

Uma experiência elementar evidenciando os efeitos macroscópicos da quantificação da energia

por J. A. BESSA M. SOUSA

(Laboratório de Física da Faculdade de Ciências do Porto)

1. A ideia da quantificação

A ideia da quantificação veio a revelar-se uma das mais fecundas no campo da Física, tornando-se relevante para a compreensão de um elevado número de fenómenos físicos, dos mais diversos. Na sua generalidade e num sentido lato, a quantificação abrange não só a própria matéria, nos seus átomos e partículas constituintes — os *quanta* de matéria — mas ainda a energia, constituída por corpúsculos energéticos — os *quanta* de energia — a carga eléctrica, um múltiplo inteiro do valor absoluto da carga e do electrão, e até o próprio fluxo magnético, que se pode apresentar quantificado em termos de um fluxo elementar φ_0 — o *quantum* de fluxo magnético. A quantificação está assim ligada à natureza discreta das grandezas físicas e ao carácter atomístico da sua estrutura intrínseca.

Devido à extrema pequenez dos *quanta* acima referidos (a massa m dos átomos oscila entre $\sim 10^{-24}$ g e $\sim 10^{-21}$ g, os *quanta* de energia correspondentes, por exemplo, à luz visível têm valores da ordem de 10^{-19} joule, a carga do electrão vale apenas $\sim 10^{-19}$ coulomb e o quantum de fluxo magnético é da ordem de 10^{-15} weber) a natureza discreta do mundo físico passa muitas vezes despercebida nas suas manifestações macroscópicas. Por isso uma grande parte das experiências sobre quantificação envolve aparelhagem complexa

ou a criação de condições muito especiais na matéria em observação, como o seu arrefecimento a temperaturas muito baixas, da ordem de alguns Kelvin (*).

Daí que quando se fala em experiências sobre quantificação ocorram ao espírito ideias como espectroscopia atómica, para verificar a quantificação da energia nos átomos; efeito fotoeléctrico, para verificar a quantificação da energia nos campos electromagnéticos; supercondutividade, para se observar uma quantificação do fluxo magnético em unidades φ_0 ; etc. Pode pois ficar a impressão de que a quantificação é algo de «especial» na matéria que só pode ser detectado por meio de delicados métodos experimentais.

É nosso propósito chamar a atenção para o facto de a quantificação poder também estar à vista em manifestações macroscópicas correntes, como, por exemplo, no comportamento da radiação existente no interior de uma simples fornalha fechada e aquecida, que só pode ser explicado em termos da quantificação da energia; em condições favoráveis, os efeitos da quantificação manifestam-se exuberantemente mesmo nas condições normais de pressão e temperatura, e em grandezas tão familiares como os calores específicos dos sólidos. Será a este último caso que dedicaremos a nossa atenção daqui em diante.

(*) O Kelvin é a designação actual para a antiga expressão «grau Kelvin».

2. A quantificação da energia nos sólidos

Segundo Mendelssohn (1), diremos que um sólido é constituído por átomos dispostos ordenadamente numa rede cristalina, na qual cada átomo é mantido na sua posição pelas forças de interacção com os átomos vizinhos. Nesta posição cada átomo pode ainda mover-se (até certo ponto), embora não tão livremente como o fazem os átomos de um gás ou líquido.

Num modelo grosseiro, podemos imaginar um cristal como constituindo uma estrutura regular de esferas rígidas ligadas umas às outras por pequenas «molas», como se mostra na figura 1, na qual cada mola pretende representar as forças

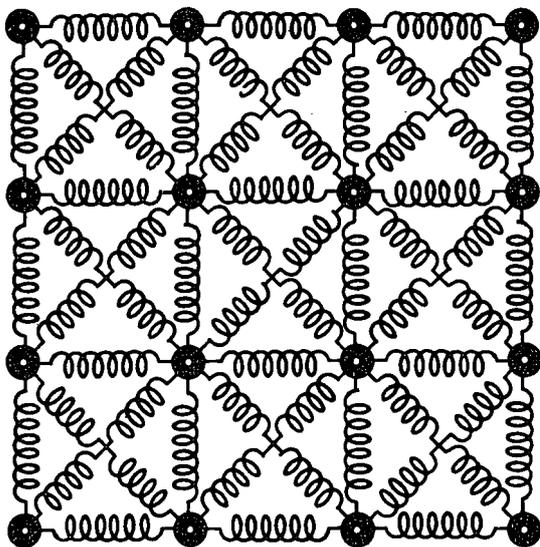


Fig. 1 — Rede cristalina em que se representam por molas as forças de ligação entre átomos vizinhos.

de ligação entre os átomos vizinhos. Se, neste modelo, deslocarmos um dos átomos de uma pequena distância em relação à sua posição de equilíbrio, e depois o deixarmos livre, ele vibrará sob a acção das forças elásticas.

Em primeira aproximação o movimento de cada átomo pode considerar-se vibra-

tório harmónico, uma vez que a sua posição de equilíbrio corresponde a um mínimo da sua energia potencial U ; para pequenos afastamentos do átomo em relação a esta posição (afastamentos segundo o eixo dos x , por exemplo) esta energia pode escrever-se na forma

$$U(x) = U(0) + \left(\frac{\partial U}{\partial x} \right)_{x=0} x + \frac{1}{2!} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial x^2} \right)_{x=0} x^2 + \dots \approx U(0) + \frac{1}{2} \alpha \cdot x^2$$

visto que $(\partial U / \partial x)_{x=0} = 0$ (trata-se de um mínimo de U); α é uma constante igual a $(\partial^2 U / \partial x^2)_{x=0}$, tendo-se desprezado termos de ordem superior à de x^2 . Daqui deduz-se o valor da força a que fica sujeito o átomo,

$$f_x = - \frac{\partial U}{\partial x} = -\alpha x.$$

Trata-se de uma força quase elástica, que conduz a um movimento vibratório harmónico de frequência ν dada por

$$\nu = (1/2\pi) \sqrt{\alpha/m}.$$

Num cristal real todos os átomos vibram constantemente em volta das suas posições de equilíbrio, e este movimento representa afinal uma medida da temperatura. Com efeito, mostra-se na Mecânica Estatística Clássica (2) que a energia média de vibração por átomo, $\langle \epsilon \rangle$, é dada neste caso por

$$(1) \quad \langle \epsilon \rangle = K T$$

onde K é a constante de Boltzmann ($K = 1,38 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$) e T a temperatura absoluta a que se encontra o sólido.

Até aqui restringimos a nossa atenção ao movimento segundo um só eixo, mas na realidade cada átomo pode vibrar se-

gundo três direcções distintas, obtendo-se então,

$$(2) \quad \langle \varepsilon \rangle = 3KT.$$

Para um sólido com N átomos, teremos portanto de fornecer a seguinte energia de vibração para o levar à temperatura T ,

$$(3) \quad E = \langle \varepsilon \rangle \cdot N = 3KT \cdot N$$

donde se tira que o calor específico molar do sólido vale (a volume constante)

$$(4) \quad C_{\text{molar}} = \frac{dE}{dT} = 3N_0K = 3R$$

onde pusemos $N = N_0 = n.^{\circ}$ de Avogadro, e R é a constante dos gases perfeitos ($= 8,314 \text{ J. K}^{-1} \text{ mole}^{-1}$). Todos os sólidos têm pois o mesmo calor específico molar. Esta é a célebre lei de Dulong e Petit a que obedecem, à temperatura ambiente e temperaturas mais elevadas, a maioria dos sólidos conhecidos. Contudo, esta lei falha redondamente às baixas temperaturas para todos os sólidos, e no caso excepcional do carbono nas suas variedades de diamante e grafite ocorrem já desvios espectaculares à temperatura ambiente. Em todos estes casos o calor específico (C) é significativamente menor que o valor clássico de $3R$ por mole, tanto mais quanto mais baixa for a temperatura, acabando C por tender para zero com T . Estes factos são uma consequência macroscópica da quantificação da energia de vibração dos átomos nas redes cristalinas, como mostrou Einstein pela primeira vez em 1907 (3).

Vejamus então o que acontece se a energia de cada átomo estiver quantificada em unidades discretas — ε_0 , os quanta de energia — isto é, se apenas puder tomar os valores $0, \varepsilon_0, 2\varepsilon_0, 3\varepsilon_0, \dots, n\varepsilon_0, \dots$. De acordo com a Mecânica Estatística (4), cada átomo tem a seguinte

probabilidade (p_n) de possuir uma energia ε_n ,

$$(5) \quad p_n = A e^{-\varepsilon_n/KT}$$

quando o sólido está em equilíbrio termodinâmico à temperatura T . Como é certo que cada átomo se encontra sempre num dos seus estados possíveis, a soma das probabilidades p_n correspondentes a todos os valores possíveis da energia ε_n ($n = 0, 1, \dots, \infty$) é igual à unidade,

$$\sum_{n=0}^{\infty} p_n = 1$$

condição que conduz ao seguinte valor de A :

$$A = (1 - e^{-\varepsilon_0/KT}).$$

Podemos agora calcular o valor médio da energia de cada átomo quando o sólido está à temperatura T ,

$$\langle \varepsilon \rangle = \sum_{n=0}^{\infty} \varepsilon_n \cdot p_n$$

obtendo-se, feitas as contas, (*)

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{\varepsilon_0}{e^{\varepsilon_0/KT} - 1}$$

As altas temperaturas ($KT \gg \varepsilon_0$) o argumento da exponencial é muito menor que a unidade, podendo usar-se a expressão aproximada,

$$e^{\varepsilon_0/KT} \approx 1 + (\varepsilon_0/KT)$$

(*) Basta pôr $e^{-\varepsilon_0/KT} = x$, observar que se obtêm progressões geométricas de razão x , e usar os resultados conhecidos: $\sum_{n=0}^{\infty} x^n = (1-x)^{-1}$

e $\sum_{n=0}^{\infty} n x^{n-1} = (1-x)^{-2}$.

obtendo-se para $\langle \varepsilon \rangle$ o resultado clássico,

$$\langle \varepsilon \rangle \approx KT$$

e para C

$$C_{\text{Clássico}} = \frac{dE}{dT} = \frac{d}{dT} (3N \langle \varepsilon \rangle) = 3NK.$$

Para baixas temperaturas ($KT \ll \varepsilon_0$) a exponencial predomina em face da unidade no denominador, obtendo-se,

$$\langle \varepsilon \rangle \approx \varepsilon_0 e^{-\varepsilon_0/KT} \ll \varepsilon_0$$

isto é, cada átomo possui, em média, uma energia muito menor que ε_0 . Isto significa que só um número muito restrito de átomos contribui, às baixas temperaturas, para a energia térmica do sólido, obtendo-se assim um baixo valor para o calor específico. Atendendo também ao facto de cada átomo poder vibrar em três direcções distintas temos neste caso:

$$C = \frac{dE}{dT} = \frac{d}{dT} (3N \langle \varepsilon \rangle) \approx 3NK \left(\frac{\varepsilon_0}{KT} \right)^2 e^{-(\varepsilon_0/KT)} \quad (KT \ll \varepsilon_0).$$

Quando $T \rightarrow 0$, $C \rightarrow 0$, como é fácil verificar.

No caso geral teremos, como é fácil deduzir

$$(6) \quad C(T) = C_{\text{Clássico}} \cdot \frac{(\varepsilon_0/KT)^2 \cdot e^{\varepsilon_0/KT}}{[e^{\varepsilon_0/KT} - 1]^2}.$$

O calor específico de cada substância a uma dada temperatura T fica portanto determinado pelo valor de um parâmetro característico ε_0 , precisamente o valor do quanto de energia de vibração dos átomos dessa substância. A experiência mostra que ε_0 tem valores muito elevados nos sólidos de elevada dureza, como o diamante, e valores baixos nos sólidos de baixa dureza, como o chumbo. Se recordarmos que

a dureza de um sólido é essencialmente imposta pelo valor da constante elástica (α) das respectivas forças interatómicas, concluímos que ε_0 e α variam no mesmo sentido. Em vez de α , é mais conveniente falar em termos da frequência clássica da vibração dos átomos, $\nu = (1/2\pi)\sqrt{\alpha/m}$, concluindo-se daqui que ε_0 e ν variam também no mesmo sentido. A experiência indica que ε_0 é directamente proporcional a ν ,

$$\varepsilon_0 = \text{const} \times \nu$$

tendo a constante de proporcionalidade um valor universal, $h = 6,6256 \times 10^{-34} \text{ J.s}$, que se designa por constante de Planck. Então

$$(7) \quad \varepsilon_0 = h\nu.$$

Vemos agora a razão para as grandes discrepâncias verificadas no diamante. Os valores muito elevados de α , logo de ν e ε_0 , devidos à excepcional dureza deste sólido, fazem com que a energia térmica KT seja, à temperatura ambiente, consideravelmente inferior ao valor do quanto de energia ε_0 , o que faz com que o sólido esteja já no regime quântico, para o qual $C \ll C_{\text{Clássico}}$.

Para materiais sólidos de baixa dureza ε_0 é baixo comparado com o valor de KT à temperatura ambiente, e os sólidos estão ainda no regime clássico, exibindo um calor específico dado pela lei de Dulong e Petit.

A finalizar, mostra-se na figura 2 a curva do calor específico em função da temperatura, como prevê esta teoria (de Einstein), para diferentes valores do parâmetro ε_0 .

3. Medida do calor específico da grafite

Será conveniente comprovar estes factos devidos à quantificação da energia com uma medida directa do calor específico em função da temperatura, feita em

material apropriado. Em face do que atrás se disse, seria interessante empregar para tal fim o carbono, e por imperativos de ordem económica preferiu-se a variedade grafite ao diamante.

Usando grafite em pó e humedecida com água, preparou-se um bloco com cerca de 1 kg de massa no interior de

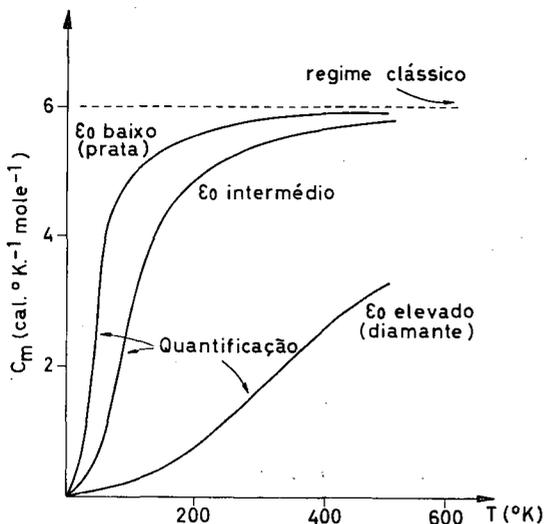


Fig. 2 — Variação do calor específico dos sólidos com a temperatura absoluta.

uma simples lata cilíndrica de latão. No interior do bloco havia-se colocado um aquecedor eléctrico de 350 W improvisado a partir de uma resistência comercial para ferros de soldar eléctricos; os fios para a corrente foram devidamente protegidos do contacto com a grafite por meio de uma fiavel de anéis de porcelana vulgarmente usados nos aquecedores eléctricos de resistência. Num furo vertical praticado através do bloco introduziu-se um termómetro com escala desde 0°C até 500°C, graduado em graus. O conjunto foi cuidadosamente prensado até adquirir uma estrutura compacta. Seguiu-se um aquecimento prolongado do bloco, embora suave, até se eliminarem os últimos vestígios da água utilizada na sua preparação. A lata com o bloco foi

então colocada sobre uma placa isoladora do calor, de amianto.

Para alimentar o aquecedor, usámos um transformador do tipo Variac, capaz de debitar correntes até 5 A, e dando tensões continuamente ajustáveis desde 0 até 220 V; um simples reóstato seria também apropriado. Para medir a tensão V aplicada ao aquecedor e a corrente I, usámos dois multimetros correntes. Vejamos o método de medida adoptado (5).

Se aquecermos o bloco de grafite até uma temperatura inicial θ_i e em seguida interrompermos o aquecimento, deixando-o arrefecer, ocorre um decréscimo da sua temperatura com o tempo, tanto maior quanto maiores forem as perdas de calor na unidade de tempo (\dot{q}) e menor for a capacidade calorífica C do bloco, isto é,

$$(8) \quad \frac{d\theta}{dt} = -\frac{1}{C} \dot{q}$$

As perdas (\dot{q}) de calor de um corpo a uma dada temperatura (θ) dependem da diferença entre θ e a temperatura ambiente θ_0 , e da natureza e estado da sua superfície, etc, factores que caracterizamos genericamente por um parâmetro ξ . Então,

$$\dot{q} = \dot{q}(\theta; \theta_0, \xi).$$

Para $\theta = \theta_0$ ter-se-á, necessariamente, $\dot{q} = 0$.

Como a capacidade calorífica de cada corpo depende da sua temperatura, vem

$$(9) \quad C(\theta) = -\frac{\dot{q}(\theta; \theta_0, \xi)}{(d\theta/dt)_\theta}.$$

Claro que $C(\theta) > 0$, pois $(d\theta/dt) < 0$ no arrefecimento.

Podemos assim determinar C a qualquer temperatura θ se medirmos a taxa de variação da sua temperatura, $d\theta/dt$ (o que é fácil com o uso de um termómetro e um cronómetro) e se conhecer-

mos as perdas de calor \dot{q} sofridas pelo corpo a esta temperatura. Estas poderão determinar-se do modo seguinte:

Usando uma potência de aquecimento constante e conhecida, P_1 , ocorre um aquecimento do bloco com uma taxa de elevação da temperatura dada por

$$C \frac{d\theta}{dt} = (P_1 - \dot{q})$$

pois só a parte $(P_1 - \dot{q})$ é gasta no aquecimento do bloco, perdendo-se a potência \dot{q} para o exterior (perdas). Esta última é, como vimos, função de θ , θ_0 e ξ , crescendo com a diferença $\theta - \theta_0$. Como P_1 é constante, a taxa de aquecimento vai diminuindo até que o corpo atinge uma temperatura de equilíbrio θ_1 (que se mede), quando \dot{q} iguala P_1 , isto é,

$$\dot{q}(\theta_1; \theta_0, \xi) = P_1.$$

Repetindo esta experiência para outras potências P_i de aquecimento (sempre com a mesma temperatura ambiente e com a superfície do bloco nas mesmas condições, para podermos usar os mesmos θ_0 e ξ) obtemos uma série de valores de \dot{q} :

$$\dot{q}(\theta_i; \theta_0, \xi) = P_i$$

a partir dos quais podemos traçar uma curva da forma $\dot{q}(\theta; \theta_0, \xi) = P(\theta)$.

Como $P(\theta)$ se pode medir facilmente com um voltímetro e um amperímetro ($P = VI$), podemos calcular a capacidade calorífica desejada

$$(10) \quad C(\theta) = - \frac{P(\theta)}{(d\theta/dt)_\theta}.$$

As figuras 3 e 4 mostram, respectivamente, a curva de perdas, $\dot{q} = P(\theta)$, e de

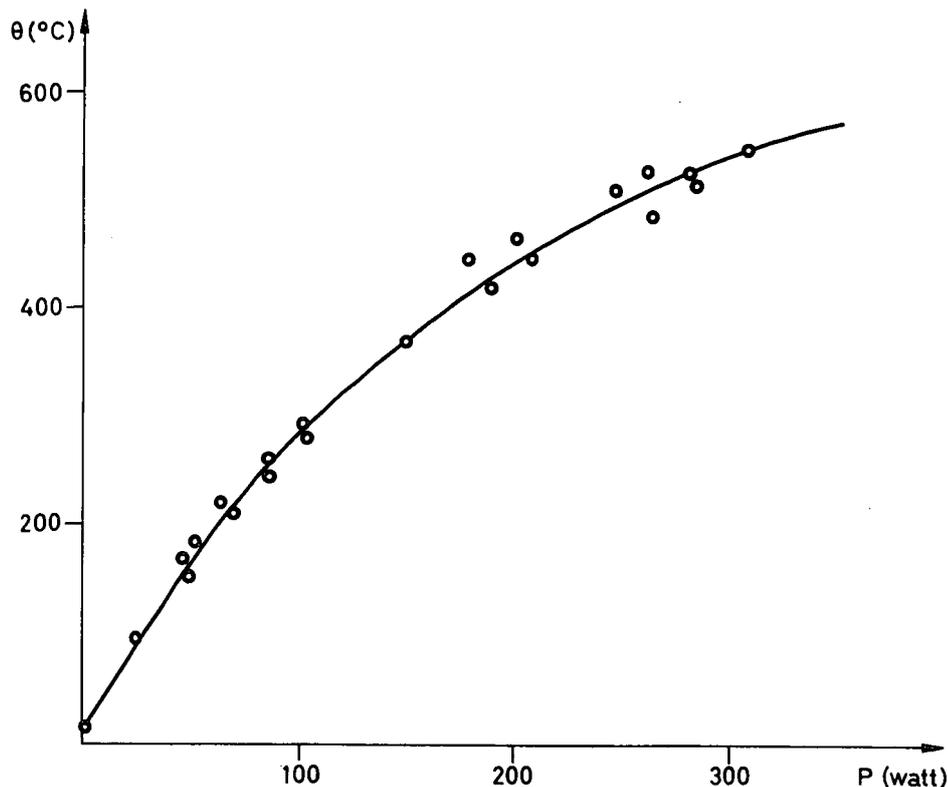


Fig. 3 — Valores experimentais de θ em função de P para um bloco de grafite (v. texto).

arrefecimento, $\theta = \theta(t)$, para o bloco de grafite utilizado. Esta última foi usada para conhecer, a cada temperatura θ , a respectiva taxa de arrefecimento do bloco, $(d\theta/dt)_\theta$, por derivação.

Usando em seguida a relação (10), obtivemos a dependência térmica da ca-

mínio de uma situação clássica, enquanto na grafite há já um regime quântico.

É evidente que para medidas precisas do calor específico, teríamos de fazer correcções aos nossos resultados, como por exemplo, deduzir a capacidade calorífica do aquecedor eléctrico, do invólucro

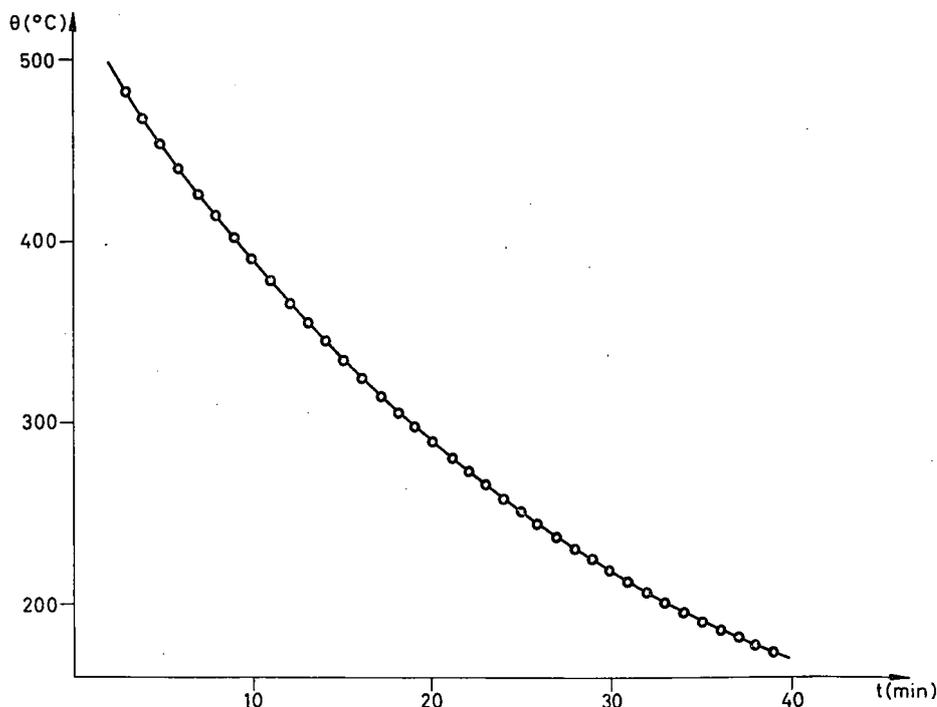


Fig. 4 — Curva de arrefecimento $\theta = \theta(t)$ para um bloco de grafite (v. texto).

pacidade calorífica do bloco de grafite, que se mostra na figura 5. Como é óbvio, o calor específico será proporcional aos valores obtidos. Vê-se claramente a *redução pronunciada do calor específico da grafite com o decréscimo da temperatura, devida à progressiva importância da quantificação da energia de vibração dos átomos do sólido.*

Seria interessante completar este estudo com a medida do calor específico de um sólido como o chumbo, para o qual se deverá obter um valor constante para o calor específico à temperatura ambiente, em contraste com o que se passa com a grafite. No primeiro caso temos o pred-

metálico e do termómetro; foi com o objectivo de reduzir a importância destas correcções que usámos deliberadamente um bloco de grafite com uma massa elevada. O método simples que descrevemos deverá no entanto ser usado apenas para dar indicações qualitativas correctas e indicações semiquantitativas do comportamento do calor específico com a temperatura.

A finalizar diremos que os resultados obtidos com métodos mais precisos reproduzem os detalhes básicos das curvas previstas na teoria de Einstein, desde que se ajuste convenientemente em cada caso

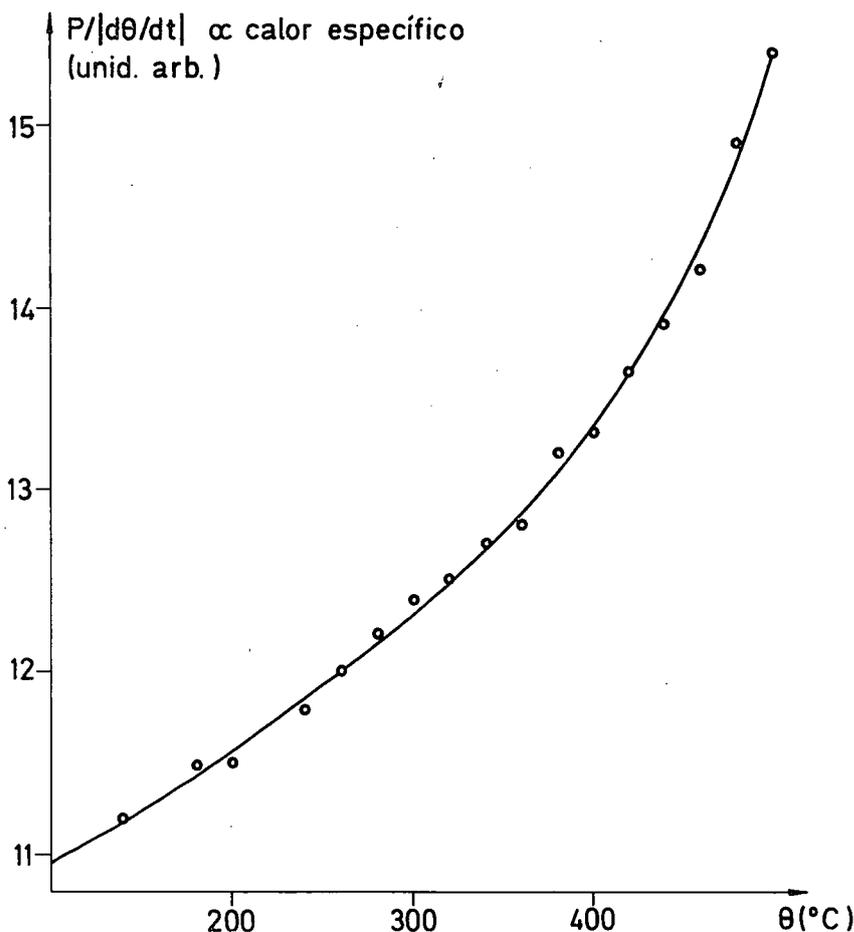


Fig. 5 — Pontos experimentais que mostram a variação do calor específico da grafite com a temperatura.

o valor do parâmetro ϵ_0 . Algumas discrepâncias que ocorrem em especial na região das temperaturas muito baixas (T abaixo de algumas dezenas de Kelvin), são o resultado do modelo de sólido extremamente simples usado por Einstein, podendo melhorar-se o acordo quantitativo desde que se use um modelo mais realista do sólido (modelo de Debye, dentre outros). A diferença mais importante resulta da existência de um número muito elevado de frequências de vibração para os átomos do sólido real, em contraste com a frequência única admitida no modelo de Einstein. O leitor interessado poderá consultar as referências (1) e (6), (7), (8).

4. Referências bibliográficas

- (1) K. MENDELSSOHN, *The Quest for Absolute Zero*, Word University Library, 1966, cap. 6, pág. 113 (tradução portuguesa: Editorial Inova).
- (2) G. JOOS, *Theoretical Physics*, Blackie and Son, 1960, cap. XXXV, pág. 595.
- (3) Ver, por exemplo, Max Born, *Física Atômica*, ed. Calouste Gulbenkian, 1965, cap. II, pág. 285.
- (4) ERWIN SCHRÖDINGER, *Statistical Thermodynamics*, Cambridge University Press, 1964, cap. II, pág. 5.
- (5) E. V. SMITH, *Manual of Experiments in Applied Physics*, Butterworths, 1970, pág. 386.
- (6) R. G. SCURLOCK, *Low Temperature Behaviour of Solids*, Dover Publications, Solid State Physics, 1966, cap. 2, pág. 10.
- (7) F. J. BLATT, *Physics of Electronic Conduction in Solids*, McGraw-Hill Book Co., 1968, cap. II, pág. 39.
- (8) J. DE LAUNAY, *Theory of Specific Heats and Lattice Vibrations*, Solid State Physics, 1956, vol. 2, pág. 219.