas acima são removidas pela nova interpretação, e parece-me provável que esta deva ser mantida, em princípio. Naturalmente, não se deve pensar que essa interpretação corresponda exatamente aos fatos. Os corpos rígidos sofrem, quando aquecidos, variações na estrutura molecular (por exemplo, variações de volume) que estão associadas a variações no conteúdo de energia; todos os corpos condutores rígidos contêm massas elementares em movimento livre que contribuem para o calor específico; as oscilações térmicas caóticas são talvez de uma frequência distinta das estruturas elementares próprias em processos ópticos. Finalmente, a hipótese de que as estruturas elementares consideradas possuam uma frequência de oscilação independente da energia (temperatura) é, sem dúvida, inadmissível.

No entanto, é interessante comparar nossas consequências com a experiência. Uma vez que trata-se agora de uma aproximação grosseira, assumimos agora de acordo com a regra de F. Neumann-Kopp que cada elemento, mesmo que individualmente não possua um calor específico anormalmente pequeno, faz a mesma contribuição para o calor específico molecular em todas as suas ligas sólidas. Os números na tabela abaixo são apresentados no livro de química de Roscoe. Observamos que todos os elementos de calor específico atômico anormalmente pequeno possuem um pequeno número atômico; isto é esperado de acordo com nossa teoria, uma vez que *ceteris paribus* grandes frequências de oscilação correspondem a pequenos pesos atômicos. Na última coluna da tabela são dados os valores de λ em microns que se obtêm a partir destes valores sob a hipótese de que os últimos sejam válidos para $T = 300$, com a ajuda da relação apresentada entre x e c .

Além disso, tiramos das tabelas de Landolt e Börnstein alguns dados sobre as frequências de oscilação próprias infravermelhas (reflexão metálica, radiação de repouso) de alguns corpos rígidos transparentes; os λ observados estão na tabela de dados seguinte como “ λ observado”; os valores em “ λ calculado” são tirados da tabela acima, desde que se refiram a átomos de calor específico atômico anormalmente pequeno; para os restantes é $\lambda > 48\mu$.

Na tabela, apenas NaCl e KCl contêm átomos de calor específico normal; de fato, os comprimentos de onda de suas oscilações próprias são maiores do que 48μ . As substâncias restantes contêm apenas átomos com um calor específico anormalmente baixo (exceto Ca); na verdade, as frequências próprias dessas substâncias são encontradas entre $4,8\mu$ e 48μ . Em geral, os λ teoricamente determinado por calores específicos são consideravelmente maiores do que os observados. Essas discrepâncias encontram talvez sua explicação em uma variabilidade forte da frequência da estrutura elementar com sua energia. Seja como for, em qualquer caso, a concordância entre os λ observados e os calculados, tanto no que diz respeito à sequência como à ordem de grandeza, é verdadeiramente notável.

Agora queremos aplicar a teoria aos diamantes. A frequência própria infravermelha destes não é conhecida, mas pode ser calculada com base na teoria apresentada se para um valor de T o calor específico molecular c for conhecido; o x

Element	Spezifische Atomwärme	$\lambda_{\text{ber.}}$
S und P	5,4	42
Fl	5	33
O	4	21
Si	3,8	20
B	2,7	15
H	2,3	13
C	1,8	12

Körper	$\lambda_{\text{beob.}}$	$\lambda_{\text{ber.}}$
CaFl	24; 31,6	33; > 48
NaCl	51,2	> 48
KCl	61,2	> 48
CaCO ₃	6,7; 11,4; 29,4	12; 21; > 48
SiO ₂	8,5; 9,0; 20,7	20; 21

que pertence a c pode ser calculado imediatamente a partir da curva e daqui λ é determinado de acordo com a relação $(TL/\beta\lambda) = x$.

Utilizo os resultados da observação de H. F. Weber, que tirei das tabelas de Landolt e Börnstein (veja-se tabela). Para $T = 331,3$ temos $c = 1,838$; daqui segue de acordo com o método dado $\lambda = 11,0\mu$. Com base neste valor, os da terceira coluna da tabela são calculados de acordo com a fórmula $x = (TL/\beta\lambda)$ ($\beta = 4,86 \cdot 10^{-11}$).

T	c	x
222,4	0,762	0,1679
262,4	1,146	0,1980
283,7	1,354	0,2141
306,4	1,582	0,2312
331,3	1,838	0,2500
358,5	2,118	0,2705
413,0	2,661	0,3117
479,2	3,280	0,3615
520,0	3,631	0,3924
879,7	5,290	0,6638
1079,7	5,387	0,8147
1258,0	5,507	0,9493

Os pontos cujas abscissas são x e cujas ordenadas são dadas na tabela, são os valores de c determinados pelas observações de Weber, e deveriam estar na curva x, c representada. Introduzimos — denotados por anéis — esses pontos na figura acima; realmente, eles ficam próximos à curva. Devemos, portanto, assumir que os portadores elementares de calor nos diamantes sejam estruturas aproximadamente monocromáticas.

De acordo com a teoria, deve-se esperar também que o diamante mostre um máximo de absorção para $\lambda = 11\mu$.

Berna, novembro de 1906.

(Recebido em 9 de novembro de 1906.)

Errata do meu trabalho: "Teoria da radiação de Planck etc."; por A. Einstein.

Na obra mencionada, publicada no volume de janeiro deste ano, escrevi: "De acordo com a pesquisa de Drude, essas frequências próprias são atribuíveis aos mesmos átomos ponderáveis (íons atômicos). Portanto, pode-se deduzir que apenas íons atômicos positivos devem ser considerados portadores de calor em corpos rígidos (isolantes)."

Esta frase deve ser considerada incorreta por duas razões. Em primeiro lugar, é necessário assumir não apenas íons atômicos positivos, mas também negativos. Em segundo lugar — e este é o ponto essencial — a pesquisa de Drude não justifica a hipótese de que cada estrutura oscilante que entre como portadora de calor sempre tenha uma carga elétrica. Podemos, portanto, concluir da existência de uma região de absorção (sob as restrições dadas) a existência de um tipo de estruturas elementares que contribuem para o calor específico com uma dependência característica da temperatura; a conclusão oposta, entretanto, não é válida, uma vez que pode muito bem haver portadores de calor sem carga, ou seja, tais que eles não se manifestem opticamente. A última circunstância é particularmente esperada para átomos não quimicamente ligados.

A conclusão tirada na última frase da discussão das propriedades do calor específico dos diamantes é, portanto, incorreta. Deveria ser:

"De acordo com a teoria, deve-se esperar também que o diamante mostre um máximo de absorção para $\lambda = 11\mu$ ou que o mesmo não possua sequer nenhuma frequência própria infravermelha detectável opticamente."

(Recebido em 3 de março de 1907.)