

A Crônica do Calor: Calorimetria*

(The Heat Chronicle: Calorimetry)

José Maria Filardo Bassalo

Departamento de Física, Universidade Federal da Pará
66075-900, Guamá, Belém, Pará, Brasil

Recebido em 12 de Abril de 1990; versão revisada pelo autor recebida em 6 de Novembro de 1991.
Aceito para publicação em 13 de Novembro de 1991

Resumo

Neste trabalho que trata de Crônica do Calor, apresentamos o estudo da Calorimetria. De início, estudamos as primeiras experiências relacionadas com a mistura de substâncias em diferentes temperaturas e que levaram à conceituação de calor latente (fusão e vaporização) (Black), do calor específico (Dulong, Petit, Wilcke) e, conseqüentemente, o desenvolvimento dos calorímetros (Laplace, Lavoisier). Em seguida, analisamos o estudo da transmissão do calor por condução (Fourier, Rumford) e por convecção. Concluímos com a questão da transmissão do calor de radiação, principalmente a radiação do corpo negro (Kirchhoff, Stefan, Boltzmann), as tentativas de sua descrição teórica (Wien, Paschen, Rayleigh, Jeans) e sua solução final proposta por Planck.

Abstract

In this paper, which deals with the Heat Chronicle, we present the study of Calorimetry. At the beginning, we study the first experiments related to the mixing of substances at different temperatures which lead to the concept of latent heat (fusion and vaporization) (Black), of specific heat (Dulong, Petit, Wilck) and, consequently, to the development of calorimeters. After this, we analyse the study of heat transmission through conduction (Fourier, Rumford) and convection. Then, we finish with the matter of the transmission of heat radiation, specially black body radiation (Kirchhoff, Stefan, Boltzmann), the attempts to describe it theoretically (Wien, Paschen, Rayleigh, Jeans) and the final solution proposed by Planck.

Embora o Homem haja, provavelmente, falado de calor e de temperatura desde muito tempo como sendo a mesma coisa, somente no século XVIII é que fez a distinção clara entre esses dois conceitos, conforme veremos nesta Crônica. No princípio, fazia apenas a distinção entre "quente" e "frio", já que experimentava sensações térmicas diferentes com a presença ou com a ausência, primeiro do Sol e, depois do fogo, respectivamente. No entanto, como a reação fisiológica a esses estados térmicos e suas nuances é enganosa (por exemplo, uma pessoa com olhos vendados é incapaz de dizer se sua mão foi queimada com ferro em brasa ou congelada

por um pedaço de gelo seco, pois em ambos os casos a sensação fisiológica é a mesma¹, ele desenvolveu instrumentos cada vez mais precisos para medir as diversas gradações entre o "quente" e o "frio". Mais tarde essas grandezas foram identificadas como graus de temperatura, constituindo-se tal desenvolvimento num ramo da Física do Calor denominado *Termometria* já estudado por nós em trabalho que iniciou esta série².

Por outro lado, na medida em que o Homem entendeu a diferença entre Calor e Temperatura, passou também a desenvolver instrumentos para medir o Calor, instrumentos esses denominados *calorímetros*. O estudo dessa medição compõe um outro ramo da Física do Calor, a *Calorimetria*, objeto desta Crônica. Nesta, no entanto, demonstraremos apenas como o conceito de calor foi-se estabelecendo através de vários tipos de experiências realizadas com os calorímetros, deixando-

*Nota do Editor: a primeira parte de Crônica do Calor foi publicada no Vol. 13 (1991) da Revista de Ensino de Física, a terceira (Termodinâmica) e a quarta (Teoria Cinética) estão publicadas em Bassalo, J.M. Crônicas da Física, Tomo 3. Belém, Editora Universitária UFPA, 1992.

se para um outro artigo desta série (o sobre a *Termodinâmica*) o desenvolvimento do estudo da natureza do Calor.

Na primeira metade do século XVIII uma questão importante para os cientistas que trabalhavam com o fenômeno calorífico, era a determinação da temperatura de equilíbrio resultante da mistura de diferentes quantidades de água fria e quente. Sabia-se por exemplo que, se se misturasse quantidades iguais de água a temperaturas diferentes, a temperatura da mistura seria a média aritmética entre elas. Se, contudo, as quantidades de água fossem diferentes, a temperatura da mistura não seria mais a média. Porém, como calculá-la?

Para estudar essa questão o médico holandês Hermann Boerhaave (1688-1738) sugeriu ao físico germano-holandês Gabriel Daniel Fahrenheit (1686-1736) tratá-la experimentalmente³. Em vista disso, Fahrenheit estudou misturas de água a diferentes temperaturas, bem como misturas de mercúrio e água. Nessas experiências demonstrou, por exemplo, que para quantidades iguais de água nas temperaturas de 100° e 150°, a temperatura de equilíbrio seria de 120°, e não mais a média (125°). Para explicar esse resultado, Boerhaave, conforme descreveu em seu livro *Elementa Chemicæ*, e publicado em 1724, dizia que o calor se distribuía pelo volume e não pela massa dos corpos e, portanto, a temperatura da mistura seria dada, na linguagem de hoje, por: $t = (V_1t_1 + V_2t_2)/(V_1 + V_2)$, opinião, aliás, em 1747, Richmann propôs que a temperatura de equilíbrio da mistura fosse calculada pela média ponderada das massas, isto é: $t = (m_1t_1 + m_2t_2)/(m_1 + m_2)$ ⁵.

Essas fórmulas, contudo, não se ajustavam bem aos resultados experimentais, conforme demonstrou o químico escocês Joseph Black (1728-1799) em suas célebres experiências⁶. Por exemplo, em 1757, ao misturar água a 78° com a mesma quantidade de gelo a 0°, observou que o gelo se fundiu todo mantendo-se, no entanto, em 0°. Porém, pelas fórmulas acima, a temperatura final deveria ser 39°. Aliás, os cientistas da *Accademia del Cimento* (fundada em Florença, Itália, em 1657) já haviam demonstrado que quantidades iguais e à mesma temperatura de líquidos diversos (por exemplo, água e mercúrio) eram incapazes de fundir igual quantidade de gelo, razão pela qual o físico sueco Samuel Klingestjerna (1698-1765) formulou, em 1729, a hipótese de que havia diferença entre grau e quantidade de calor⁷. Essa diferença foi, finalmente, esclarecida por Black, em 1760, ao observar que à mesma temperatura, um bloco de ferro parece mais quente que um bloco de madeira de igual volume, isto é, para Black o ferro tinha mais "capacidade" de armazenar calor do que a madeira. Experiências desse tipo levaram Black a escrever que: - "Devemos, portanto, concluir que diferentes corpos, embora de mesmo tamanho ou do mesmo peso, quando reduzidos à mesma temperatura ou grau de calor, podem conter diferentes quantidades de matéria de

calor⁸.

Esse conceito introduzido por Black, qual seja, o de que a capacidade de calor (Q) recebida por um corpo e a consequente elevação de temperatura (Δt) são influenciadas por suas propriedades específicas, foi mais tarde retomado pelo físico sueco Johan Carl Wilcke (1732-1796) em 1772⁹, ao demonstrar que "quantidades iguais de substâncias distintas necessitam de diferentes quantidades de calor para a mesma elevação de temperatura". Desse modo, a equação de Black-Wilcke pode ser escrita como: $Q = mc\Delta t = C\Delta t$, onde c é o calor específico, inicialmente referido como "afinidade para o calor", "faculdade para receber o calor" ou "apetite para o calor", por Black e seu assistente William Irvine (1743-1787), e $C = mc$, é a capacidade calorífica¹⁰. (Nessa fórmula, m é a massa do corpo.)

Outra grande contribuição de Black ao desenvolvimento da Calorimetria foi decorrente de suas experiências sobre mudanças do estado físico das substâncias devida ao calor e que o levaram a introduzir o conceito de *calor latente*. Em 1757, conforme vimos, Black verificou que o calor pode ser adicionado à água misturada com gelo sem aumentar-lhe a temperatura¹¹. No prosseguimento de experiências desse tipo, Black introduziu, em 1761, o conceito de *calor latente de fusão*, isto é, a quantidade de calor necessária para fundir o gelo à pressão e temperatura constantes. Mais tarde, em 1765, descobriu que o mesmo acontece com a água em ebulição. E mais ainda, que era necessário uma quantidade maior de calor latente para transformar a água em vapor do que para transformar gelo em água, ou seja, o calor de vaporização da água é maior que o calor de fusão do gelo. (Black observou ainda que uma certa quantidade de água em ebulição necessita para sua vaporização de 445 vezes mais calor, do que essa mesma quantidade de água necessita para elevar sua temperatura de um grau.)

É oportuno observar que em suas experiências de determinação do calor de vaporização da água, Black foi auxiliado pelo engenheiro escocês James Watt (1736-1819), que utilizou esses resultados para desenvolver o condensador e adaptá-lo à máquina a vapor, invenção que revolucionou esse tipo de máquina e a tornou economicamente viável¹². No trabalho que fizeram em conjunto, Black e Watt procuraram determinar uma relação quantitativa entre o calor latente e a quantidade de calor, chegando à conclusão de que o calor perdido na expansão do vapor é igual à quantidade empregada para produzi-lo¹³. Vé-se, desse modo, que a ideia de uma "lei de conservação de energia" já começava a se impor¹⁴.

Esses conceitos caloríficos só se tornaram mais precisos através das experiências realizadas pelo matemático, físico e astrônomo francês Pierre-Simon, Marquês de Laplace (1749-1827) e pelo químico francês Antoine-Laurent Lavoisier (1743-1794). Por exemplo, em 1780 demonstraram não ser constante o calor es-

pecífico, já que o mesmo variava com a temperatura¹⁵. Nessas experiências, cujo principal objetivo era o de quantificar os fenômenos caloríficos, esses dois cientistas utilizaram um aparelho muito mais elaborado do que o de Black, e que recebeu de Lavoisier, em 1789, o nome de *calorímetro de gelo*¹⁶.

Além da preocupação com a quantificação desses novos conceitos caloríficos, esses dois cientistas também se preocuparam com a própria natureza do calor, tanto que, em comunicação feita à Academia Francesa de Ciências, em 1783, eles disseram: "Os físicos estão divididos quanto à natureza do calor; uns pensam que se trata de um fluido... que penetra mais ou menos nos corpos conforme a sua temperatura e a sua disposição... outros pensam que o calor não é mais do que o resultado dos movimentos insensíveis das moléculas da matéria... não escolheremos entre as duas hipóteses precedentes... talvez ambas se verifiquem"¹⁷. Apesar dessa última frase, Lavoisier inclinou-se mais pela hipótese "corpúscular" do calor, pois admitia a existência de uma *matière de feu* que, dependendo de sua quantidade, formava um dos três estados da matéria: sólido, líquido e gasoso. Tal "partícula", foi por ele denominada de *calórico*, em 1787, e difundida em seu livro *Traité Élémentaire de Chimie*, editado em 1789¹⁸. Por seu lado, Black era também partidário da teoria de que o calor era um fluido imponderável e indestrutível¹⁹. Laplace também aceitava a hipótese do calórico, no entanto, admitia a existência de forças intermoleculares para explicar suas propriedades²⁰.

A idéia de que os fenômenos caloríficos podiam ser explicados por intermédio de um fluido que era capaz de penetrar em todo o espaço e fluir através das substâncias, começou a se impor agora com o apoio dado a ela por Lavoisier, constituindo então a *teoria do calórico*²¹. No princípio, obviamente, essa teoria explicava a expansão e a contração térmicas, por adição ou subtração desse fluido, respectivamente. No entanto, para explicar o comportamento detalhado de muitos fenômenos caloríficos foi necessário considerar cada átomo como sendo envolvido por uma "atmosfera" de calórico cuja densidade diminuía mais rapidamente do que a intensidade da atração gravitacional. Porém, enquanto a ação gravitacional atrai os átomos com uma força inversamente proporcional ao quadrado da distância²², a "atmosfera" calórica causava uma repulsão entre eles, repulsão essa que obedecia a uma lei logarítmica em analogia com a *lei da atmosfera terrestre*²³.

Segundo esse modelo, os estados sólido, líquido e gasoso da matéria eram explicados pelo balanço entre aquelas forças. Nos sólidos, por exemplo, a força gravitacional, mais forte que a repulsão calórica, mantinha os átomos numa posição rígida. Já nos líquidos, o conteúdo calórico era alto o suficiente para enfraquecer essa rigidez. Nos gases, por sua vez, a atração gravitacional era desprezível em presença da repulsão calórica.

É claro que esse modelo foi aceito pela comunidade científica porque algumas de suas previsões teóricas foram confirmadas experimentalmente²⁴. Por exemplo, a previsão de que o coeficiente de expansão aumentava com a temperatura muito mais nos líquidos do que nos sólidos, foi demonstrada nas experiências sobre calor realizadas por Laplace e Lavoisier, entre 1777 e 1783. Por outro lado, outras dessas previsões, as de que todos os gases têm o mesmo coeficiente de expansão térmica, e que não muda com a temperatura, foram confirmadas nas experiências do químico francês Joseph-Louis Gay-Lussac (1778-1850), em 1802²⁵. Mais tarde, em 1818²⁶, o químico francês Pierre-Louis Dulong (1785-1838) e o físico, também francês, Alexis-Thérèse Petit (1791-1820) confirmaram mais uma previsão teórica do modelo do calórico, isto é, a de que a dilatação de um corpo não é uma função uniforme da temperatura²⁷.

O estudo do calor específico também foi objeto de interesse por parte de Dulong e Petit. Com efeito, esses dois cientistas, usando o método do resfriamento bastante aperfeiçoado por eles, mediram o calor específico de vários sólidos (bismuto, ouro, platina, estanho, prata, zinco, telúrio, cobre, níquel, ferro, cobalto e enxofre), tomando como base o da água. Por outro lado, ao tomarem como base o peso atômico do oxigênio e considerando-o como unitário, eles descobriram que o produto do calor específico de cada sólido considerado pelo seu respectivo peso atômico é sempre constante e igual e aproximadamente 0,38. Em consequência, em 1819, apresentaram esse resultado como uma lei da Natureza, hoje conhecida como a *lei de Dulong-Petit*: - "Os átomos de todos os corpos simples têm exatamente a mesma capacidade para o calor"²⁸. Mais tarde, quando o conceito de peso atômico ficou completamente esclarecido, verificou-se que o peso atômico do oxigênio valia 16²⁹. Dessa forma, a constante da lei de Dulong-Petit passou a ter valor aproximado de 6 calorias/mol.grau. Aliás, o conceito de unidade de quantidade de calor - calor necessário para elevar de um grau a massa de uma grama de água - foi introduzido por Dulong, em 1838, e o nome de *caloria* para a mesma foi adotada em 1850³⁰.

A lei de Dulong-Petit foi confirmada nas experiências realizadas pelo químico e físico franco-alemão Henri-Victor Regnault (1810-1878) - sucessor de Dulong no *Collège de France* - entre 1840 e 1863³¹. Por outro lado, com o desenvolvimento da Termodinâmica, na qual ficou demonstrado ser o calor uma forma de energia³², a lei de Dulong-Petit foi demonstrada matematicamente³³. No entanto, na medida em que foram obtidas temperaturas cada vez mais baixas, como, por exemplo, as obtidas pela liquefação dos gases³⁴, observou-se que o calor específico dos sólidos decrescia com a diminuição da temperatura (tendendo a zero com esta), ao invés de permanecer constante e independente da temperatura, conforme indicava aquela lei. Além do mais, certos sólidos como, por exemplo, o diamante, já

na temperatura ambiente tem um calor específico de aproximadamente 1 cal/mol.grau, bem diferente do valor 6 encontrado pela Lei de Dulong-Petit.

Uma das primeiras tentativas no sentido de explicar esses desvios da lei de Dulong-Petit foi apresentada pelo físico alemão Albert Einstein (1879-1955; PNF, 1921), em 1907³⁵. Na demonstração da lei de Dulong-Petit, conforme vimos na nota (33), considera-se que a energia média do oscilador harmônico vale kT (k = constante de Boltzmann). Einstein, no entanto, considerou essa energia como sendo a calculada pela Teoria Quântica de Planck³⁶, ou seja: $h\nu(e^{h\nu/kT} - 1)$, onde h = constante de Planck e ν é a frequência do oscilador harmônico. Desse modo, o calor específico dos sólidos passa a ser $c = 3Ra/(e^\alpha - 1)$, com $\alpha = h\nu/kT$. Vê-se, portanto, que na temperatura ambiente ($\alpha \ll 1$; $e^\alpha - 1 \approx \alpha$) tem-se: $c_v = 3R$, reproduzindo, então, a lei de Dulong-Petit, já que $R = 2$ cal/mol.grau, conforme já vimos. No entanto, para temperaturas extremamente baixas ($T \rightarrow 0$), a fórmula de Einstein apresenta c_v com uma dependência exponencial em T , isto é: $c_v \approx e^{-h\nu/kT}$, enquanto experimentalmente se observa uma dependência com T^3 ($c_v \approx T^3$)³⁷.

Essa dependência em T^3 do calor específico para ultra-baixas temperaturas foi explicada pelo físico holandês Petrus Joseph Wilhelm Debye (1884-1966, PNQ, 1936) e, independentemente, pelo físico alemão Max Born (1882-1970; PNF, 1954) e pelo engenheiro-pesquisador húngaro Theodore von Kármán (1881-1963). Em seu modelo, Einstein considerou um sólido como um conjunto de osciladores harmônicos vibrando independentemente com a mesma frequência. Debye, em 1912³⁸, contudo, considerou o sólido como um contínuo elástico, cujos osciladores harmônicos que os constituem vibram com diferentes frequências. Estas decorrem naturalmente de seu modelo, no qual o movimento dos átomos em um sólido provoca ondas sonoras que viajam para frente e para trás, entre as fronteiras do sólido, resultando ondas estacionárias que tem, como sabemos, diversas frequências. Ao contar o número de modos normais de vibração das ondas estacionárias resultantes e utilizando a distribuição estatística de Boltzmann, acrescida da Teoria Quântica de Planck (que veremos mais adiante), Debye demonstrou que quando $T \rightarrow 0$, o calor específico c_v é dado por: $c_v = (12/5)\pi^4 R(T/\Theta)^3$ onde Θ é hoje conhecida como *temperatura característica de Debye*³⁹. Por seu lado, Born e von Kármán⁴⁰, também em 1912, encontraram um resultado análogo ao de Debye, considerando ondas progressivas deslocando-se em uma estrutura reticular cristalina, sob condições de periodicidade na fronteira do cristal.

Depois desse rápido estudo sobre o calor específico⁴¹, voltamos ao desenvolvimento da Calorimetria. Tratemos, agora, do estudo da transmissão do calor. Basicamente, no final do século XVIII, os físicos perceberam que a transmissão do calor nos sólidos

se fazia por *condução*, isto é, o calor era transferido das partes mais quentes para as partes mais frias, no próprio corpo ou no contacto de corpos, sem movimento visível de suas partes constituintes. Por outro lado, nos líquidos e gases a transmissão do calor se fazia por *convecção*, na qual a diferença de pressão devido à variação de temperatura movimentava as partículas componentes do fluido, carregando consigo então, o calor. Essa diferença de pressão resulta de mudanças locais da densidade do fluido quando submetido à variação da temperatura⁴².

Um método para medir a condução de calor nos sólidos foi primeiramente sugerido pelo estadista e cientista norte-americano Benjamin Franklin (1706-1790). No entanto, a condutibilidade calorífica dos metais foi estudada pelo médico e fisiologista holandês Jan Ingenhousz (1730-1799), em 1789, ao cobrir arames metálicos com ceras, tendo uma de suas extremidades submersas em azeite quente. Por sua vez, entre 1786 e 1792, Rumford estudou também a condutibilidade térmica, porém os corpos não-metálicos. Em trabalho publicado em 1797, Rumford demonstrou que a água e vários outros líquidos não-metálicos eram fracos condutores de calor, e que a sua transmissão através deles era principalmente devido à convecção⁴³.

Uma das primeiras leis referentes à condução do calor nas barras metálicas foi apresentada pelo físico francês Jean-Baptiste Biot (1774-1862), em 1804⁴⁴. Contudo, a descrição matemática desse fenômeno deve-se ao matemático francês Jean-Baptiste-Joseph, Barão Fourier (1768-1830), que trabalhou nesse assunto, desde 1807, quando então apresentou o seu primeiro trabalho à Academia Francesa de Ciências, até 1822, ano em que editou seu famoso livro *Théorie Analytique de la Chaleur*⁴⁵. Inicialmente, Fourier estudou a propagação linear do calor entre dois planos paralelos de uma barra e, depois, considerou o caso geral de um sólido isotrópico e homogêneo, tendo chegado à célebre equação: $\Delta T + (1/k) \cdot (\partial T / \partial t) = 0$, onde $T(x, y, z, t)$ é a temperatura do material, k é a sua condutividade térmica e Δ é o operador laplaciano⁴⁶. O trabalho de Fourier, exposto nesse livro, tem dois importantes aspectos históricos. Com efeito, pela primeira vez uma equação foi examinada sob o ponto de vista da consistência das unidades físicas das grandezas nela envolvida, podendo então Fourier ser considerado o iniciador da Análise Dimensional; e, também, pela primeira vez um fenômeno físico foi estudado no âmbito matemático, o mais geral possível, através de uma equação diferencial⁴⁷.

A equação da condução do Calor de Fourier ensejou a que físicos procurassem determinar a condutividade térmica de algumas substâncias, não só sólidas, quanto líquidas e gasosas. Muito embora Rumford, em 1797, haja mostrado que a água era má condutora do calor, conforme vimos anteriormente, o físico francês César M. Despretz (1791-1863) mediu pela primeira vez, em

1839, a condutividade térmica da água, provocando, com isso, uma polêmica que só foi resolvida na década de 1880. Por sua vez, a condutividade térmica dos gases só foi medida depois de 1860⁴⁸.

Ao concluirmos esta Crônica na qual estudamos a evolução da Calorimetria, vamos abordar a questão de transmissão do calor por meio da *Radiação*. Até aqui, vimos que a *Condução* e a *Convecção* necessitam da presença de um meio para que esses tipos de transmissão do calor possam ocorrer. Porém, será que como a luz, o calor se propaga no vácuo e, também, apresenta as outras propriedades da luz como a reflexão, a refração, a interferência, a polarização, a difração e a dupla-refração? Muito embora o físico francês Edmé Mariotte (1629-1684), em 1679, haja observado que o calor de uma lareira a carvão é diferente do calor do Sol (observação mais tarde confirmada pelo físico, também francês Charles François Du Fay (1698-1739), em 1726) e que o físico e matemático inglês Sir Isaac Newton (1642-1727), em 1701, haja se preocupado com o problema do "arrefecimento" dos corpos (havendo, inclusive nessa ocasião formulado uma equação para descrever o fenômeno⁴⁹), as primeiras experiências para estudar a transmissão do calor de radiação através do vácuo, bem como o estudo de suas propriedades ondulatórias referidas acima, foram realizadas no começo do século XIX.

Com efeito, em 1800⁵⁰, o astrônomo alemão Sir William (Friedrich Wilhelm) Herschel (1738-1822) ao determinar, com um termômetro enegrecido, as temperaturas das cores do espectro solar, observou que a temperatura aumentava na medida em que se aproximava da extremidade vermelha do espectro, sendo que a temperatura mais alta se encontrava além do vermelho, observação essa que levou à hipótese dos raios *infravermelhos*⁵¹. Em suas experiências Herschel observou ainda existir raios caloríficos que eram refletidos e refratados como se fossem raios luminosos. Por sua vez, Rumford em 1804⁵², fez, também, uma série de experiências sobre a radiação do calor. Por exemplo, para demonstrar que o calor se preocupa no vácuo, colocou um termômetro no interior de um balão refeito, e levou-o, fechado, a um recipiente com água quente. Ao submergi-lo, observou uma pequena alteração na temperatura do termômetro. Ainda por essa mesma ocasião, Rumford observou que a temperatura de um corpo enegrecido se relacionava com a intensidade da radiação solar⁵³, e que as superfícies que irradiam o calor mais fracamente são aquelas que o refletem mais intensamente. Independentemente de Rumford, o físico e matemático escocês Sir John Leslie (1766-1832), também em 1804⁵⁴, realizou experiências com calor de radiação e fez observações semelhantes às de Rumford⁵⁵.

A idéia de que o calor radiante é essencialmente da mesma natureza que a luz (inicialmente aceita por Herschel, porém, mais tarde por ele rejeitada) foi cada vez

mais sendo aceita, na medida em que novas experiências foram sendo realizadas no decorrer da primeira metade do século XIX⁵⁶. Assim é que o químico francês Jacques Étienne Bérard (1789-1869), em 1813⁵⁷, demonstrou a polarização dos raios caloríficos luminosos, mas não a dos escuros. (A completa polarização dos raios caloríficos foi obtida pelo físico escocês James David Forbes (1809-1868), em 1835⁵⁸. Por sua vez, o físico francês André-Marie Ampère (1775-1836), em 1832⁵⁹, usando argumentos baseados em sua teoria atômica⁶⁰, demonstrou que o calor e a luz deveriam ser considerados como ondas do mesmo éter. O caráter ondulatório do calor radiante (*radiant heat*) foi demonstrado nas experiências realizadas pelo físico italiano Macedônio Melloni (1798-1854), em 1837⁶¹, nas quais obteve, utilizando a pilha termoelétrica que inventara, a reflexão, refração, interferência e polarização da radiação infravermelha⁶². Em 1848, o físico alemão K. Herrmann Knoblauch (1820-1895) obteve a dupla-refração e a difração da radiação calorífica⁶³.

Paralelamente ao problema de se conhecer a natureza da radiação calorífica, os físicos procuraram, também, medi-la⁶⁴. Para isso, uma propriedade importante a conhecer era a relação entre temperatura e a cor da radiação calorífica emitida pelo corpo radiante. Conforme vimos anteriormente, o problema do "arrefecimento" dos corpos já havia sido objeto de estudo por parte de Newton, em 1701. Contudo, foi o físico sulço Pierre Prévost (1751-1839), em 1792⁶⁵, ao observar que um corpo esquentado ao rubro, começava a se esfriar ao emitir radiação calorífica, quem enunciou uma lei experimental que ficou conhecida como *lei das trocas de Prévost*, segundo a qual um corpo deve receber tanto calor quanto ele pode irradiar. Mais tarde, em 1858⁶⁶, o físico e meteorologista Balfour Stewart (1828-1887) retomou as experiências de Prévost e, ao estudar a absorção e a emissão de radiação calorífica por uma placa de sal de rocha, concluiu que "o poder radiante de cada espécie de substância é igual ao seu poder absorvente, para cada espécie de raio do calor radiante"⁶⁷.

Independentemente de Balfour, o físico alemão Gustav Robert Kirchhoff (1824-1887), em 1859⁶⁸ fez a mesma descoberta, isso é, que a razão entre o poder de emissão (e) e o poder de absorção (a) é uma função do comprimento de onda da radiação emitida ou absorvida e a temperatura: $(e/a)_\lambda = I(\lambda, T)$. Com isso, demonstrou que a mesma poderia ser usada na química do Sol e das estrelas, explicando, então, por exemplo, as linhas escuras do espectro solar observadas pelo físico alemão Joseph von Fraunhofer (1787-1826), em 1814⁶⁹. Logo depois em 1860⁷⁰, ao estudar com mais detalhes a relação $(e/a)_\lambda$, Kirchhoff introduziu o conceito de *corpo negro* ou *radiador integral*, definindo-o como um corpo que absorve *toda* a radiação que incide nele, isto é: $a_\lambda = 1$. (É importante observar que um corpo negro também emite energia em qualquer região do espectro, que qualquer outro corpo à mesma temperatura.)

O problema enfrentado pelos físicos após a descoberta de Balfour e Kirchhoff era o de encontrar a função $I(\lambda, T)$. O primeiro passo para chegar a essa função foi dado pelo físico austríaco Josef Stefan (1835-1893). Com efeito, ao estudar em 1879⁷¹, a velocidade com que os corpos se esfriam através da medida das áreas sob as curvas do espectro radiante térmico, Stefan chegou empiricamente à seguinte lei: $R \propto T^4$, onde R representa a intensidade total da radiação (energia por unidade de área e por unidade de tempo) emitida por um corpo a uma dada temperatura absoluta T , isto é: $R = \int_0^\infty I(\lambda, T)d\lambda$. Mais tarde, em 1884⁷², o físico austríaco Ludwig Edward Boltzmann (1844-1906) demonstrou matematicamente a lei de Stefan, ao considerar como um gás a radiação eletromagnética no interior de um corpo negro, e aplicando a esse gás as leis do ciclo de Carnot (1824), cuja pressão foi calculada pela teoria eletromagnética maxwelliana (1867), como sendo a pressão de radiação⁷³. Tal radiação funciona, em sua teoria, como material de trabalho do ciclo de Carnot. Desse modo, Boltzmann encontrou o coeficiente de proporcionalidade entre R e T^4 , conhecido desde então como a *constante de Stefan-Boltzmann*: σ^{74} .

O sucesso obtido por Boltzmann levou o físico alemão Wilhelm Carl Werner Otto Fritz Franz Wien (1864-1928; PFN, 1911) a estudar o espectro térmico dos corpos, isto é, a função $I(\lambda, T)$, usando, também, a segunda lei da termodinâmica e a teoria de Maxwell. Assim, em 1893⁷⁵, Wien demonstrou matematicamente o fato experimental de que os máximos das curvas do espectro térmico se deslocam à medida que a temperatura aumenta, segundo a lei: $T\lambda_{\max} = \text{cte}$, lei essa conhecida desde então como *lei do deslocamento de Wien*⁷⁶. Por outro lado, ao considerar que a radiação térmica decorria da vibração de osciladores moleculares e que a intensidade dessa radiação era proporcional ao número desses osciladores, Wien obteve em 1896⁷⁷, o seguinte valor para $I(\lambda, T) = c_1 \cdot \lambda^{-3} \cdot \exp(-c_2/\lambda T)$, onde c_1 e c_2 são constantes. Ainda em 1896⁷⁸, o físico alemão Louis Carl Henrich Friedrich Paschen (1865-1940) obteve empiricamente essa mesma expressão⁷⁹. No entanto, como essa expressão de Paschen-Wien só se aplicava a pequenos λ (altas frequências), o físico inglês John William Strutt, Lord Rayleigh (1842-1919; PNF, 1904), ao considerar a intensidade da radiação térmica como proporcional aos tons normais da vibração dos osciladores moleculares, obteve em 1900⁸⁰, uma nova expressão para $I(\lambda, T) = c_1 T \lambda^{-4} \exp(-c_2/\lambda T)$ ⁸¹.

Enquanto os físicos teóricos procuravam demonstrar matematicamente a função $I(\lambda, T)$, os físicos experimentais, por sua vez, tentavam verificá-la experimentalmente. Para isso, havia necessidade de construir um *corpo negro*. Ao criar esse conceito em 1860, conforme vimos, Kirchhoff sugeriu nessa ocasião o uso de uma cavidade para representá-lo⁸². Desse modo, o físico russo alemão Otto Richard Lummer (1860-1925), especialista em métodos fotométricos e bolométricos⁸³,

começou a trabalhar no sentido de construir um corpo negro, contando com a colaboração de Wien e dos físicos alemães Ferdinand Kurlbaum (1857-1927) e Ernst Pringsheim (1859-1917), com os quais publicou uma série de trabalhos sobre a radiação do corpo negro na década de 1890⁸⁴. Mais tarde, em 1900⁸⁵, o físico alemão Heinrich Leopold Rubens (1865-1922) juntamente com Kurlbaum, também fez medidas com radiação em cavidade. Neste trabalho, eles demonstraram que os seus resultados experimentais concordavam com a fórmula de Rayleigh, para grandes comprimentos de onda λ .

Essa era a situação teórica e experimental sobre a radiação do corpo negro, quando entra em cena o físico alemão Max Karl Ernest Planck (1858-1947; PNF, 1918). No início de seus trabalhos sobre a radiação do corpo negro, Planck obteve a fórmula de Wien usando argumentos físicos diferentes dos usados pelo próprio Wien, principalmente os relacionados com a entropia dos osciladores moleculares. No entanto, as experiências realizadas sobre corpo negro referidas anteriormente, mostravam que a fórmula de Wien falhava para $\lambda T \gg 1$, enquanto as mesmas se ajustavam à fórmula de Rayleigh. Inteirando-se desse resultado, Planck em 1900⁸⁶, fez uma interpolação entre essas duas fórmulas e chegou, heurísticamente, a uma nova expressão para $I(\lambda, T) = c_1 \lambda^{-5} / [\exp(c_2/\lambda T) - 1]$, que se reduzia a essas mesmas fórmulas, quando se fizesse $\lambda T \ll 1$ (Wien) e $\lambda T \gg 1$ (Rayleigh)⁸⁷.

Planck tentou deduzir teoricamente essa sua expressão usando todos os recursos da Termodinâmica Clássica. No entanto, como não encontrou nenhum erro na dedução feita por Rayleigh, Planck utilizou então a interpretação probabilística da entropia proposta por Boltzmann em 1877⁸⁸, para o cálculo da entropia de seus osciladores moleculares. Porém, para fazer esse cálculo, teve de admitir a hipótese de que a energia dos osciladores variava discretamente, ou seja: $\epsilon = h\nu$. Planck, contudo, esperava que essa hipótese fosse apenas um artifício de cálculo e que no final do mesmo, pudesse tomar $h \rightarrow 0$. Porém, para que os seus resultados combinassem com os experimentos era necessário que h tivesse um valor finito. Em vista disso, Planck demonstrou então sua fórmula, obtendo para as constantes c_1 e c_2 , os valores respectivos de hc^2 e hc/k , onde c é a velocidade da luz no vácuo e k é a constante de Boltzmann. Planck demonstrou, ainda, a lei de Stefan-Boltzmann. Esse trabalho foi apresentado à Sociedade de Física de Berlin, em 14 de dezembro de 1900⁸⁹, ocasião em que apresentou, também, um valor para a constante $h = 6.55 \times 10^{-27}$ erg.s e que, mais tarde, recebeu o nome de *constante de Planck*. Esse trabalho de Planck, como é bem conhecido, marcou o início da *Era Quântica*⁹⁰.

Por fim, é oportuno observar que o físico e matemático inglês Sir Joseph J. Larmor (1857-1942) ao demonstrar em 1897⁹¹, que uma carga elétrica acelerada irradiava ondas eletromagnéticas, permitiu explicar a

radiação térmica. Com efeito, esta, portanto, ocorre da aceleração das cargas elétricas próximas à superfície de um corpo em processo de agitação térmica. No entanto, o fato de ser contínuo o espectro emitido por um corpo a uma temperatura T , deve-se ao modo aleatório como aquelas cargas são aceleradas⁹².

Agradecimentos

Agradeço aos professores Penha Maria Cardoso Dias (UFRJ), Sílvio Roberto Azevedo Salinas e Mauro Sergio D. Cattani (IFUSP), Antonio Bouchouse Nassar (UFPA e UCLA), José Raimundo Ribeiro Serra (UFPA) e Sra. Nilza Ferraz (Biblioteca da USP) por terem permitido o acesso a algumas referências utilizadas neste trabalho. Agradeço, também, ao CNPq/MPEG/CPA/DPD pela impressão do texto e a minha mulher, Célia Coelho Bassalo (UFPA), pela redação final.

Notas e Referências Bibliográficas

1. Para mostrar que o sentido do tato pode levar a uma interpretação falsa sobre a temperatura dos corpos, o filósofo inglês John Locke (1632-1704), em 1690, sugeriu a seguinte experiência. Suponha que uma pessoa mergulhe uma de suas mãos em água quente e a outra em água fria. Em seguida, suponha que ela coloque ambas as mãos em um recipiente com água morna. Esta água lhe parecerá mais fria para a primeira mão e mais quente para a segunda. (Resnick, R. e Halliday, D. 1980. *Física 2*. Livros Técnicos e Científicos Editora, S.A.).
2. Bassalo, J. M. F. 1989: *A Crônica do Calor: Termometria*, Rev. Ens. Física 13, 135 (1991).
3. Outros cientistas também trabalharam nesse assunto. Dentre eles, destacam-se o matemático Brook Taylor (1685-1731) - autor da famosa *série de Taylor* - por volta de 1723; o matemático e físico holandês Pieter van Musschenbroek (1692-1761); o físico russo Georg Wilhelm Richmann (1711-1753) (morto por uma descarga elétrica ao experimentar um pára-raios); Jean-Baptiste Morin. (Magie, W. F. 1935. *A Source Book in Physics*. McGraw-Hill Book Company, Inc.; Ronan, C. A. 1987. *História Ilustrada da Ciência*, Vol. III. Jorge Zahar Editor; Roller, D. 1950. *The Early Development of the Concepts of Temperature and Heat*. Harvard University Press.)
4. Tizza, L. 1966. *Generalized Thermodynamics*. The MIT Press; Encyclopaedia Britannica. Micropaedia, Vol. II. The University of Chicago, 1978; Magie, op. cit.
5. Kistner, A. 1934. *Historia de la Física*. Editorial Labor, S.A.
6. Veja-se excertos dos trabalhos de Black em Magie, op. cit. e Roller, op. cit.
7. Gibert, A. 1982. *Origens Históricas da Física Moderna*. Fundação Calouste Gulbenkian; Kistner, op. cit.
8. Black, J. 1803. *Lectures on the Elements of Chemistry*. (Excertos dessa obra encontram-se em Magie op. cit., e o grifo é nosso).
9. Este trabalho de Wilcke foi publicado nos *Proceedings of the Royal Society of Stockholm*. (Brown, S. C. Am. J. Phys., 18, 367 (1950)).
10. É oportuno observar que o físico português João Jacinto de Magalhães (1722-1790), em publicação de 1780, fez referências aos trabalhos de Wilcke nas quais apresentou pela primeira vez a expressão *calor específico* definindo-o com "a quantidade de calor absoluta que pertence a cada elemento". Mais tarde, em 1784, o químico finlandês Johan Gadolin (1760-1852) - o descobridor da primeira terra-rara, AYTTRIUM (Y), em 1794 - independentemente de Magalhães, utilizou, também, o termo "calor específico". (Aliás, o termo "calor específico" foi usado em analogia com o termo "gravidade específica", já em voga nessa época). Tizza, op. cit.; Gibert, op. cit.; Brown, op. cit.; Kistner, op. cit.; Roller, op. cit.).
11. Já em 1754, o físico francês Jean-André Deluc (1727-1817) havia observado que o gelo não varia sua temperatura durante a sua fusão. Foi ainda Deluc quem, em 1776, primeiro observou a dilatação irregular da água, isto é, que em 4°C sua densidade é máxima. (Kistner, op. cit.).
12. Sedgwick, W. T., Tyler H. W. e Bigelow, R. P. 1950. *História da Ciência*. Editora Globo; Ronan, op. cit.; Kistner, op. cit.
13. Sedgwick, Tyler e Bigelow, op. cit.
14. A lei da conservação da energia só foi formalizada matematicamente em 1847 pelo fisiologista e físico alemão Hermann Ludwig Ferdinand von Helmholtz (1821-1894).
15. Tizza, op. cit.; Brown, op. cit.
16. Gibert, op. cit.; Kistner, op. cit.; Roller, op. cit.
17. A idéia de que o calor era alguma forma de movimento foi defendida pelo filósofo inglês Francis Bacon, Lord Verulan (1561-1626), em 1620; pelos físicos, também ingleses, Robert Boyle (1627-1691) e Robert Hooke (1635-1703); e pelo filósofo Locke em seu livro *Elements of Natural Philosophy* (1722). (Roller, op. cit.)
18. Tizza, op. cit.; Roller, op. cit.
19. Graham, L. 1978. In: *Encyclopaedia Britannica*. Macropaedia, Vol. 8. The University of Chicago.
20. Abrantes, P. C. C. *Newton e a Física Francesa do Século XIX*. Cad. Hist. Fil. Ci., 2, 1(1):5, 1989.
21. Brown, op. cit.
22. A lei da atração gravitacional foi obtida por Newton no período de 1665-1666.
23. As primeiras experiências sobre a variação da pressão atmosférica com a altitude foram feitas pelo

- matemático e físico francês Blaise Pascal (1623-1662), em 1648. No entanto, a lei logarítmica da atmosfera terrestre foi demonstrada pelo astrônomo inglês Edmund Halley (1656-1724), em 1686. (Kistner, op. cit.)
24. Brown, op. cit.
 25. Gay-Lussac, J. L. *Ann. de Chem.*, 43, 137 (1802).
 26. Dulong P. -L et Petit, A. -T. *Ann. de Chem. et de Phys.*, 7, 113 (1818).
 27. Brown, op. cit.
 28. Dulong P. -L. et Petit, A. *Ann. de Chim. et de Phys.*, 10, 395 (1819). (Veja-se excerto desse trabalho em *Magie*, op. cit.)
 29. A idéia de que os pesos atômicos eram múltiplos inteiros do peso atômico do hidrogênio foi apresentada, em 1815, pelo químico inglês William Prout (1785-1850). Por sua vez, o químico sueco Jöns Jakob Berzelius (1779-1848) - autor da nomenclatura moderna da Química (1813) - tomando como base o peso atômico do oxigênio, publicou, em 1818, a primeira tabela de pesos atômicos de 42 elementos, revista por ele em 1826, porém com auxílio da lei de Dulong-Petit. (Foi Berzelius quem demonstrou que o peso atômico do oxigênio é 16 e não de 8 como havia sido proposto pelo químico inglês John Dalton (1766-1844).) Apesar dessa tabela de Berzelius apresentar uma boa exatidão, era, no entanto, confusa, já que não havia distinção entre átomos e moléculas, muito embora essa distinção já houvesse sido proposta pelo físico e químico italiano Amedeo Avogadro, Conde de Quaregna e de Cerreto (1776-1856), em 1811. A distinção oficial entre *átomo* e *molécula* só aconteceu em 1860, no célebre Congresso de Karlsruhe, graças aos trabalhos do químico italiano Stanislao Cannizzaro (1816-1910) sobre os pesos atômicos. (Ponomarev, L. 1973. *In Quest of the Quantum*. Mir Publishers; *Enciclopedia Britannica*. Macropaedia, Vol. I. The University of Chicago, 1978; Asimov, I. 1974. *Os Gênios da Humanidade*. Bloch Editores; Gibert, op. cit.)
 30. O nome *caloria* também apareceu nos trabalhos de Pierre Antoine Favre (1813-1880) e Silberman, em 1852, e de Gustave Adolphe Hirn (1815-1890), em 1858. (Gibert, op. cit.; Kistner, op. cit.)
 31. Gibert, op. cit.; Asimov, op. cit.
 32. Conforme vimos na nota (17), a idéia de que o calor era alguma forma de movimento, foi defendida por Bacon, Boyle, Hooke e Locke, conforme vimos. Porém, foi o físico anglo-americano Sir Benjamin Thompson, Conde de Rumford (1753-1814), quem realizou experiências nas quais demonstrou ser o calor uma consequência do movimento. Sendo Ministro da Guerra, na Baviera, observou que uma grande quantidade de calor era produzida durante a perfuração da alma de um canhão de bronze. Acreditando ser esse calor causado pela fricção, preparou o célebre trabalho intitulado *An Inquiry Concerning the Source of Heat which is Excited by Friction* e o comunicou à *Royal Society of London*, em 25 de janeiro de 1798. (*Phil. Trans. Roy. Soc. (London)* 88, 80). Estimulado pelas experiências do médico inglês George Fordyce realizadas em 1785, no sentido de determinar se havia qualquer mudança de peso quando a água é congelada, Rumford repetiu-as em 1787. Porém, somente em 1799, em trabalho intitulado *An Inquiry Concerning the Weight Ascribed to Heat*, também publicado na *Philosophical Transaction* 89, 179), publicou seus resultados concluindo dizendo que "todas as tentativas para descobrir qualquer efeito do calor sobre o peso aparente dos corpos serão infrutíferas". (Veja-se excertos desses trabalhos de Rumford em Roller, op. cit.) É interessante observar que apesar dos trabalhos de Rumford mostrarem que o calor era uma forma de movimento, a teoria do calórico sobreviveu até meados do século XIX, sendo inclusive o célebre físico William Thomson, Lord Kelvin (1824-1907), um de seus defensores. Por exemplo, em 1820, J. B. Emmett tentou explicar, em trabalho publicado nos *Annals of Philosophy* (16, 137), as experiências de Rumford por intermédio da teoria do calórico. (Brow, op. cit.)
 33. A demonstração matemática da lei de Dulong-Petit foi uma consequência natural de uma série de resultados obtidos no desenvolvimento da Termodinâmica, da Teoria Cinética dos Gases e da Mecânica Estatística. Esses resultados afirmavam, basicamente, que a energia cinética média das moléculas (átomos) era proporcional à temperatura ($E_c \propto kT$), e que essa mesma energia era distribuída igualmente entre o seus graus de liberdade. Desse modo, assumindo que num sólido cada átomo vibra como se fosse um oscilador harmônico tridimensional, portanto, a energia para cada mol desse sólido será $E = 3N_0kT = 3RT$ (N_0 = número de Avogadro; R = constante universal dos gases). Então, o calor específico a volume constante será dado por $c_v = 3R$. Ora, sendo $R = 2 \text{ cal/mol.grau}$, logo $c_v = 6 \text{ cal/mol.grau}$, que nada mais é do que a lei de Dulong-Petit. (M. Born, 1971. *Física Atômica*. Fundação Calouste Gulbenkian; Eisberg R. e Resnick, R. 1979. *Física Quântica*. Editora Campus, Ltda.; Dicke, R. H. and Wittke, J. P. 1966. *Introduction to Quantum-Mechanics*. Addison Wesley Publishing Company, Inc.)
 34. Muito embora o médico e filósofo holandês Martin van Marum (1750-1837), haja liquefeito a amônia em 1798 e o físico e químico inglês Michael Faraday (1791-1867), em 1823, o dióxido de carbono, o sulfeto de hidrogênio, o brometo de hidrogênio e o cloro, o trabalho sistemático de liquefação dos gases - hoje conhecido como *Criogenia* - começou com as experiências do físico francês Louis-Paul Cailletet (1832-1913) relacionadas com a liquefação do

- oxigênio e do nitrogênio, em dezembro de 1877. (Aliás, também em dezembro de 1877, o físico suíço Raoul-Pierre Pictet (1846-1926) liquefez o oxigênio, independentemente de Cailletet.) Por sua vez, o físico e químico inglês James Dewar (1842-1923) liquefez o hidrogênio, em 1898, e o último dos gases a ser liquefeito foi o hélio, em 1908, em decorrência do trabalho do físico holandês Heike Kamerlingh-Onnes (1853-1923; PNF, 1913). (Lerner, E. *Breve História da Criogenia, Ciência e Cultura*, 42(2), 138-143 (1990); K. Mendelssohn, *s/d Em Demanda do Zero Absoluto*. Editora Inova Limitada.)
35. Einstein, A. *Ann. d. Phys.*, **22**, 180 (1907).
 36. Essa teoria foi apresentada por Planck, conforme veremos mais adiante.
 37. Born, op. cit.; Eisberg e Resnick, op. cit.; Dicke and Wittke, op. cit.
 38. Debye, P. *Ann. d. Phys.* **39**, 789 (1912).
 39. Para detalhes sobre o cálculo de c_v para qualquer temperatura, veja-se Eisberg e Resnick, op. cit.
 40. Born, op. cit.
 41. A situação atual do estudo do calor específico será objeto de Crônica futura, na qual abordaremos a Física do Estado Sólido.
 42. Roller, op. cit.
 43. Roller, op. cit.; Kistner, op. cit.
 44. Em 1816, Biot mediu o fluxo do calor em barras metálicas. (Graham, op. cit.)
 45. Fourier, J. -B. 1952. *Analytical Theory of Heat*. In: Great Books of the Western World, Vol. 45. Encyclopaedia Britannica, Inc.
 46. Na solução de sua equação, Fourier encontrou as hoje famosas *séries de Fourier*, envolvendo as funções seno e cosseno. É oportuno salientar que os matemáticos do século XVIII, principalmente o suíço Léonhard Euler (1707-1783), já haviam, ocasionalmente, lidado com elas. (Struik, D. J. 1978. *Jean-Baptiste-Joseph, Baron Fourier*. In: Encyclopaedia Britannica. Macropaedia, Vol. 7. The University of Chicago.)
 47. Asimov, op. cit.; Gibert, op. cit.
 48. Gibert, op. cit.; Kistner, op. cit.; Graham, op. cit.
 49. Dulong e Petit demonstraram, por intermédio de experiências, que a fórmula de Newton para medir o "arrefecimento" dos corpos não funcionava na maioria dos casos por eles estudados. Porém, a nova fórmula proposta por esses dois físicos mostrou-se, também, insatisfatória conforme comprovaram Ferdinand-Hervé de la Provostaye (1812-1863) e Edouard Desains (1812-1865), em 1845. (Gibert, op. cit.; Graham, op. cit.)
 50. Herschel, W. *Phil. Trans.* **90**, 255; 284; 293; 437 (1800).
 51. Em 1819, o físico russo-alemão Thomas Johann Seebeck (1770-1831) repetiu a experiência de Herschel e observou que a maior temperatura da radiação calorífica se encontrava na região infravermelha, quando o espectro solar era produzido com um prisma de *flint-glass*. Porém, ela se encontrava no vermelho, quando usava uma prisma de *crown-glass* para produzir o mesmo espectro. É oportuno salientar que o físico alemão Johan Wilhem Ritter (1776-1810), em 1801 (*Ann. d. Phys.*, **7**, 527) descobriu que raios invisíveis existem além do violeta do espectro solar, os então denominados raios ultravioletas.
 52. Thompson, B. *Phil. Trans.*, **94**, 77 (1804).
 53. Em 1773, em trabalho publicado na *Philosophical Transactions* **63**, 40), o físico Richard Watson (1737-1816) descreveu uma experiência na qual demonstrou que um termômetro pintado de preto e exposto à luz do Sol indicava maior temperatura do que quando não estava enegrecido. (Middleton, W. E. K. 1966. *A History of the Thermometer and Its Use in Meteorology*. The Johns Hopkins Press.)
 54. Leslie, J. 1804. *Experimental Inquiry into the Nature and Propagation of Heat*.
 55. Kistner, op. cit.; Middleton, op. cit.
 56. Whittaker, E. 1951. *A History of the Theories of Aether and Electricity. The Classical Theories*. Thomas Nelson and Sons, Ltd.; Kistner, op. cit.
 57. Bérard, J. E. *Ann. Chim.*, **85**, 309 (1813).
 58. Forbes, J. D. *Phil. Mag.*, **7**, 349 (1835).
 59. Ampère, A. -M. *Ann. d. Phys.*, **26**, 161 (1832).
 60. Em 1814, Ampère formulou um modelo geométrico para o átomo segundo o qual os átomos dos elementos químicos eram compostos de partículas subatômicas. (J. Mehra and H. Rechenberg, 1982. *The Historical Development of Quantum Theory*, Vol. 1 (1,2). Springer Verlag.)
 61. Melloni, M. *Ann. Chim.*, **65**, 5 (1837).
 62. O físico inglês Sir George Stokes (1819-1903) demonstrou que os raios ultravioletas de Ritter podiam ser refletidos, refratados, interferidos e polarizados, ao interpretar o fenômeno da "fluorescência" (nome cunhado por ele próprio), em 1852-1853. (Encyclopaedia Britannica. Macropaedia, Vol. IX. The University of Chicago, 1978; Kistner, op. cit.)
 63. Outras experiências sobre o calor radiante foram realizadas pelos físicos franceses Armand-Hyppolyte Fizeau (1819-1896) e Jean-Bernard-Léon Foucault (1819-1868), em 1847 (*Comptes Rendus*, **25**, 447), por de la Provostaye e Desains, em 1849 (*Ann. Chim.*, **27**, 109), e pelo físico irlandês John Tyndall (1820-1893), descritas em seu livro *Heat Considered as a Mode of Motion*, publicado em 1862. (Brock, W. H. McMillan, N. D. and Mollan, R. C. (Edit.). 1981. *John Tyndall. Essays on a Natural Philosopher*. Royal Dublin Society; Whittaker, op. cit.)
 64. Um dos primeiros cientistas a se preocupar com tal medição, foi o físico dinamarquês Hans Christian Oersted (1777-1851) já que, em 1823, sugeriu que os pares termoelétricos (descobertos por Seebeck, em 1821) poderiam ser usados para aquela medição.

- (Gibert, op. cit.)
65. Prévost, P., *Recherches physico-mécaniques sur la chaleur*, 1792.
 66. Stewart, B. *Trans. Roy. Soc. Edinb.*, **22**, 1 (1858).
 67. Whittaker, op. cit.; Mehra and Rechenberg, op. cit.
 68. Kirchhoff, G. R. *Monats. Preuss. Akad. Wiss. (Berlin)*, **662**; **783** (1859).
 69. Fraunhofer, J. *Denks. d. Kgl. Akad. Wiss. (München)*, **5**, 193 (1814).
 70. Kirchhoff, G. R. *Ann. d. Phys.*, **109**(2), 275 (1860); *Phil. Mag.*, **20**(4), 1 (1860).
 71. Stefan, J. *Sitz. ber. Akad. Wiss. (Wien)*, **79**, 391 (1879).
 72. Boltzmann, L. E. *Ann. d. Phys.*, **22**, 31; 291 (1884).
 73. A relação entre a pressão de radiação e a Termodinâmica já havia sido observada pelo físico italiano Adolfo Bartoli (1851-1896), em 1876, no trabalho intitulado *Sopra il movimenti prodotti dalla luce e dal calore e sopra il radiometro di Crookes*. (Whittaker, op. cit.; Mehra and Rechenberg, op. cit.)
 74. Whittaker, op. cit.
 75. Wien, W. *Sitz. ber. Preuss. Akad. Wiss. (Berlin)*, **55**, 1893.
 76. Uma prova mais elaborada dessa *lei de Wien* foi dada pelo físico norte-americano Edgar Buckingham (1867-1940), em 1912 (*Phil. Mag.*, **23**, 920).
 77. Wien, W. *Ann. d. Phys.*, **58**(3), 662 (1896).
 78. Paschen, L. K. H. *Ann. d. Phys.*, **58**(3), 455 (1896).
 79. As primeiras tentativas para obter teoricamente a função $I(\lambda, T)$ foram realizadas pelos físicos alemães Eugen Lommel (1837-1899) e Vladimir Alexandrovich Michelson (1860-1927). Enquanto Lommel, em 1878 (*Ann. d. Phys.*, **3**(3), 251), baseou seu trabalho em um modelo mecânico descrevendo as vibrações de um corpo sólido, Michelson, em 1888 (*Phil. Mag.*, **25**(5), 425) usou a Teoria Cinética dos Gases, principalmente a distribuição de velocidades maxwellianas (1860), para chegar ao seu resultado. (Mehra and Rechenberg, op. cit., Whittaker, op. cit.)
 80. Lord Rayleigh, *Phil. Mag.*, **49**(5), 98; 539 (1900).
 81. Mais tarde, em 1905 (*Nature*, **72**, 54), Rayleigh re-observou essa sua fórmula, porém sem o fator exponencial e com $c'_1 = 64k$ ($k =$ constante de Boltzmann). Nesse mesmo ano de 1905 (*Phil. Mag.*, **10**, 91) e, independentemente, o físico inglês James Hopwood Jeans (1877-1946) obteve uma nova expressão para $I(\lambda, T)$ corrigindo nessa ocasião, um erro que Rayleigh praticara em seu artigo de 1905. Deste modo, a expressão agora corrigida ($I(\lambda, T) = 8\pi k T \lambda^{-4}$) é hoje mundialmente conhecida como *lei de Rayleigh-Jeans*. É oportuno salientar que essa expressão diverge ($\rightarrow \infty$) para $\lambda \rightarrow 0$ (ou $\nu \rightarrow \infty$). Tal divergência ficou conhecida como *catástrofe do ultravioleta*. (Mehra and Rechenberg, op. cit.)
 82. Em 1884 (*Ann. d. Phys.*, **21**(3), 364) o físico dinamarquês Christian Christiansen (1843-1917) - o descobridor da dispersão anômala da luz - usou uma cavidade para observar a radiação do corpo negro. Em 1895 (*Ann. d. Phys.*, **56**(3), 433), o físico norte-americano Edward St. John também fez experiências com cavidade. (Mehra and Rechenberg, op. cit.)
 83. O *balômetro* foi inventado pelo sueco A. F. Svenberg, em 1851, e aperfeiçoado pelo físico e astrônomo norte-americano Samuel Pierpont Langley (1834-1906), em 1881. (*The Chem. News and J. of Phys. Scienc.*, **43**, 6). Com esse aparelho, Langley observou em 1886 (*Phil. Mag.*, **21**(5), 394) a radiação emitida pelo cobre quente, assim como o deslocamento do máximo da intensidade da radiação com o aumento da temperatura. As medidas de Langley foram ampliadas por Paschen, em 1894. (Mehra and Rechenberg, op. cit.; Kistner, op. cit.)
 84. Veja-se as experiências desses trabalhos em Mehra and Rechenberg, op. cit. É oportuno salientar que dentre esses trabalhos, o realizado por Lummer e Pringsheim, em 1897 (*Ann. d. Phys.*, **63**(3), 395) contém a descrição de um corpo negro por eles construído formado, basicamente, por um recipiente com paredes duplas, sendo que o espaço entre elas servia de termostato para manter uma temperatura constante pré-fixada.
 85. Rubens, H. L. and Kurlbaum, F., *Sitz. ber. Preuss. Akad. Wiss. (Berlin)*, **25**, 929 (1900).
 86. Planck, M. K. E. *Verh. der. Deutsch. Phys. Ges.*, **2**, 202 (1900).
 87. Segrè, E. 1987. *Dos Raios X ao Quarks*. Editora da Universidade de Brasília; Mehra and Rechenberg, op. cit.
 88. Boltzmann, L. *Sitz. ber. Akad. Wiss. (Wien)*, **76**, 373 (1877).
 89. Planck, M. K. E. *Verh. der. Deutsch. Phys. Ges.*, **2**(2), 237 (1900).
 90. Mehra and Rechenberg, op. cit.; Segrè, op. cit.
 91. Larmor, J. J. *Phil. Mag.*, **44**(5), 503 (1897).
 92. Eisberg, R. M. 1961. *Fundamentals of Modern Physics*. John Wiley & Sons, Inc.