

Sobre a Lei de Distribuição de Energia no Espectro Normal*

M. Planck

I Introdução

As medidas espectrais recentes realizadas por O. Lummer e E. Pringsheim¹ e aquelas, ainda mais notáveis, de H. Rubens e F. Kurlbaum², confirmam ambas um resultado estabelecido anteriormente por H. Beckmann³. Elas mostram que a lei da distribuição de energia no espectro normal, inicialmente estabelecida por W. Wien a partir de considerações de cinética molecular – e deduzida, em seguida, por mim mesmo, a partir da teoria da radiação eletromagnética –, não tem validade universal.

Em cada um desses casos, a teoria necessita de uma correção. Tentarei, no que se segue, fazer isto, baseando-me na teoria da radiação eletromagnética que eu mesmo desenvolvi. Será necessário indicar, então, na seqüência de raciocínios que conduzem à lei da distribuição de energia de Wien, o argumento a ser modificado; este argumento deverá ser então abandonado e substituído de forma apropriada.

Mostrei, em minha última exposição sobre o assunto⁴, que as bases físicas da teoria da radiação eletromagnética, e inclusive a hipótese da “radiação natural”⁵, resistem às críticas mais severas. Como, de acordo com meu conhecimento, os cálculos não apresentam erros, fica estabelecido que a lei da distribuição de energia no espectro normal se torna inteiramente determinada quando se pode calcular a entropia S de um ressonador radiante, oscilando de maneira monocromática, em função de sua energia de oscilação U . Obtém-se, então, a partir da relação $dS/dU = 1/\theta$, a dependência da energia U em função da temperatura θ . Como, por outro lado, uma relação simples⁶ liga a energia U e a densidade de radiação à freqüência de oscilação correspondente, ocorre o mesmo com a dependência da densidade de radiação em função da tem-

peratura. A distribuição de energia normal é, então, aquela para a qual as diferentes densidades de radiação, correspondendo às diferentes freqüências de oscilação, possuem a mesma temperatura.

Assim todo o problema se resume a encontrar S em função de U , e o essencial da análise que se segue é consagrado à solução dessa questão. Em meu primeiro estudo desse assunto, tinha, sem outra justificativa, colocado S como sendo, por definição, uma função simples de U , e havia me contentado, em seguida, em provar que esta forma da entropia satisfazia todas as exigências impostas pela termodinâmica. Pensava então que ela era a única expressão possível, e, portanto, que a lei de Wien, que se seguia diretamente dela, possuía necessariamente uma validade universal.

Um exame ulterior mais aprofundado⁷ mostrou-me que devia haver outras expressões satisfazendo às exigências, e que uma condição suplementar é necessária para se calcular S sem ambigüidade. Acreditava ter encontrado esta condição afirmando – o que, à época, me parecia plausível e evidente – a escolha seguinte: na presença de perturbações irreversíveis, pequenas e constantes, um sistema composto de N ressonadores idênticos, colocados em um mesmo campo estacionário de radiação, e encontrando-se nas vizinhanças do equilíbrio térmico, verá aumentar sua entropia total $S_N = NS$ em função apenas de sua energia total $U_N = NU$ e de suas variações, sem que intervenha aí a energia U dos ressonadores individuais. Esta afirmação conduz necessariamente à lei de distribuição de energia de Wien. Mas, como essa não é verificada experimentalmente, somos levados a concluir que este princípio não pode ser correto em sua inteireza, e que a teoria deve ser modificada.⁸

Deve-se, portanto, introduzir uma outra condição para permitir o cálculo de S e, para isso, deve-se ana-

* Artigo publicado no *Annalen der Physik* **4**, 553 - 563 (1901), em que a idéia de quantização de energia é aprimorada e cálculos mais elaborados são apresentados em relação à sua comunicação de 14 de dezembro de 1900 numa sessão da Academia Alemã de Física, publicada em *Verhandlungen den Deutshen Physicalishen Gessellschaft* Bd. **2**, 237-245 (1900). Tradução de Ildeu de Castro Moreira.

¹ O. Lummer e E. Pringsheim, *Verh. Deutsch. Phys. Ges.* **2**, 163 (1900)

² H. Rubens e F. Kurlbaum, *Stizungber. d. k. Wissensch.* (Berlim), sessão de 25 de outubro, p. 929 (1900).

³ H. Beckmann, *Tese*, Tübingen, 1898. Ver também H. Rubens, *Wied. Ann.* **69**, 582 (1899).

⁴ M. Planck, *Ann. d. Physik* **1**, 719 (1900)

⁵ Radiação do corpo negro, N.T.

⁶ Ver também a Eq. (8) abaixo.

⁷ M. Planck, *op. cit.* p. 730 e seguintes.

⁸ Compare-se isto com as críticas já provocadas por esta afirmação: ver W. Wien [*Rapport au Congrès de Paris* **2**, p. 40, 1900] e O. Lummer [id. **2**, p. 92, 1900].

lisar mais profundamente o significado do conceito de entropia. Uma indicação sobre o caminho a seguir nos é fornecida ao se examinar a insustentabilidade das suposições anteriores. No que vem a seguir, exploramos uma via que conduz a uma expressão simples para a entropia e conseqüentemente a uma nova fórmula para a radiação, que parece não estar em contradição com vários dos resultados experimentais hoje observados.

II Cálculo da Entropia de um Ressonador em Função da Energia

1. A entropia depende da desordem, e esta desordem, de acordo com a teoria da radiação eletromagnética para oscilações monocromáticas de um ressonador, quando ele se encontra em um campo de radiação permanentemente estacionário, depende das irregularidades pelas quais ele varia constantemente em amplitude e fase — desde que consideremos intervalos de tempo grandes em relação à duração de uma oscilação, mas pequenos em relação à duração de uma medida. Se amplitude e fase fossem ambas absolutamente constantes, as oscilações se tornariam perfeitamente homogêneas, a entropia não poderia existir e a energia de oscilação deveria poder se transformar livre e completamente em trabalho.

A energia constante U de um ressonador individual oscilando de maneira estacionária deve ser considerada como um valor médio no tempo ou, o que dá no mesmo, como o valor médio das energias de um grande número N de osciladores idênticos, dentro do mesmo campo estacionário de radiação, suficientemente afastados uns dos outros para não se influenciarem mutuamente. É nesse sentido que nos referiremos à energia média U de um único ressonador. Então, à energia total

$$U_N = NU \tag{1}$$

de um tal sistema, formado por N ressonadores, corresponde uma certa entropia total

$$S_N = NS \tag{2}$$

do mesmo sistema, em que S representa a entropia média de um ressonador particular. Esta entropia S_N depende da desordem com a qual a energia total U_N se reparte entre os diferentes ressonadores individuais.

2. Consideremos agora que a entropia S_N do sistema é, a menos de uma constante aditiva arbitrária, proporcional ao logaritmo da probabilidade W , sendo que os

N ressonadores têm todos em conjunto a energia total U_N :

$$S = k(\log W) + \text{const.} \tag{3}$$

No fundo, esta relação se torna, me parece, uma definição da probabilidade W , porque, nas hipóteses sobre as quais se baseia a teoria da radiação eletromagnética, nenhuma indicação nos permite dar a esta probabilidade um sentido ou outro. Convém utilizar esta definição por sua simplicidade, e também pela sua conexão íntima com um teorema da teoria cinética dos gases⁹.

3. Importa agora encontrar a probabilidade W , de modo que os N ressonadores possuam em conjunto a energia total U_N . Para isto, será necessário que U_N não seja uma quantidade contínua, infinitamente divisível, mas antes uma grandeza discreta, composta de um número inteiro de partes finitas iguais. Denominemos ε a tal parte elementar de energia; teremos, portanto:

$$U_N = P\varepsilon, \tag{4}$$

onde P representa um número inteiro, em geral grande. Deixaremos, no momento, indeterminado o valor de ε .

É evidente que agora a distribuição dos P elementos de energia entre os N ressonadores só pode ocorrer segundo um número finito e determinado de maneiras. Chamaremos cada uma destas repartições de um “complexo” [*complexion*], segundo o termo utilizado por Boltzmann para uma noção semelhante. Se designarmos os ressonadores pelos números 1, 2, 3, ..., N , se os escrevermos uns em seguida aos outros, e se, debaixo de cada ressonador, colocarmos o número de elementos de energia que lhes são atribuídos quando de uma repartição arbitrária, obtemos para cada complexo um padrão da seguinte forma:

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
7	38	11	0	9	2	20	4	4	5

Fizemos a suposição aqui de que $N = 10$, $P = 100$. O número R de todos os complexos possíveis é visivelmente igual ao número de todos os arranjos possíveis de números que se pode obter para a linha inferior, quando N e P forem fixos. Para sermos precisos, notemos que dois complexos devem ser considerados como distintos se apresentarem os mesmos números, mas dispostos em ordem diferente. A análise combinatória nos diz que o número de complexos possíveis é:

$$R = \frac{N(N+1)(N+2)\dots(N+P-1)}{1.2.3\dots P} = \frac{(N+P-1)!}{(N-1)!P!}.$$

⁹L. Boltzmann, *Sitzungber. d. k. Wissensch. zu Wien* (Anais das sessões da Academia Imperial de Ciências de Viena), (II) 76, 428 (1877).

De acordo com a fórmula de Stirling temos, em primeira aproximação

$$N! = N^N,$$

e, conseqüentemente, dentro dessa aproximação

$$R = \frac{(N+P)^{N+P}}{N^N P^P}$$

4. A hipótese sobre a qual queremos basear os cálculos a seguir pode ser assim enunciada: a probabilidade W para que os ressonadores possuam em conjunto a energia de oscilação U_N deve ser proporcional ao número R de todos os complexos possíveis formados pela repartição da energia U_N entre os N ressonadores. Em outros termos, um complexo qualquer é tão provável

quanto qualquer outro. Se essa hipótese é verdadeiramente realizada na natureza, em última análise só a experiência pode decidir. Se, de fato, a experiência decidir a seu favor, a validade desta hipótese deverá conduzir a novas conclusões no domínio específico das oscilações dos ressonadores, notadamente sobre o caráter “indiferenciado das células do espaço de fases de grandeza inicialmente comparáveis” que aparece aqui, para retomar os termos de J. v. Kries.¹⁰ Prosseguir, contudo, dentro desta via de reflexão, parece prematuro no estado atual da questão.

5. De acordo com a hipótese introduzida em conexão com a Eq. (3), a entropia do sistema de ressonadores sob consideração, depois da determinação adequada da constante aditiva, é:

$$S_N = k \log R = k \{ (N+P) \log(N+P) - N \log N - P \log P \}, \quad (5)$$

e, considerando (4) e (1):

$$S_N = kN \left\{ \left(1 + \frac{U}{\varepsilon}\right) \log\left(1 + \frac{U}{\varepsilon}\right) - \frac{U}{\varepsilon} \log\left(\frac{U}{\varepsilon}\right) \right\}.$$

Então, de acordo com a Eq. (2), a entropia S de um ressonador como função da sua energia U será dada por:

$$S = k \left\{ \left(1 + \frac{U}{\varepsilon}\right) \log\left(1 + \frac{U}{\varepsilon}\right) - \frac{U}{\varepsilon} \log\left(\frac{U}{\varepsilon}\right) \right\}. \quad (6)$$

III Introdução à Lei de Deslocamento de Wien

6. Em seguida ao teorema de Kirchoff da proporcionalidade do poder emissivo e absorptivo, a chamada lei do deslocamento, descoberta e batizada por W. Wien, que inclui como um caso especial a lei de Stefan-Boltzmann da dependência da radiação total com a temperatura, fornece a contribuição mais valiosa aos fundamentos firmemente estabelecidos da teoria da radiação térmica. Na forma dada por M. Thiesen¹¹, ela é assim expressa:

$$Ed\lambda = \theta^5 \psi(\lambda\theta) d\lambda,$$

em que λ é o comprimento de onda, $Ed\lambda$ representa a densidade volumétrica da radiação do “corpo negro”¹² dentro da região espectral λ e $\lambda + d\lambda$, θ representa a temperatura, e $\psi(x)$ é uma certa função do argumento x apenas.

7. Desejamos agora examinar o que a lei de deslocamento de Wien afirma sobre a dependência da entropia

S de nosso ressonador em relação à sua energia U e seu período característico, particularmente no caso geral em que o ressonador esteja situado em um meio diatérmico arbitrário. Com este objetivo, generalizamos em seguida a forma da lei de Thiesen para a radiação em um meio diatérmico arbitrário com a velocidade da luz c . Desde que não temos que considerar a radiação total, mas somente a radiação monocromática, será necessário introduzir a frequência ν , em vez do comprimento de onda λ , para comparar diferentes meios diatérmicos.

Vamos designar, então, por $u d\nu$ a densidade volumétrica de energia da radiação correspondente às frequências ν e $\nu + d\nu$, com as substituições: $u d\nu$ por $Ed\lambda$, c/ν por λ e $cd\nu/\nu^2$ por $d\lambda$. Chegamos então a

$$u = \theta^5 \left(\frac{c}{\nu}\right)^2 \psi\left(\frac{c\theta}{\nu}\right).$$

Ora, a lei bem conhecida de Kirchoff-Clausius nos diz que a energia emitida por unidade de tempo por uma superfície negra em um meio diatérmico é, para

¹⁰ Joh. v. Kries, *Die principien der Wahrscheinlichkeitsrechnung* (Os princípios do cálculo das probabilidades) p. 36, Freiburg, (1886).

¹¹ M. Thiessen, *Verh. Deutsch. Phys. Ges.* 2, 67 (1900).

¹² Poder-se-ia falar, de maneira mais apropriada, de radiação “branca”, generalizando convenientemente o que se chama habitualmente de luz perfeitamente branca.

uma temperatura θ e um número de ondas ν dado, inversamente proporcional ao quadrado c^2 da velocidade de propagação da luz. A densidade espacial de energia é portanto inversamente proporcional a c^3 e obtemos

$$u = \left(\frac{\theta^5}{\nu^2 c^3} \right) f \left(\frac{\theta}{\nu} \right)$$

em que as constantes da função f são independentes de c .

Em lugar disso, podemos escrever, se f sempre designar, no que se segue, uma nova função de um só argumento:

$$u = \left(\frac{\nu^3}{c^3} \right) f \left(\frac{\theta}{\nu} \right), \tag{7}$$

na qual reencontramos o resultado bem conhecido que a energia radiante $u\lambda^3$, contida em um cubo de um comprimento de ondas a uma dada temperatura e frequência, é a mesma para todos os meios diatérmicos.

8. Para passar agora da densidade espacial de radiação u para a energia U de um ressonador estacionário síncrono com o campo de radiações onde se encontra, com o número de onda ν , utilizaremos a fórmula (34) de minha exposição¹³ sobre os processos radiantes irreversíveis:

$$\mathfrak{R} = \frac{\nu^2}{c^2} U$$

(\mathfrak{R} é a intensidade de uma radiação monocromática, polarizada linearmente); o que, junto com a equação bem conhecida

$$u = \frac{8\pi}{c} \mathfrak{R}$$

$$\varepsilon = h\nu.$$

Assim

$$S = k \left\{ \left(1 + \frac{U}{h\nu} \right) \log \left(1 + \frac{U}{h\nu} \right) - \frac{U}{h\nu} \log \left(\frac{U}{h\nu} \right) \right\}$$

em que h e k são constantes universais.

Substituindo em (9), obtém-se:

$$\frac{1}{\theta} = \frac{k}{h\nu} \log \left(1 + \frac{h\nu}{U} \right),$$

$$U = \frac{h\nu}{e^{h\nu/k\theta} - 1}, \tag{11}$$

e, a partir de (8), obtemos a lei de distribuição de ener-

dá a relação:

$$u = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} U. \tag{8}$$

Daí e de (7), resulta:

$$U = \nu f \left(\frac{\theta}{\nu} \right),$$

em que c não aparece mais explicitamente. Em lugar disto podemos escrever também

$$\theta = \nu f \left(\frac{U}{\nu} \right).$$

9. Vamos introduzir finalmente a entropia S do ressonador, colocando

$$\frac{1}{\theta} = \frac{dS}{dU}. \tag{9}$$

Resulta que:

$$\frac{dS}{dU} = \frac{1}{\nu} f \left(\frac{U}{\nu} \right)$$

e integrando:

$$S = f \left(\frac{U}{\nu} \right), \tag{10}$$

ou seja, a entropia de um ressonador oscilando em um meio diatérmico depende apenas da variável U/ν , e não contém nada além do que constantes universais. Essa é, a meu conhecimento, a forma mais simples da lei do deslocamento de Wien.

10. Se aplicamos a lei do deslocamento de Wien, sob a última forma, à expressão (6) da entropia S , nos damos conta que o elemento de energia ε deve ser proporcional ao número de oscilações ν , e que portanto

gia procurada

$$u = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \left[\frac{1}{e^{h\nu/k\theta} - 1} \right]. \tag{12}$$

Ou ainda, se substituirmos o número de ondas ν pelo comprimento de onda λ e, com a ajuda da relação indicada no item 7, temos:

$$E = \frac{8\pi ch}{\lambda^5} \left[\frac{1}{e^{hc/k\lambda\theta} - 1} \right].$$

¹³M. Planck, *Ann. Phys.* 1, 99 (1900).

Quanto às expressões para a intensidade e para a entropia de uma radiação se propagando em um meio diatérmico, e à lei do aumento da entropia total, em processos de radiação não estacionários, eu os desenvolverei em outro artigo.

IV Valores Numéricos

11. Os valores das duas constantes naturais h e k podem ser determinados de maneira bastante precisa com a ajuda das medidas disponíveis. F. Kurlbaum¹⁴ encontrou que, se designamos S_t como a energia total radiada no ar por 1 cm² de um corpo negro, levado a uma temperatura de t graus centígrados, durante um segundo

$$S_{100} - S_0 = 0,0731 \text{ Watt/cm}^2 = 7,31 \times 10^5 \text{ erg/cm}^2\text{s}.$$

Daí se obtém a densidade espacial da energia total da radiação no ar à temperatura absoluta:

$$\frac{4 \times 7,31 \times 10^5}{3 \times 10^{10}} \times (373^4 - 273^4) = 7,061 \times 10^{-15} \text{ erg/cm}^3 \text{ grau}^4.$$

Por outro lado, segundo (12), a densidade espacial da energia total radiada é, para $\theta = 1$:

$$\begin{aligned} u &= \int_0^\infty u d\nu = \frac{8\pi h}{c^3} \int_0^\infty \frac{\nu^3 d\nu}{e^{h\nu/k} - 1} \\ &= \frac{8\pi h}{c^3} \int_0^\infty \nu^3 \left[e^{-h\nu/k} + e^{-2h\nu/k} + e^{-3h\nu/k} + \dots \right] d\nu \end{aligned}$$

e, por integrações sucessivas:

$$u = \left(\frac{8\pi h}{c^3} \right) 6 \left(\frac{h}{k} \right)^4 \left(1 + \frac{1}{2^4} + \frac{1}{3^4} + \frac{1}{4^4} \right) = \left(\frac{48\pi k^4}{c^3 h^3} \right) 1,0823.$$

Se colocarmos isto igual a $7,061 \times 10^{-15}$, obtemos, com $c = 3 \cdot 10^{10}$:

$$\frac{k^4}{h^3} = 1,1682 \times 10^{15}. \quad (13)$$

12. O. Lummer e E. Pringsheim¹⁵ determinaram que o produto $\lambda_m \theta$, em que λ_m é o comprimento de onda do máximo da distribuição em E no ar e à temperatura θ , vale 2940 μ .grau. Ou ainda, em unidades absolutas:

$$\lambda_m \theta = 0,294 \text{ cm.grau}.$$

Por outro lado, de (13), quando iguala-se a zero a derivada de E em relação a λ , em que $\lambda = \lambda_m$, tem-se:

$$\left(1 - \frac{ch}{5k\lambda_m\theta} \right) \exp \left(\frac{ch}{k\lambda_m\theta} \right) = 1$$

e esta equação transcendental fornece:

$$\lambda_m \theta = \frac{ch}{4,961k}.$$

Segue-se que:

$$\frac{h}{k} = \frac{4,9651 \times 0,294}{3 \times 10^{10}} = 4,866 \times 10^{-11}.$$

Daí e de (14) encontram-se os valores das constantes naturais:

$$h = 6,55 \times 10^{-27} \text{ erg.s},$$

$$k = 1,346 \times 10^{-16} \text{ erg/grau}.$$

Estes são os mesmos valores indicados em minha comunicação anterior.

¹⁴F. Kurlbaum, *Wied. Ann.* **65**, 759 (1898).

¹⁵O. Lummer e E. Pringsheim, *Verh. Deutsch. Phys. Ges.* **2**, 176 (1900).